

Die Untersuchungen van't Hoff's haben gezeigt, daß sich aus ungenügend umgerührten Lösungen vorzeitig Kieserit an Stelle der genannten drei Doppelsalze bildet. Man muß daher annehmen, daß der Grad der Übersättigung bei der Kalisalzbildung lokal verschieden war. Aus einer annähernd stabilen Lösung bildete sich eine Hartsalzfolge mit Doppelsulfatunterlage, aus einer stark übersättigten Lösung eine Carnallitgesteinsfolge mit Kieseritunterlage⁸⁾. Eine starke Übersättigung an Magnesiumsulfat bewirkt ihrerseits wieder eine größere Löslichkeit von Natriumchlorid und Kaliumchlorid auf Kosten des Magnesiumchlorids. Tatsächlich findet man in den Kalilagern auch wesentlich mehr Kieserit und Steinsalz, als nach van't Hoff bei Abscheidung aus stabiler Lösung erwartet werden könnten.

Der Grad der Übersättigung hängt wahrscheinlich zum Teil von der Temperatur der Laugen ab. Eine besonders heiße Lösung hat einen hohen Dampfdruck und gibt deshalb leicht Wasser an die Atmosphäre ab. Sie bewirkt deshalb eine Salzabscheidung, bevor sich ein chemisches Gleichgewicht zwischen Sulfat und Chlorid eingestellt hat, und vermag auch das besonders hygrokopische Chlormagnesium im Carnallit zur Auskristallisation zu bringen. Aus einer Lösung von der gleichen chemischen Zusammensetzung bildet sich bei etwas niedrigerer Temperatur wahrscheinlich ein Sylvinstein (Hartsalz). Ist die Temperatur noch niedriger, dann bleibt auch das Kaliumchlorid in Lösung, und nur der Rest des vorhandenen Natriumchlorids bildet ein Steinsalzlag in demselben geologischen Horizont, in dem sonst die Kalisalze auftreten (sogenannte Vertaubungszone).

Demnach kann man in den Laugenbecken zur Salzbildungszeit Stellen mit verschiedenen hoher Temperatur annehmen. Z. B. muß sich bei geringer Laugentiefe die Wärmeabgabe durch Ausstrahlung bei Nacht stärker bemerkbar machen als bei großer Tiefe. Tatsächlich nehmen die Vertaubungszonen (Steinsalzbildungen) an Stelle des Kalilagers nach den vermutlich flachen Rändern des Laugenbeckens hin zu, während weite Gebiete, die mehr in der Mitte lagen, vorwiegend Carnallitgesteine zeigen.

Van't Hoff hat die Gleichgewichtszustände zwischen stabilen Lösungen und ihren Bodenkörpern untersucht. Im Anschluß an die obigen Ausführungen ist es erwünscht, daß sich die chemische Forschung, die der Frage der Kalisalzbildung stets das größte Interesse entgegengebracht hat, nunmehr auch mit übersättigten Lösungen befaßt und zahlenmäßig die Erscheinungen der Natur im einzelnen zu erklären sucht. Mögen meine Ausführungen als eine Anregung in diesem Sinne aufgefaßt werden!

[A. 41.]

Kritisches über die Entstehung von Lavoisiers System.

Von Dr. MAX SPETER, Wehlen (Sächsische Schweiz).
(Eingeg. 1. Febr. 1926)

Als Ausgangspunkt der in der Geschichte der Chemie so erfolgreichen Verbrennungs- und Oxydationstheorie Lavoisiers gilt die am 1. November 1772 von diesem beim Sekretär der Akademie der Wissenschaften zu Paris hinterlegte, versiegelte Note¹⁾, in der die Priorität für folgende „Entdeckungen“ beansprucht wird:

„Es ist etwa acht Tage her, daß ich entdeckt habe, daß der Schwefel, beim Verbrennen, weit entfernt davon an seinem Gewichte zu verlieren, im Gegenteil darin zunimmt;

⁸⁾ F u l d a , Das chemische Gleichgewicht bei der Bildung der deutschen Kalisalzlagertäten. Ztschr. Kali 1925, S. 333.

