

Kriegs, einen bedeutenden Aufschwung genommen. Ich lasse hier die Zahlen folgen, die ich den Jahresberichten der Metallgesellschaft Frankfurt a. M. entnommen habe:

Weltproduktion. (Tausend metr. Tonnen.)

	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922
Europa:	39,9	35,9	28,3	43,5	53,5	62,9	59,4	58,9	42,5	52,0
Nord-Amerika:	28,4	47,6	53,4	71,6	102,5	117,0	96,6	99,3	48,0	60,0
Zusammen	68,3	83,5	81,7	115,1	156,0	179,9	156,0	158,2	90,5	112,0

Weltverbrauch. (Tausend metr. Tonnen.)

	1913	1914	1915	1916	1917	1918	1919	1920	1921	1922
Europa:	33,7	47,2	33,8	57,7	85,1	107,1	69,6	62,7	30,0	45,0
Asien:	0,3	0,5	0,5	0,8	1,0	0,9	1,5	2,0	3,0	5,0
Amerika:	32,8	35,9	45,3	62,6	78,1	88,0	85,0	101,2	53,0	70,0
Zusammen	66,8	83,6	79,6	121,1	164,2	196,0	156,1	165,0	86,0	120,0

Deutschland wird also in Zukunft unter den Produktionsländern für Aluminium an zweiter Stelle stehen und nur von Amerika stark überflügelt sein. Obwohl Deutschland nicht über so billige Energiequellen wie Amerika, Norwegen, die Schweiz und andere aluminiumerzeugende Länder verfügt, so hoffen wir doch, durch Verbesserung des Herstellungsverfahrens, durch die Erzeugung der Ausgangsstoffe aus heimischen Rohmaterialien unsere neu ins Leben gerufene Aluminium-Industrie in Deutschland auch lebensfähig erhalten zu können. Das deutsche Aluminium hat sich wegen seiner guten Qualität schon einen guten Namen gemacht. Aluminium unter 99% wird kaum noch hergestellt. Dank seiner vorzüglichen Eigenschaften wird sich das Aluminium als solches und auch in Form seiner Legierungen, von denen ich hier nur das Duralumin und das Silumin erwähnen möchte, weitere Verwendungsgebiete schaffen. Das Aluminium ist das Metall der Zukunft.

[A. 114.]

## Pädagogisches über Atomgewichtsbestimmungen<sup>1)</sup>.

Von WILHELM BILTZ.

Institut für anorganische Chemie, Technische Hochschule Hannover.

Ob es anderen Lehrern auch so gegangen ist, weiß ich nicht: mir bereitete in meiner Vorlesung lange Zeit die Auseinandersetzung der Grundlagen der Atomgewichtsermittlung Verlegenheit, und ich habe die Empfindung, viele unserer Studenten haben auch in späteren Semestern weniger die Ableitung dieser Grundlagen unserer Wissenschaft eingesehen, als sich vielmehr durch den alltäglichen Gebrauch an ihre Richtigkeit gewöhnt. Die Angelegenheit ist, wie auch die Geschichte der Chemie zeigt, bekanntlich keineswegs einfach und ohne weiteres eindeutig. Sie so darzustellen, bemühen sich zwar manche Verfasser einleitender Lehrbücher. Aber es scheint, dem Lernenden würde nicht sehr gedient, wenn man den Eindruck zu erwecken sucht, verwickelte und der Einschränkung unterworfen Dinge seien einfach und unbegrenzt zutreffend; der Hörer wird, wenn er nicht eine sehr starke Portion Autoritätsgläuben mitbringt, dadurch leicht mißtrauisch. Unumwunden die Voraussetzungen, die Ergebnisse und auch die Annahmen und Unsicherheiten, mit denen eine Ableitung verbunden ist, darzustellen, ist die unbestrittene Aufgabe.

