

schwefelsäure nur unter Gasentwickelung und blau-grüner Färbung auf.

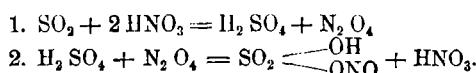
Folgender Versuch ist von Interesse: Setzt man zu der grünlich-gelben Auflösung von Nitrosylschwefelsäure in Salpetersäure vom spec. Gewicht 1,4 concentrirte Schwefelsäure hinzu, so verschwindet zunächst die grüne Farbe, und es bleibt eine stark gelbroth gefärbte Lösung; auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure verschwindet diese Färbung nach und nach. Diese Erscheinung erklärt sich folgendermaassen: die ersten Anteile der hinzugefügten conc. Schwefelsäure werden zur Bindung des in der Salpetersäure vorhandenen Wassers verbraucht; die Wirkung des Wassers verschwindet, und es tritt die rein gelbe Färbung der Unteralpetersäure auf; auf weiteren Zusatz von Schwefelsäure wird die Unteralpetersäure in Nitrosylschwefelsäure umgewandelt.

Durch die gewonnenen Erfahrungen werden manche bekannte Erscheinungen erklärt:

a) in rauchender Salpetersäure ist nur  $\text{N}_2\text{O}_4$  vorhanden, eine Thatsache, die Marchlewski<sup>1)</sup> auf einem anderen Wege festzustellen gesucht hat.

b) die Beobachtung Lunge's, dass conc. Salpetersäure mit Arsentrioxyd fast ausschliesslich  $\text{N}_2\text{O}_4$  entwickelt, während bei verdünnten Säuren viel oder sogar ausschliesslich  $\text{N}_2\text{O}_3$  gebildet wird, lässt sich sehr gut durch die Oxydation der zunächst entstehenden salpetrigen Säure durch die conc. Salpetersäure erklären.

c) die Wirkung der schwefligen Säure auf conc. Salpetersäure verläuft in zwei Stadien:



Im Anfang besteht hauptsächlich die erste Reaction, und die Flüssigkeit färbt sich wegen der gebildeten Unteralpetersäure stark gelb-roth; je mehr aber die Reaction fortschreitet, um so reicher wird die Flüssigkeit an Schwefelsäure und ärmer an Salpetersäure, und um so mehr kommt die Reaction (2) zur Geltung. Die Reactionen (1) und (2) vereinigen in sich die Thatsache, dass man durch Einleiten von schwefliger Säure in Salpetersäure Nitrosylschwefelsäure darstellen kann, mit der Peligot'schen Beobachtung, nach welcher bei diesem Process Unteralpetersäure entsteht.

<sup>1)</sup> Marchlewski, Studien über die verschiedenen gefärbten Salpetersäuren, Zeitschr. für anorg. Chemie. No. 1, 368.

### Endschlüsse.

1. Die Reaction zwischen Schwefelsäure und Unteralpetersäure ist eine umkehrbare, indem auch die entstehende Salpetersäure auf Nitrosylschwefelsäure unter Bildung von Schwefelsäure und Unteralpetersäure einwirkt; infolge dessen stellt sich in Mischungen von Unteralpetersäure und Schwefelsäure ein Gleichgewichtszustand her, wobei alle 4 Körper, Schwefelsäure, Unteralpetersäure, Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure, nebeneinander vorhanden sind.

2. Bei der conc. Schwefelsäure ( $66^{\circ}$  Bé.) ist die Umwandlung der Unteralpetersäure in Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure die Hauptreaction; die entgegengesetzte Reaction kommt erst dann zur Geltung, wenn die Menge der Schwefelsäure sehr gering ist im Vergleich mit der der Salpetersäure.

3. Die Affinität der Schwefelsäure zur Unteralpetersäure nimmt mit wachsendem Wassergehalt sehr rasch ab, sodass bei Schwefelsäure vom spec. Gewicht 1,65 die Einwirkung der Salpetersäure auf die Nitrosylschwefelsäure auf den ersten Plan tritt; von der hinzugefügten Unteralpetersäure bleibt daher ein grosser Theil frei, obwohl die Menge der Salpetersäure, die sich ja erst bei der Reaction bildet, gering ist.

4. In der Praxis der Schwefelsäurefabrikation überwiegt die Menge der Schwefelsäure die der Salpetersäure so weit, dass sämmtliche Unteralpetersäure so gut wie quantitativ im Zustande von Nitrosylschwefelsäure und Salpetersäure vorhanden ist; die in den früheren Arbeiten von Lunge aufgestellten Schlüsse behalten daher, was ihre Anwendung auf die Praxis der Schwefelsäurefabrikation betrifft, ihre volle Geltung.