¹⁾ Oeuvres de Lavoisier, Tome II, S. 103. NB! Mit den „Oeuvres“ ist hier immer die Akademie-Gesamtausgabe Lavoisiers gemeint.

d. h., daß man aus einem Pfund Schwefel viel mehr als ein Pfund Vitriolsäure gewinnen kann, die Feuchtigkeit der Luft in Abzug gebracht; dasselbe gilt für den Phosphor: diese Vergrößerung des Gewichtes stammt von einer erstaunlichen Menge Luft, die während der Verbrennung fest wird und sich mit den Dämpfen verbindet.

Diese Entdeckung, welche ich durch Versuche, die ich als entscheidend betrachte, festgestellt habe, brachte mich auf den Gedanken, daß das, was sich bei der Verbrennung von Schwefel und Phosphor beobachten lasse, wohl in betreff aller der Körper, die bei der Verbrennung und der Kalzination an Gewicht zunehmen, stattfinden könnte; und ich habe mich davon überzeugt, daß die Gewichtszunahme der metallischen Kalk e in derselben Ursache ihren Grund hat; ich habe die Reduktion der Bleiglätte (litharge) in geschlossenen Gefäßen vorgenommen, mit dem Apparat von Hales, und ich habe beobachtet, daß sich im Augenblicke des Überganges des Kalkes in Metall, eine beträchtliche Menge von Luft entbindet und daß diese Luft einen tausendmal größeren Umfang einnimmt als das Quantum der angewandten Bleiglätte. Diese Entdeckung erscheint mir eine der belangreichsten zu sein, die seit Stahl^{1a)} gemacht worden sind, ich glaube mir

^{1a)} Damit meint Lavoisier wahrscheinlich nicht die Phlogiston-Theorie Stahls, sondern vielleicht eher das sogenannte Stahlsche Problem. In einem Briefe an seinen damals in Paris weilenden Schüler-Parteigänger K. Neumann hatte Stahl diesem die Frage vorgelegt, wie im „vitriolisirten Weinstein“ (NB! unserem Kaliumsulfat) die darin enthaltene Vitriolsäure von der Alkalibasis des Salzes (NB! Kalium), ohne Feuer (NB! in der Kälte), d. h. in der „flachen Hand“ scheiden könne. Da dieses Salz eine Verbindung der stärksten Säure und der damals stärksten Base darstellte, so schien eine Zerlegung ohne Phlogistonzusatz (d. h. ohne Kohlezusatz) den damaligen Chemikern unmöglich zu sein. In seinen Werken zeigte Stahl verschiedentlich die Schwierigkeiten dieses von ihm aufgeworfenen Problems, so z. B. schon in seiner 1697 erschienenen Zymotechnia fundamentalis. Stahl hielt seine eigene Lösung des Problems, die anscheinend auf der Zersetzung des Kaliumsulfates mit Silber- oder Quecksilbernitrat beruhte, geheim. In dem erwähnten Briefe an Neumann bemerkte er jedenfalls, daß die Lösung dieses Problems äußerst leicht und ohne Anwendung von Feuer vollbracht werden könne, und daß diese Problemlösung für die Chemie äußerst wichtig sei. Den damaligen französischen Chemikern gelang es aber tatsächlich nicht, eine Lösung dieses Problems zu finden. Die Versuche Geoffroy's (NB! des älteren) z. B., diesem Problem beizukommen (Histoire de l'Acad. roy. des Sciences, Année 1720, Amsterdam 1724, p. 24) sind als unzureichend zu bezeichnen. Erst J. H. Potts (Abh. d. Berl. Akad. d. Wiss. 1737, S. 91 u. a. O.) Mittel, das Kaliumsulfat mit Nitrat von Quecksilber, Blei oder Kalk zu zerlegen, bedeuten eine Lösung des Problems. Crell (Neues Chem. Archiv Bd. II, 1784, S. 47, Fußnote) geht noch 1784 auf dieses Stahlsche Problem ein. Er gibt an, daß man das schwefelsaure Kali mit salpetersaurem oder salzsäurem oder essigsäurem Kalk, durch salpetersaures Silber, Blei und Quecksilber oder „nach den neuesten Erfahrungen“ durch „Schwererde“ (Baryt!) zerlegen könne. Scheele beschäftigte sich („Nachgelassene Briefe und Aufzeichnungen“, herausg. von A. E. Nordenskiöld, Stockholm 1892, S. 66 ff.) 1771 in origineller Weise mit diesem Problem, indem er zeigte, daß Kalisulfat auch durch schwächere Säuren, zum Teile wenigstens, zersetzt werden könne. Aber auch Lavoisier spielt 1765/66 in seiner „Analyse du gypse“ (Oeuvres de Lavoisier, Tome III, p. 112) auf dieses Stahlsche Problem an: „Ich werde zeigen, daß der Gips, dieses so feuerfeste Wesen, welches die Gewalt des Feuers nicht bezwingen kann, auf gelindem Wege in der flachen Hand (Fußnote von Lavoisier zu dieser Stelle: „Ein Ausdruck, dessen sich Stahl bei seiner berühmten Aufgabe, der Zerlegung des vitriolisirten Weinstens bedient hat“) zerlegt werden kann.“ Diese Bemerkung Lavoisiers aus dem der Note vorausgehenden Zeitabschnitte macht es wahrscheinlich, daß er mit der Redewendung „Diese Entdeckung scheint mir eine der interessantesten seit Stahl zu sein“, jenes Stahlsche Problem im Auge gehabt haben mag.