<sup>1)</sup> E. Fischer berichtet aus seiner Lehrzeit: „In der Form, wie sie mir dargestellt und wie ich sie auch aus einem kurzen Lehrbuche der Chemie kennengelernt hatte, erschien mir die Atomtheorie gegenüber den abgerundeten Lehren der Physik zu düftig und unsicher.“

Viele Autoren beschränken sich bei der Schilderung der Atomgewichtsbestimmungen auf mehr oder minder gehäufte Beispiele. Aber der Lernende soll auch die Allgemeingültigkeit oder die Grenzen der Gültigkeit der Fundamentalverfahren übersehen. Um all diesen Anforderungen gerecht zu werden, habe ich es bequem gefunden, die zu der vorliegenden Frage nötigen Grundgesetze nicht nur in Worte und Beispiele, sondern öfters auch in ein mathematisches Gewand zu kleiden, wie es im chemischen Anfängerunterricht kaum üblich war. Gewiß sind die Ansätze, um die es sich handelt, so einfach, daß man dabei die mathematische Ausdrucksweise auch entbehren kann; aber dem Anfänger sind die zahlreichen Begriffe, mit denen operiert wird, neu, und erfahrungsgemäß macht die einfachste Denkoperation mit ungewohnten Begriffen oft solche Schwierigkeiten, daß dabei jede Stütze begrüßt wird, und die Gleichung ist ja nichts anderes.

Einige Vorschläge solcher Art werden im nachfolgenden skizziert.

Gebraucht wird das Gesetz von der Erhaltung der Masse (m):  $\Sigma m = \text{konst.}$  (1). Zweitens das Gesetz von Avogadro, wonach die Molekülzahlen gasförmiger Stoffe ( $n_1$ ;  $n_1'$  usw.) den zugehörigen gleichbedingten Räumen ( $V_1$ ;  $V_1'$  usw.) direkt proportional sind:

$$\frac{n_1}{n_1'} = \frac{V_1}{V_1'} \quad (2)$$

Ferner das Volumengesetz der Gase und das Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen.

I. Das Volumengesetz der Gase soll für die Synthese einer gasförmigen Verbindung aus zwei gasförmigen Elementen nach folgender allgemeinen Umsetzungsgleichung ausgedrückt werden:

$$n_1' A_{z_1} + n_2' B_{z_2} = n_1 A_{z_1} B_{z_2}$$

Die Bedeutung der Buchstaben ist ohne weiteres aus den Formeln abzulesen. Es sind:

A und B die reagierenden Atome.

$n_1'$  und  $n_2'$  die Zahlen der reagierenden Moleküle

$n_1$  die Zahl der entstandenen Moleküle

$z_1'$  und  $z_2'$  die Zahl der Atome in den reagierenden Molekülen

$z_1$  und  $z_2$  die Zahl der Atome in den entstandenen Molekülen

Molekülzahlen

zahlen

Atomzahlen

Atomzahlen

Ferner sind:

$V_1'$  und  $V_2'$  die Volumina der reagierenden Stoffe.

$V_1$  und evtl.  $V_2$  die Volumina der entstandenen Stoffe.

Nach dem Gesetze von der Erhaltung der Masse (1) und dem Grundsatz der chemischen Unteilbarkeit der Atome sind dann die Zahlen der jeweils artgleichen Atome auf der linken und rechten Seite der Reaktionsgleichung dieselben:

$$n_1' \cdot z_1' = n_1 \cdot z_1 \text{ und } n_2' \cdot z_2' = n_1 \cdot z_2 \text{ oder} \\ n_1 \cdot z_1 + n_2 \cdot z_2 = n_1 \cdot z_1 + n_1 \cdot z_2$$

Ersetzt man hierin aus Gleichung (2), dem Gesetze von Avogadro, die  $n$ -Werte durch die  $V$ -Werte, so folgt:

$$V_1' \cdot z_1' + V_2' \cdot z_2' = V_1 \cdot z_1 + V_2 \cdot z_2$$

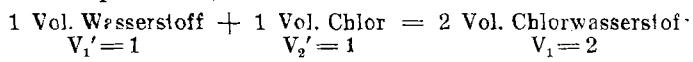
Daraus ergibt sich erstens die praktische Regel, daß man in einer Gasreaktionsgleichung die Molekülzahlen als Raumzahlen lesen kann. Das gilt allgemein; denn unsere Reaktionsgleichung kann durch beliebig viele Reaktionsteilnehmer erweitert werden. Zweitens folgt für eine nur in je zwei Molekülen vorkommende Atomart A oder B:

$$z_1' = \frac{V_1}{V_1'} z_1 \text{ und } z_2' = \frac{V_2}{V_2'} z_2 \quad (3)$$

Für nur in je zwei Molekülen vorkommende Atomarten

verhalten sich demnach die Volumina umgekehrt wie die Atomzahlen. Das Volumgesetz der Gase, wie es in diesen Gleichungen (3) ausgedrückt ist, gestattet also aus den Volumverhältnissen bei einer Reaktion einen Schluß auf die Verhältnisse der Atomzahlen innerhalb der beteiligten Moleküle zu ziehen, nicht aber ohne besondere Annahmen die Absolutwerte der Atomzahlen zu bestimmen.