5. Genau dasselbe gilt von der von Lunge und seitdem von vielen Anderen ausgeübten analytischen Bestimmung der nitrosen Gase durch Absorbtion in conc. Schwefelsäure, weil auch in diesem Falle die Menge der Schwefelsäure stets eine stark überwiegende ist.

### Zur Atomgewichtseinheit für praktisch-analytische Rechnungen.

Exacte und übereinstimmende physikalische und chemische Messungen haben uns in den letzten Jahren volle Sicherheit über den wahren Werth einiger wichtiger Grundconstanten gebracht. Für die Technik ist dies mit um so grösserer Freude zu begrüssen, als sich die neuen Ergebnisse für

praktisch-analytische Zwecke in überaus einfacher Form darstellen lassen. Während man früher annahm, dass 1 l Wasserstoffgas unter Normalbedingungen 0,0896 g wiege, wissen wir jetzt, dass dieses Gewicht gerade 0,0900 g beträgt; wir wissen ferner, dass das Äquivalent des Silbers 107, dasjenige des Jods 126 ist, während man früher für diese Zahlen bekanntlich Werthe einsetzte, welche um eine Einheit grösser waren.

Die Einfachheit der neuen runden Zahl 0,09 gewährt, wie ich in den letzten Jahren beim Unterricht häufig zu beobachten Gelegenheit hatte, für zahlreiche analytische Rechnungen eine erhebliche Erleichterung. Hat man doch die auf  $H = 1$  bezogenen Atomgewichte  $Ag = 107$  oder  $J = 126$  u.s.w. nur mit dieser einfachen Zahl 0,09 zu multiplizieren, um die Gewichtsmengen zu erfahren, welche 1 l Wasserstoffgas entsprechen und welche z. B. aus einer Silberlösung oder einer Jodkaliumlösung durch den elektrischen Strom in Freiheit gesetzt werden, während das in denselben Stromkreis eingeschaltete Voltameter gerade 1 l Wasserstoffgas entwickelt. Da die Zahl 0,09 sich dem Gedächtniss sofort einprägt, gestalten sich nun auch alle jene Rechnungen, welche die Beziehung des Gewichtes zum Gasvolumen, des Gewichtes zum Gasdruck und zum osmotischen Druck betreffen, zu den denkbar einfachsten, und schon der Anfänger gewöhnt sich leicht daran, sie im Kopfe auszuführen. Sobald man aber die Wasserstoffeinheit verlässt, trüben sich diese so einfachen Beziehungen wieder in sehr unerfreulicher Weise. Es ist, als ob man dem Schüler z. B. bei gasvolumetrischen Arbeiten statt des hunderttheiligen Thermometers ein Thermometer nach Fahrenheit in die Hand gegeben hätte.

Fischer<sup>1)</sup> hat in dieser Zeitschrift bereits auf die praktische Wichtigkeit der Wasserstoffeinheit hingewiesen und ich muss seinen Ausführungen auf Grund meiner Erfahrungen beim Unterricht vollkommen beipflichten. Es erscheint mir aber nicht überflüssig, auf die grosse Einfachheit und Ab rundungsfähigkeit der auf die Dalton'sche Einheit ( $H = 1$ ,  $O = 15,88$ ) bezogenen Atomgewichte, welche ich seit einer Reihe von Jahren ausschliesslich benutze, an dieser Stelle noch besonders hinzuweisen. Denn in einem soeben erschienenen, übrigens mit vergleichenden Tabellen ausgestatteten Referate hat W. Fresenius<sup>2)</sup> es unterlassen, die dem neuesten Stande der Wissenschaft ent-

sprechenden, auf  $H = 1$  bezogenen Atomgewichtszahlen den auf  $O = 16$  berechneten gegenüberzustellen, was für eine unparteiische Würdigung der Sachlage doch wohl erforderlich gewesen wäre. Wenn W. Fresenius nun als Grund seiner Stellungnahme gegen die Wasserstoffeinheit sagt, dass seines Wissens noch Niemand versucht habe, alle Atomgewichte auf  $O = 15,88$  umzurechnen, so hat er übersehen, dass der von ihm sonst mehrfach citirte amerikanische Forscher F. W. Clarke<sup>3)</sup> die Ergebnisse der neueren Atomgewichtsforschung bereits im Jahre 1896 in dieser Form publicirt hat, dass diese Tafeln in eine Reihe deutscher Fachzeitschriften übergegangen und in unsere neuen Lehrbücher, auch in dasjenige von Remsen und Seubert<sup>4)</sup>, aufgenommen sind. Änderungen von irgend welchem Belang sind dabei im Laufe der letzten Jahre nicht notwendig geworden. Selbst ein Vergleich mit der von Noyes<sup>5)</sup> schon im Jahre 1891 aufgestellten, damals noch für unsicher gehaltenen Tafel ( $O = 15,89$ ) zeigt eine fast vollständige Übereinstimmung. Das System der corrigirten Atomgewichte kann also bereits auf eine 8jährige Bewährung zurückblicken.