das Eigentum daran sichern zu müssen, indem ich dieses Gegenwärtige in die Hände des Sekretärs der Akademie hinterlege, damit es geheim bleibe bis zu dem Augenblick, in dem ich meine Versuche bekanntmachen werde.“

Auf dieses Depositum kommt Lavoisier im Laufe seiner publizistischen Linie mehrfach zurück. So schon 1773/74 in einer Fußnote gelegentlich des Referates von Priestleys pneumatischen Arbeiten aus den Transactions 1772, in den Opuscules physiques et chimiques²⁾; 1777 in der erst 1783 erschienenen Abhandlung über das Phlogiston³⁾; ebenso 1777 in der (1783 erschienenen) Be trachtung über die Gewichtsvermehrung beim Verbrennen von Schwefel und Phosphor⁴⁾; 1778 in dem nur als Manuskript auf uns überkommenen Entwurf zu dem geplanten, aber nicht erschienenen zweiten Band der „Opuscules“⁵⁾; und endlich gegen sein Lebensende, in dem

²⁾ Cap. XV; in den Oeuvres, Tome I, S. 512, Fußnote 1 wo es wörtlich heißt: „Diese Versuche des Herrn Priestley sind gegen Ende des Jahres 1771 (NB! Druckfehler, soll 1772 heißen!) in englischer Sprache veröffentlicht worden; um diese Zeit hatte ich mich bereits mit demselben Gegenstand beschäftigt und in einem am 1. Nov. 1772 bei der Ak. d. Wiss. hinterlegten Depositum angekündigt, daß eine enorme Menge von Luft der reduzierten Metalle entbunden würde.“