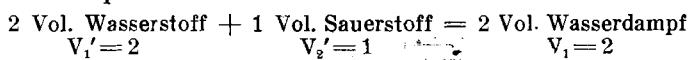
Beispiel 1:



Für Wasserstoff gilt nach (3):  $z_1' = 2 z_1$ ; für Chlor  $z_2' = 2 z_2$ .

Das sind Gleichungen mit zwei Unbekannten. Wenn man nun die Annahme macht, im Chlorwasserstoffmolekül sei nur je ein Atom Wasserstoff oder Chlor:  $z_1 = z_2 = 1$ , so ergeben sich die Molekularformeln  $H_2$  und  $Cl_2$ . Besagter Annahme liegt das Prinzip zugrunde, die Versuchsergebnisse so einfach zu deuten, wie möglich.

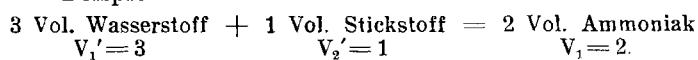
Beispiel 2:



Für Wasserstoff gilt:  $z_1' = \frac{2}{2} \cdot z_1$ ; für Sauerstoff  $z_2' = 2 z_2$ .

Nach Beispiel 1 war  $z_1' = 2$ ;  $z_1$  ist hier also ebenfalls 2, im Wassermolekül sind zwei Atome Wasserstoff vorhanden. Setzt man nach dem Prinzip der Einfachheit  $z_2 = 1$ , also für die Formel des Wassers  $H_2O$ , so folgt ferner für die Formel des molekularen Sauerstoffs  $O_2$ .

Beispiel 3:



Für Wasserstoff lautet der Ansatz  $z_1' = 2/3 \cdot z_1$ ; für Stickstoff  $z_2' = 2 z_2$ . Unter der einfachsten Annahme  $z_2 = 1$  wird die Formel des molekularen Stickstoffs  $N_2$ ; da  $z_1' = 2$  war (Beispiel 1), wird ferner  $z_1 = 3$  und damit die Formel des Ammoniaks  $NH_3$ .

Zu dem Volumgesetze ist noch eine Anmerkung zu machen: Bei keiner Gasreaktion, an der elementarer Wasserstoff beteiligt ist, wurde  $\frac{V_1}{V_1'} > 2$  gefunden. Demnach auch nicht  $\frac{z_1'}{z_1} > 2$  oder  $z_1' > 2 z_1$ ; d. h. erfahrungsgemäß spaltet sich niemals ein Wasserstoffmolekül mit der Atomzahl  $Z_1'$  in mehr als zwei Teile. Diese Erfahrung, die freilich keinen positiven Beweis darstellt, führt also zum selben Schluß, wie das Prinzip möglichster Einfachheit bei der angenommenen Zusammensetzung der Moleküle der Verbindungen. Das gleiche gilt für Chlor, Sauerstoff und Stickstoff.

II. Als Einheit der Gewichtsskala, nach der die Gewichte der Atome und Moleküle gemessen werden, dient das Gewicht eines Idealatoms, das sechzehnmal leichter ist, als das Sauerstoffatom. Ist  $L$  das Litergewicht eines zu messenden Gases vom Molekulargewicht  $M$ ,  $L_0$  das Litergewicht des Sauerstoffs,  $O_2$  nach I die Molekularformel des Sauerstoffs, so wird:

$$\frac{M}{2 \cdot 16} = \frac{L}{L_0} \quad (4)$$

denn die Litergewichte sind die Produkte aus Gewicht und Zahl der Moleküle:  $L = M \cdot n_1$  und  $L_0 = 32 \cdot n_1'$ . Für  $n_1 = n_1'$  (Gesetz von Avogadro) muß danach der Quotient von  $L$  und  $L_0$  gleich dem Quotienten von  $M$  und 32 sein.