Sehr überraschend ist ferner die Angabe von W. Fresenius, Jean-Servais Stas sei für Beibehaltung der Zahl  $O = 16$  eingetreten. Stas war, wie das Studium seiner Werke lehrt, stets ein entschiedener Anhänger der Wasserstoffeinheit. Nachdem er bewiesen hatte, dass auch unter der sehr unwahrscheinlichen Annahme  $O = 16$  (*L'oxygène étant pris par hypothèse = 16,000*) sich für Silber, Stickstoff, die Halogene und die Alkalimetalle lauter nicht ganzzahlige Werthe berechnen, hat er sofort die logische Consequenz für das Sauerstoffatomgewicht gezogen und seine Ergebnisse dementsprechend corrigirt<sup>6)</sup>, obwohl infolge des damals noch nicht mit der nötigen Genauigkeit bekannten Sauerstoffatomgewichts namentlich für Silber und für Jod sich weniger einfache Zahlen ergaben ( $Ag = 107\frac{2}{3}$  und  $J = 126\frac{1}{2}$ ) als jetzt auf Grund des sicher ermittelten

<sup>3)</sup> Am. Chem. Soc. Journ. 1896, XVIII, 1; Recalculation of Atomic Weights (New Edition 1897). Smithsonian Institution; Miscellaneous Collections, Bd. 38, Artikel V. — Vgl. F. W. Clarke, Am. Chem. Soc. Journ. 1899, 213.

<sup>4)</sup> Anorganische Chemie (Tübingen 1899) S. 18.

<sup>5)</sup> Berichte 1891, XXIV, 240.

<sup>6)</sup> „J'ai dit expressément que toutes ces valeurs sont déterminées en fonction de l'oxygène pris hypothétiquement égal à 16. Si on les rapporte à l'hydrogène pris pour unité, on doit nécessairement les corriger, du fait de la différence qui existe entre le poids atomique de l'oxygène déduit de l'expérience et le poids atomique admis par hypothèse.“ (Oeuvres complètes I, 442.)

<sup>1)</sup> Diese Zeitschrift 1899, 59.

<sup>2)</sup> Diese Zeitschrift 1899, 361.

Atomgewichts  $O = 15,88$  ( $Ag = 107$ ,  $J = 126$ ). Doch ich will heute nicht näher auf die historische Seite der Atomgewichtsfrage eingehen, die ich zum Gegenstande einer besonderen Studie gemacht habe<sup>7)</sup>. Für die Praxis ist es ja bis zu einem gewissen Grade gleichgültig, ob eine sachlich und historisch berechtigte oder eine rein empirische Einheit den Verhältniszahlen zu Grunde gelegt wird. So lange man diese Zahlen nicht abkürzt, bleibt das Ergebniss der analytischen Rechnung genau dasselbe. Will man daher das bisherige System verlassen, welches gerade durch die neuesten Forschungsergebnisse eine so wesentliche Vereinfachung erfährt, so müssen den Nachtheilen und Unbequemlichkeiten, welche man damit auf sich lädt, entsprechend schwerwiegende praktische Vortheile gegenüberstehen. Als ein solcher Vortheil des Systems  $O = 16$  ist vielfach angeführt worden, dass die Werthe  $C = 11,9$  und  $N = 13,9$  durch die runden Zahlen 12 und 14 ersetzt werden können; die sehr unbequeme Zahl  $H = 1,0075$  hebt aber diesen Vortheil wieder völlig auf. Die für das laufende Jahr von der Commission der deutschen chemischen Gesellschaft vorbehaltlich späterer Änderungen vorgeschlagene Tafel weist nun Kürzungen auf, welche zum Theil ziemlich weit gehen, und es ist schon wiederholt darauf hingewiesen worden, dass solche Abrundungen für genauere Analysen auch ihre Bedenken haben<sup>8)</sup>. Für das Methan z. B. berechnet sich nach der Prout'schen Hypothese ein Wasserstoffgehalt von 25,0 Proc., nach der neuen Commissionstabelle von 25,2 Proc., während der wahre Werth sicher 25,1 Proc. ist. Hier lässt sich also ein praktischer Vortheil der auch in pädagogischer Hinsicht bedenklichen Neuerung gegenüber den alten stark abgerundeten Zahlen garnicht erblicken, und man wird in der organischen Technik wohl immer das Bestreben haben, zu dem rechnerisch so unvergleichlich einfachen Werthe  $H = 1$  zurückzukehren, schon um die Benutzung umständlicher Tabellen für die Vielfachen des Wasserstoffatomgewichts<sup>9)</sup> zu vermeiden. Ob man dann praktisch  $O = 16$  oder genauer  $O = 15,9$  setzt, bleibt sich ziemlich gleich, weil Sauerstoff nicht direct gewogen, sondern aus der Differenz bestimmt wird. Unerlässlich bleibt es aber