³⁾ Oeuvres, T. II, S. 628: „Während Hr. Baumé sich mit der Redigierung und dem Druck seiner Chemie (NB! 1773 erschienen) beschäftigte, führte mich ein bei allen metallischen Reduktionen ständig statthabender Begleitumstand dazu, einige Untersuchungen über diesen Gegenstand anzustellen: ich bemerkte, daß bei allen diesen Arbeiten ein beträchtliches Aufbrausen in dem Augenblische, in dem das Metall aus dem Zustand des Kalkes in die metallische Form übergeht, eintritt; es war natürlich, daraus zu schließen, daß sich ein Gas entbindet, und ich ersann einen eigenen Apparat, um dieses zu sammeln und aufzufangen. Schon im Monat November 1772 hatte ich beim Sekretariat der Akademie ein Schriftstück hinterlegt, in dem ich über meine Versuche Bericht erstattete: Ich zeigte, daß sich aus Minium bei dessen Reduktion, d. h. bei dessen Übergang in den Zustand als Blei, eine große Menge von einer elastischen Flüssigkeit entbindet, völlig ähnlich derjenigen, welche man aus der Kreide, den Erdkalken, den aufbrausenden fixen Alkalien (NB! Alkalicarbonaten!), den Behältern mit gärenden Flüssigkeiten usw. erhält. Ich hatte diese Versuche 1773 mehrfach wiederholt, hauptsächlich in Gegenwart der meisten Mitglieder der Akademie. Ich beschäftigte mich im Verlaufe desselben Jahres mit Versuchen in umgekehrter Richtung, über die Kalzination von Metallen mit Brenngläsern, in bestimmten Mengen von Luft: ich beobachtete, daß bei diesen Arbeiten der Umfang der Luft im Verhältnis zu dem sich kalzinernden Metall abnimmt und daß das Gewicht, um welches das Metall zunimmt, sehr genau gleich ist der Menge der Luft, die verschwunden war. Es war unmöglich, nicht aus diesen Tatsachen zu schließen, daß die Gewichtszunahme der metallischen Kalke ihre Ursache habe in der Fixierung eines Anteiles der mit dem Metall im Verhältnis sich verbindenden Luft. Die Einzelheiten dieser Versuche waren Gegenstand der meisten im Laufe des Jahres 1773 der Akademie verlesenen Abhandlungen, die ich auch in einem Oktavbande unter dem Titel Opuscules physiques et chimiques zusammenfaßte, der im Verlaufe des Monates Dezember desselben Jahres erschien.“

⁴⁾ Oeuvres, T. II, S. 621: „Schließen wir . . . daß es also nötig ist, zurückzukommen auf die Schlußfolgerungen, die ich schon 1772 gezogen habe, d. h. auf die ersten schon, die ich in dieser Richtung gezogen habe und zu bekräftigen, daß der Phosphor und der Schwefel beim Brennen die Lebensluft absorbieren oder eher diese zerlegen, deren Grundlage sie sich bemächtigen, welche ich in den vorausgehenden Abhandlungen als Oxygen-Prinzip bezeichnet habe, und welcher in einem großen Überschuß in der Lebensluft vorhandener Stoff der Wärme, bei der neuen Verbindung, die ihre Base eingeht, frei wird und sich auf alle umgebenden Körper verbreitet.“

⁵⁾ Oeuvres, Tome V, S. 268: „. . . schließlich nach einem Verlauf von vier Jahren, gehe ich daran, den zweiten Band