Nunmehr lassen sich die verschiedenen Verfahren zur Atomgewichtsermittlung in die nachstehenden Formen bringen:

1. Durch Messung des Molekulargewichtes eines gasförmigen Elementes oder einer gasförmigen Verbindung mit nur einer Atomart unbekannten Gewichtes unter der Voraussetzung, daß aus dem Volumgesetz der Gase nach I die Molekularformeln bekannt sind.  $x, y, z$  usw. seien die Atomgewichte. Die allgemeine Beziehung für die Atomgewichtsbestimmung eines vergasten Elementes lautet dann nach (1):

$$M = z_1' \cdot x$$

und in Worten: Das Molekulargewicht ist gleich der Summe aller Atomgewichte.

Beispiel: Atomgewicht des Stickstoffs.

$$M_{\text{gef.}} = 28,016 \text{ (korr. nach Guye); } z_1' = 2; x = 14,008.$$

Die allgemeine Beziehung für die Atomgewichtsbestimmung aus dem Molekulargewichte einer Verbindung lautet:

$$M = z_1 \cdot x + z_2 \cdot y + z_3 \cdot z + \dots \quad (5)$$

Beispiel: Atomgewichtsbestimmung des Kohlenstoffs aus dem Molekulargewichte des Kohlendioxyds:  $z_1 = 1$ ;  $z_2 = 2$ ;  $y = 16$ ;  $z = 0$ ;  $M = 44,23$  (unkorr. Berzelius und Dulong). Daraus folgt  $x = 12,23$ . Diese Zahl ist um 2 % falsch. Der Fall zeigt also im Verein mit dem zuverlässigen Stickstoffwerte, daß die Genauigkeit dieser Art von Atomgewichtsbestimmungen davon abhängt, wie genau die Korrektur berücksichtigt werden kann, die einzuführen ist, wenn man statt der idealen Gase, mit denen Avogadro rechnet, mit wirklichen Gasen zu arbeiten gezwungen ist. Diese Korrektur ist beim Stickstoff klein, beim Kohlendioxyd groß.

2. Nach dem Gesetz der konstanten und multiplen Proportionen. Der Gehalt einer Verbindung an einem gemessenen Bestandteil erweist sich konstant, also unabhängig von der zur Analyse verwendeten Menge.

Demnach muß der Quotient aus Molekulargewicht und dem Gewichte eines Molekülbestandteiles gleich dem Quotienten der eingewogenen Gesamtstoffe (Einwage, a) und dem darin bestimmten Gewichte des betreffenden Bestandteiles (Auswage, b) sein.

$$\frac{z_1 \cdot x + z_2 \cdot y + z_3 \cdot z + \dots}{z_1 \cdot y + z_2 \cdot z + \dots} = \frac{a}{b} \quad (6)$$

a) Als Beispiel eignen sich zunächst einige Fälle, in denen die Formel der Verbindung nach dem Volumgesetz der Gase innerhalb der Sicherheit, die dieses Verfahren bietet, unmittelbar bekannt ist (Wasser) oder mittelbar unter weiterer Verwendung des Prinzips der größten Einfachheit erschlossen werden kann (Silbernitrat, Chlor Silber).

Für das Atomgewicht des Wasserstoffs folgt nach (6):

$$\frac{z_1 \cdot x + z_2 \cdot y}{z_1 \cdot y} = \frac{a}{b}; x = \frac{z_2 \cdot y}{z_1} \left( \frac{a}{b} - 1 \right)$$

$z_1 = 2$ ;  $z_2 = 1$ ;  $y = 16$ ;  $\frac{a}{b} = 1,1260$  (Morley); hieraus folgt  $x = 1,008$ . Eine geschichtliche Begründung des Sauerstoffwertes 16 läßt sich bei dieser Gelegenheit einschalten.