<sup>7)</sup> Referat, erstattet im Bezirksverein Sachsen-Anhalt des Vereins deutscher Chemiker in der Sitzung vom 19. März 1899.

<sup>8)</sup> Lothar Meyer und Seubert, Berichte 1885, XVIII, 1096; E. und H. Erdmann, Liebig's Annalen 1897, CCLXXXIV, 388, Anmerkung.

<sup>9)</sup> Vgl. Kreusler, Atomgewichtstafeln (Bonn 1899) Seite 4.

jedenfalls für die in der Technik häufig zur Wägung kommenden Elemente Silber und Jod, welche die Grundlage so vieler maassanalytischer und gewichtsanalytischer Bestimmungen bilden,  $Ag = 107$  und  $J = 126$  zu setzen. Nur so wird sich der Praktiker in Übereinstimmung mit dem Theoretiker befinden, welcher, wie K. Seubert<sup>10)</sup> sehr richtig ausführt, bei genauen Bestimmungen auf die historisch begründete Wasserstoffeinheit zurückgreifen muss; so auch mit dem Lehrer, der die Beziehungen der leicht wägbaren und als Grundlage der Atomgewichtsbestimmungen dienenden Elemente zum Wasserstoff stets an der Hand solcher einfachen runden Zahlen wird erläutern müssen.

Zunächst bleibt abzuwarten, welche Beurtheilung<sup>11)</sup> und welche Verbesserungen die Commissionstabelle im Laufe der nächsten Jahre erfahren wird. Für eine dauernde internationale Vereinbarung dürfte es ganz besonders unerlässlich sein, eine möglichst einfache Grundlage zu gewinnen und noch einige Jahre praktisches Material zu sammeln. Sollte man vorschnell zu solchen Vereinbarungen schreiten, so könnte der Erfolg nicht besser sein als derjenige der mit so viel Aufwand von Scharfsinn und Mühe gefassten Genfer Beschlüsse über die Nomenklatur der organischen Verbindungen, welche die Verschiedenartigkeit der Bezeichnungen noch vermehrt, den gehegten Erwartungen aber nur zum geringen Theile entsprochen haben<sup>12)</sup>.

H. Erdmann.

### Zur Bestimmung chemischer Constanten in Harzen.

Wenn ich kürzlich meine letzte Abhandlung über Colophonium „als Schlusswort“ bezeichnete, so bezog ich dies auf die Sache selbst; wenn ich darum heute trotz meines Schlusswortes nochmals kurz das Wort ergreife, so geschieht es, um auf die wirklich einzig dastehende Tonart des Herrn Heupel zu antworten und seine Ausführungen, die sich so gütig mit meiner Person beschäftigen, näher zu kennzeichnen und in die ihnen gebührenden Grenzen zurückzuweisen. Wie merkwürdig und ungerecht klingt es doch, wenn Herr Heupel meine Arbeiten erst negirt und jetzt

<sup>10)</sup> Diese Zeitschrift 1899, 59.

<sup>11)</sup> Während des Druckes geht mir durch die Güte von Herrn F. W. Clarke der 6. Jahresbericht des amerikanischen Atomgewichts-Comités zu (Am. Chem. Soc. Journ. 1899, 200), in welchem auf Grund genauer Literaturangaben die Zahlen der Commission der deutschen chemischen Gesellschaft bereits einer kritischen Besprechung unterzogen werden.

<sup>12)</sup> Vgl. Jacobson und Stelzner, Berichte d. d. chem. Gesell. 1898, XXXI, 3368.