wahrscheinlich 1792 geschriebenen, historischen Abriß über die Gewichtsvermehrung der Metalle bei ihrer Oxydation⁶⁾). Es ist von Wichtigkeit, diese Stellen auszuheben und sie, in dem Fußnoten-Anhang, in wortgetreuer Übertragung wiederzugeben. Wir sehen aus dieser Zusammenstellung, daß Lavoisier den Ursprung seines Systems einmal⁵⁾ bis etwa zum Jahre 1763 zurückführt, daß er die Note vom 1. Nov. 1772 als Niederschlag vorausgehender^{2) 3) 4)} Versuchsreihen, dann wieder als Ausgangspunkt nachfolgender Untersuchungen wiederholender Art³⁾ bezeichnet. Nach den Angaben zu Eingang der Note selbst, hätte Lavoisier etwa erst am 22. Oktober 1772 alle die zur Priorität angemeldeten Entdeckungen gemacht. In den acht Tagen konnte aber Lavoisier keine größeren Experimental-Versuchsreihen durchgeführt haben, woraus als Endpunkt die Note resultiert wäre. Über diese Ausgangsversuche geben uns die Tagebücher Lavoisiers, von denen Berthelot⁷⁾ Auszüge und Hinweise brachte, keine Auskunft. Lediglich auf einem durchstrichenen Blatte eines Heftchens über „Analysen verschiedener Wässer“ ist eine vom 10. Sept. 1772 datierte Notiz betreffend „Versuche über Phosphor“⁸⁾ zu finden. Lavoisier untersuchte daran, ob der Phosphor raucht und leuchtet, und vermerkt dann wörtlich: „Ermutigt durch diesen Erfolg wollte ich mit demselben Apparat untersuchen, ob der Phosphor bei seiner Verbrennung Luft absorbiert.“ Nach Schilderung der Versuchsvorbereitungen ist der weitere Bericht plötzlich unterbrochen. Berthelot bemerkte hierzu folgerichtig, daß gemäß dieser Stelle die Vorstellungen Lavoisiers über die Luftabsorption, zu diesem Zeitpunkte, noch unvollkommen waren. Es ist von der gesamten bisherigen Forschung völlig übersehen worden, daß Lavoisier selbst [siehe den Schluss der Literaturstelle von Fußnote 4) auf ein

meiner Opuscules physiques et chimiques zu verwendenden und über das seit 15 Jahren aufgestellte, wie sie seit 6 Jahren niedergelegte und seit dieser allgemeine System Bericht zu erstatten“.

⁶⁾ Oeuvres, T. II, S. 102: „Das war der Stand der Dinge, als eine 1772 unternommene Folge von Versuchen die verschiedenen Gattungen der Luft oder des Gases bei den Gärungen, und bei einer großen Anzahl von chemischen Arbeiten entbinden, mich auf eine überzeugende Weise erkennen ließ, was die Ursache der Gewichtszunahme bei welchen die Metalle aufweisen, wenn man sie der Einwirkung des Feuers aussetzt . . . Ich war jung; ich hatte eben den Weg zu den Wissenschaften betreten; ich war ruhmbegierig und ich glaubte einige Vorsichtsmaßregeln treffen zu müssen, um mir das Eigentum an meiner Entdeckung zu sichern. Zu dieser Zeit standen die Gelehrten Frankreichs und Englands in eifrigem Briefwechsel; es herrschte zwischen diesen beider Nationen eine Art Rivalität, die bei neuen Versuchen bedeutungsvoll war und die einige Male die Schriftsteller der einen oder der anderen Nation dazu verleitete, die wahrer Urheber von jenen in Zweifel zu ziehen. Ich glaubte also, am 1. November 1772 das folgende Schreiben, verschlossen, zu Händen des Sekretärs der Akademie hinterlegen zu müssen. Dieses Depositum wurde in der Sitzung vom 5. Mai des folgenden Jahres eröffnet und darüber wurde am Kopfe des Dokuments ein Vermerk gemacht. Es war in folgenden Ausdrücken abgefaßt“ . . . (NB! Es folgt die hier eingangs wiedergegebene Depositum-Note). „Beim Vergleich dieser ersten Notiz mit der, welche ich am vorausgehenden 20. Oktober, über die Verbrennung des Phosphors, bei der Akademie hinterlegt habe; der Abhandlung, welche ich der Akademie in ihrer öffentlichen Sitzung zu Ostern 1773 verlesen habe; schließlich der fortlaufend veröffentlichten, ist es leicht zu sehen, daß ich schon 1772 das Ganze des Systems festgelegt hatte, das ich seit dem über die Verbrennung bekanntgemacht habe.“

⁷⁾ La Révolution Chimique Lavoisier, Paris 1890

⁸⁾ Berthelot, I. c., S. 221—222.

vorhergehendes Depositum Bezug nimmt, das er am 20. Oktober 1772 bei der Akademie hinterlegt hatte und worin die Verbrennung des Phosphors behandelt wurde. Über dieses erste Depositum ist in der Gesamtausgabe der Lavoisierschen Werke nichts zu finden. Es erwächst den französischen Historikern die wichtige und dankenswerte Aufgabe, nach dem Verbleib dieses Erstlings-Depositums, in den Archiven der Akademie zu Paris Nachforschungen anzustellen und das Dokument zu veröffentlichen.