Für die Atomgewichtsbestimmung des Silbers durch Analyse des Silbernitrats leitet sich aus (6) die Gleichung:

$$x = \frac{1}{z_1} \left( \frac{a}{b} - 1 \right) (z_2 \cdot y + z_3 \cdot z) ab.$$

Hierin soll x das Atomgewicht des Silbers, y das des Stickstoffs, 14,008, und z das des Sauerstoffs sein;  $z_1$ ;  $z_2$  und  $z_3$  sind die betreffenden Atomzahlen.  $\frac{a}{b}$  ist nach Richards 2,7398, x also 107,88.

Für die Ermittlung des Atomgewichtes des Chlors aus der Analyse des Chlorsilbers läßt sich der für die

Wasseranalyse gültige Ansatz verwenden. Es wird  $z_1 = z_2 = 1$ ;  $y$  ist das Atomgewicht des Silbers und  $\frac{a}{b}$  nach Richards  $1,3287 \cdot x = 35,46$ .

Die Genauigkeit dieser Messungen hängt nur von der gewichtsanalytischen Genauigkeit ab, ohne weiterer Korrekturen zu bedürfen; ihre Gültigkeit von dem Zutrauen, das man zu den benutzten Molekularformeln hegen darf.

b) Falls die Formel der Verbindung unbekannt ist, so ermöglicht die Vereinigung der Gleichungen (4), (5) und (6), also die Vereinigung von Molekulargewichtsbestimmung und Gewichtsanalyse die Festlegung der möglichen Atomgewichtswerte. Das wäre also eine Vereinigung des Avogadro'schen und Dalton'schen Gesetzes. Da die Ermittlung der Formel auf Grund des ersten erfolgte, so ist letzten Endes das nach a) geschilderte Verfahren auch nichts anderes, als eine solche Vereinigung. Als Beispiele sollen die Atomgewichtsbestimmungen des Quecksilbers und des Cers behandelt werden.

Für die Analyse des Quecksilberchlorids ist der oben für das Wasser und das Chlorsilber benutzte, für die Zerlegung binärer Stoffe allgemein gültige Ansatz zu verwenden:

$$\frac{z_1 \cdot x + z_2 \cdot y}{z_2 \cdot y} = \frac{a}{b}$$

woraus folgt:

$$\frac{z_1 \cdot x}{z_2} = y \left( \frac{a}{b} - 1 \right)$$

worin  $y$  das Atomgewicht des Chlors ist und  $\frac{a}{b}$  nach Höngschmidt 3,8285 beträgt.  $\frac{z_1 \cdot x}{z_2}$  wird danach 100,3. Man erhält also nicht das Atomgewicht, sondern eine Zahl, die mit einem Quotienten zwar noch unbekannter, aber ganzer Zahlen zu multiplizieren ist, um das Atomgewicht zu ergeben. Der Zähler im Ansatz:  $z_1 \cdot x + z_2 \cdot y$  ist das Molekulargewicht. Aus  $\frac{M}{z_2 \cdot y} = \frac{a}{b}$  ergibt sich mit  $M = 278$  (Rieh., 1870), mit  $y = 35,46$  und mit  $\frac{a}{b} = 3,8285 z_2$  zu 2,05, welche Zahl, da nur ganze Zahlen in Betracht kommen können, auf 2 abgerunden ist. Wenn man nun wiederum die einfachste Annahme macht, im Quecksilberchlorid sei nur 1 Atom Metall pro Molekül enthalten,  $z_1$  also = 1, so folgt für  $x$  200,6 und für die Formel des Salzes  $HgCl_2$ .

Für Cerchlorid ermittelte Robinson 1884  $\frac{a}{b} = 2,318$ .  $\frac{z_1 \cdot x}{z_2}$  wird also 46,74. Die Übersicht über einige Möglichkeiten für die Formel des Salzes und das Atomgewicht des Cers gibt die Tabelle:

$z_1$	$z_2$	Formel	$x$
1	1	$CeCl$	46,7
1	2	$CeCl_2$	93,5
1	3	$CeCl_3$	140,2
1	4	$CeCl_4$	187,0
2	1	$Ce_2Cl$	23,4
3	3	$Ce_3Cl_3$	46,7
usw.			