In ein völlig neues Licht wird die Frage über die Veranlassung, die Lavoisier zu diesen Versuchen und zur Hinterlegung zweier Deposita führte, gerückt, wenn man einen von Macquer und Lavoisier der Akademie der Wissenschaften am 16. Dez. 1772 erstatteten Bericht⁹⁾ „Rapport sur un Mémoire de M. Mitouard, Sur la Distillation du Phosphore“ heranzieht. Mitouard^{9a)} hatte der Akademie eine Abhandlung eingereicht, worin er verschiedene, bei der Darstellung von Phosphor nach dem Verfahren von Marggraf beobachtete brennbare Nebenprodukte beschrieb und theoretische Ansichten darüber äußerte. Diese Produkte waren wohl in der Hauptsache roter Phosphor, Phosphame u. dgl., die verbrennbar waren und dabei, unter anderm, Phosphorsäure ergaben. Die Abhandlung Mitouards ist, trotzdem sie von den Berichterstatttern zur Approbation der Akademie und zum Abdruck in den Abhandlungen der auswärtigen Gelehrten empfohlen wurde, in den Berichten der Akademie nicht abgedruckt worden. In dem „Rapport“ der Berichterstatter findet sich nun folgender Passus¹⁰⁾: „Was uns besonders bemerkenswert erscheint, ist, daß bis zu welchem Grade der Konzentration man auch diese Säure [NB! Acide phosphorique ist gemeint] bringt, ihr Gewicht immer höher ist als das des phosphorichen Pulvers (poudre de phosphore), aus dem man sie erhält. Mitouard schreibt weiter: „Die Erscheinung der Feuchtigkeit der Luft oder des Wassers, zu die in den Gefäßen, worin die Verbrennung verhützt wird, enthalten sind.“ Vergleichen wir nun dieses Passus mit dem ersten Absatz der oben wiedergegebenen Deposit-Note Lavoisiers vom 1. November 1772, so finden wir eine frappante Ähnlichkeit. Wie Mitouard, betont Lavoisier in seiner Note die Gewichtsvermehrung beim Verbrennen des Phosphors und dies, „die Feuchtigkeit der Luft in Abzug gebracht“. Wie Mitouard zum Teil, schreibt Lavoisier die Gewichtszunahme der absorbierten Luft zu.

⁹⁾ Abgedruckt in Roziers, Observations sur la physique, Tome III in 4°, Juni 1774, S. 419—421 unter dem Titel: Rapport fait à l'Académie des sciences par MM. Macquer & Lavoisier, d'un Mémoire de M. Mitouard, dans lequel il s'est proposé d'examiner différentes substances qui se trouvent dans les vaisseaux où l'on distille le phosphore par le procédé de M. Margraff, et que l'on a Coutume de rejeter, quoiqu'il fût encore possible d'en tirer parti.“ — Dieser Abdruck erfolgte mit wenigen textlichen Änderungen aus dem Originalbericht an die Akademie, der in den Oeuvres de Lavoisier, Tome IV, S. 141—143 zu finden ist.

^{9a)} Mit Mitouard war Lavoisier um diese Zeit nachweislich im persönlichen Kontakt, wie aus dem „Detail des expériences exécutées au moyen du grand verre ardent“ (Oeuvres, Tome III, S. 301) hervorgeht. Zu den Brennlinsen-Versuchen, die Lavoisier im Vereine mit Trudaine de Montigny unter andern ausführte, brachte Mitouard am 29. August 1772 als Versuchsstoff „safran de Mars“ (67me expérience) und am 7. Oktober 1772 „un rubis“ (147me exp.) mit. Das ist gerade die Zeitperiode, in welche die Begutachtung der Mitouardschen Abhandlung durch Lavoisier und Macquer fällt. Auch Macquer war bei den Brennglas-Versuchen mit dabei.

¹⁰⁾ Oeuvres, T. IV, S. 142, 3. Absatz.

In dieser Mitouardschen Abhandlung oder in der Beschäftigung Lavoisiers damit zur Nachprüfung und zur Berichterstattung, haben wir den Keim zur Lavoisierschen Deposit-Note vom 1. November 1772 oder der vorhergehenden, bisher noch nicht beigebrachten Deposit-Note vom 20. Oktober 1772 zu erblicken. Lavoisier hatte mit seinem scharfen und genialen Blick aus den Mitouardschen Versuchsresultaten sofort herausgelesen, daß die bei brennbaren und verbrennenden Verbindungen des Phosphors eintretenden Gewichtsvermehrungen, erst recht beim elementaren Phosphor selbst, erfolgen müßten. Darum macht er sich, wahrscheinlich schon am 10. September 1772⁸⁾ daran, Versuche mit dem Phosphor anzustellen. Oder, wenn er vor dem 20. Oktober 1772 von der Mitouardschen Abhandlung noch keine Kenntnis hatte: um den 20. Oktober 1772 mußte er diese Arbeit Mitouards gekannt haben. Er beeilte sich, die Priorität für seine Schlüssefolgerung, daß der elementare Phosphor selbst, beim Verbrennen eine Gewichtsvermehrung aufweise, sich in der (noch zu eruierenden) Deposit-Note vom 20. Oktober 1772 sicherzustellen. Wohl ist der Bericht Macquer-Lavoisiers über die Arbeit Mitouards erst vom 16. Dezember 1772 datiert. Es ist aber mit größter Sicherheit anzunehmen, daß die Arbeit Mitouards der Akademie um den 20. Oktober 1772 herum, wenn nicht schon im September 1772, eingereicht und von dieser den Berichterstattern zugeleitet wurde. Es wird eine zweite dankbare und wichtige Aufgabe für französische Historiker sein, aus den Archiven der Pariser Akademie festzustellen, wann die Arbeit Mitouards der Akademie eingereicht wurde und wann die Weiterabgabe dieser Abhandlung an die Berichterstatter erfolgte. Die Ergebnisse dieser Nachforschung wird die hier gezogenen präsumtiven Schlüssefolgerungen wohl bestätigen müssen.

War die vorläufig noch beizubringende Deposit-Note Lavoisiers vom 20. Oktober 1772 nur auf die Verbrennung des Phosphors allein beschränkt, so führt die zweite Note vom 1. Nov. 1772 dazu noch den Schwefel an, und diesen an erster Stelle, vor dem Phosphor. Was war in der Zwischenzeit geschehen? Die Versuche Priestleys über die Gasarten usw. wurden durch den Druck gerade damals bekannt. Wie Volhard¹¹⁾ scharfsinnig erkannt hat, schließt Lavoisier aus einer Angabe Priestleys, wonach beim Verbrennen von Schwefel in einem über Wasser abgesperrten Luftraume eine erhebliche Abnahme des Luftvolumens eintritt, mit genialem Blick sofort, daß bei diesem Versuch eine Gewichtsvermehrung des verbrennenden Schwefels erfolgen müßte; „sofort sichert er sich seine Prioritätsrechte auf diese Entdeckung, in der Überzeugung, daß es ihm nicht schwerfallen könne, den tatsächlichen Beweis zu erbringen. Diesen Beweis zu führen gelingt ihm jedoch nicht“¹¹⁾. In der Tat hat Lavoisier mit Schwefel niemals den quantitativ-experimentellen Beweis durchzuführen vermocht, weil er die Schwierigkeiten (infolge Bildung von Schwefeldioxyd und Schwefelsäure) nicht meistern konnte.