Berzelius hatte die Formel  $CeCl_2$  bevorzugt. Muthmann ermittelte als Näherungswert für das Molekulargewicht des Cerchlorids 232. Aus  $z_2 = \frac{M}{y \cdot \frac{a}{b}}$  folgt

mit  $M = 232$ ,  $y = 35,5$  und  $\frac{a}{b} = 2,318$  für  $z_2 = 2,82$  oder auf eine ganze Zahl abgerundet  $z_2 = 3$ . Hiernach scheidet die Berzelius'sche Formulierung aus und es bleibt

die Formel  $Ce_{z_2}Cl_3$  oder nach dem Prinzip der Einfachheit  $CeCl_3$  übrig.

Hiermit ist das formuliert und durch Beispiele belegt, was nach Avogadro und Dalton über Atomgewichtsbestimmungen grundsätzlich zu sagen ist. Es bleibt überall noch ein Fragezeichen; denn überall hatten wir mehr Unbekannte, als Gleichungen; man erhielt nicht  $x$ , sondern  $z_1 \cdot x$ . Daß das Prinzip der Einfachheit nicht zwingend ist, wird durch die Unsicherheit bewiesen, die über ein halbes Jahrhundert hindurch hinsichtlich der zweckmäßigsten Formeln und damit der Auswahl der Atomgewichte bestand. Es scheint pädagogisch richtig, diese Tatsache nicht zu übergehen und die Note wendigkeit einer weiteren Gleichung für die Festlegung der letzten Unbekannten zu betonen.

Nur eine Gleichung ist noch notwendig; aber mehrere sind zur Verfügung: das Gesetz von Dulong-Petit-Nernst, der Satz über die spezifischen Wärmen der Gase und das Periodengesetz oder das Gesetz von Moseley. Von den soeben genannten Beispielen eignet sich das des Cers zur Erläuterung einer Schätzung des Atomgewichtes nach der Beziehung:  $x \cdot 0,0448 \approx 6,4$  (Hillebrand); es folgt  $x \approx 143$ . Das Beispiel des Silbers nach Nernst<sup>2)</sup> gibt sogar eine ziffernmäßig ziemlich genaue Festlegung des Atomgewichtes mit Hilfe der spezifischen Wärmen. Beim Quecksilber läßt sich zeigen, daß in der Gleichung  $M_{Hg} = z_1 \cdot x$  der Faktor von  $x$  1 werden muß; denn  $c_v^p$  ist für Quecksilberdampf 1,66; das Atomgewicht wird damit identisch mit dem Molekulargewicht, und dieses fand Scott annähernd zu 203. Für die zuerst abgehandelten leichten Elemente schließlich gibt die Anordnung im periodischen System die richtige Auswahl an die Hand, wenn man nicht vorziehen will, von dem Satze Gebrauch zu machen, nach dem für leichtere Elemente das Atomgewicht nahezu gleich der doppelten Ordnungszahl ist, die sich nach Moseley aus dem Röntgenspektrum ablesen läßt.

Im Anfängerunterricht wird man die zuletzt genannten Kriterien für die Atomgewichte an einer späteren Stelle abhandeln, als das, was nach Avogadro und Dalton unmittelbar folgt. Wenn bei der Erörterung dieses zeitlich ersten Abschnittes noch eine Unbekannte bleibt, für deren Ermittlung die Gleichungen erst in einem späteren Lehrabschnitte gefunden werden, so schadet das nichts. „Denn die Abhandlung dessen, was nie die Neugierde gereizt hat, erweckt selten großes Interesse“ (Berzelius). [A. 113].

## Zur Kenntnis der konventionellen chemischen Konstanten.

Von W. HERZ.

Während Nernst<sup>1)</sup> zur Feststellung der „konventionellen“ chemischen Konstanten die Beziehungen

$$C = 1,1 \alpha = 0,14 \frac{ML}{T_s}$$

benutzte (wo  $\alpha$  die Konstante der van der Waalschen Dampfdruckformel und  $\frac{ML}{T_s}$  den Troutonschen Quotienten —  $M$  Molgewicht,  $L$  Verdampfungswärme und  $T_s$  die absolut gezählte Siedetemperatur — bedeuten), wurde von Cederberg<sup>2)</sup> noch auf die an nähernde Proportionalität

<sup>1)</sup> Z. Elektroch. 17, 826 [1911].

<sup>2)</sup> Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Seite 111. Halle 1918.

<sup>2)</sup> Thermodynam. Berechnung chemischer Affinitäten. Upsalla 1916.