Mit der Deposit-Note vom 20. Oktober 1772 suchte demnach Lavoisier die Priorität in der Hauptsache gegenüber Mitouard und mit der zweiten Note vom 1. November 1772 gegen Priestley sich zu sichern. In diesem Zusammenhang wird erst die Fußnote Lavoisier

¹¹⁾ Journal für praktische Chemie, N. F. Bd. 2, 1870, S. 14.

siers²⁾) bei Gelegenheit des Referates über die Priestley'schen Arbeiten verständlich.

Daß Lavoisier sich darüber hinaus, auch in seinem Tages-Journal die Priorität über die Fassung des prinzipiellen Gedankens zu seinem System zu sichern versucht hat, können wir deutlich sehen, wenn wir die von Berthelot in extenso wiedergegebene¹²⁾, sogenannte „Debut-Note“ kritisch unter die Lupe nehmen. Dieses Laboratoriumsjournal-Debut ist vom 20. Februar 1772 datiert. Lavoisier bringt in dieser Eintragung seinen Arbeitsplan zur Niederschrift. Er will alle die Versuche von Hales usw. gründlich und genau wiederholen. Er nimmt sich vor „alles mit den neuen Vorsichtsmaßregeln zu wiederholen, um das, was wir über die sich fixierende Luft oder über die aus den Körpern sich entbindende Luft kennen, mit den anderen erworbenen Erfahrungen zu verknüpfen und eine Theorie zu entwickeln . . .“ „Die Wichtigkeit des Gegenstandes verpflichtet mich, alles von dieser Arbeit zu beginnen, die mir geeignet erscheint, eine Revolution in der Physik und in der Chemie hervorzurufen . . .“ Er will dies darum tun, weil „wie zahlreich auch die Erfahrungen der Herren Hales, Black, Magbride (sic! soll Macbride sein!) Jacquin, Cranz, Pristley (sic! Priestley!) und de Smet, über diesen Gegenstand auch sein mögen“ jedoch viel daran fehle, „daß sie für eine vollständige Theorie der Körper ausreichen sollten“. Berthelot¹³⁾ bemerkt zu diesem „Debut“, daß Lavoisier damit die Reform der Chemie wage und in diesem Debut die ganze Tragweite seines Vorhabens übersehen habe. In einer Fußnote¹⁴⁾ bemerkt jedoch Berthelot, daß diese „Debut-Eintragung“ vom 20. Februar 1772 anscheinend erst 1773 eingetragen worden sei. Daß diese abschwächende Mutmaßung Berthelots aber völlig sicher ist, geht schlagend aus folgendem Tatbestand hervor. Lavoisier führt unter den Schriftstellern zuletzt de Smet an. Nach der Angabe von Lavoisier in seinen Opuscules, Teil I, 14. Kap.¹⁵⁾ selbst, ist die Abhandlung de Smeths, *Dissertatio de Aëre fixo*, zu Utrecht im Oktober 1772 gedruckt worden. De Smeth hat vorher nichts veröffentlicht. Lavoisier konnte darum, was ohne weiteres einleuchtet, am 20. Februar 1772, dem Datum der „Debut“-Eintragung, von de Smeth keine Kenntnis haben. Er wird wohl erst anfangs 1773 in den Besitz der de Smethschen Dissertation gelangt sein. Das Datum der „Debut“-Note ist darum irrig; sie ist vielmehr in Februar 1773 umzudatieren; und es ist darum auch nicht zutreffend, daß sich Lavoisier schon 1772 einen allgemeinen Plan über sein System zurechtgelegt hätte. Ob diese Vordatierung als eine bewußte oder zufällige anzusehen ist, darüber Betrachtungen anzustellen, ist eine mißliche Frage. Jedenfalls ist es deutlich, daß Lavoisier schon zu Beginn seiner aufsteigenden wissenschaftlichen Laufbahn es mit historischen Daten und Tatsachen, wenn sie seinen persönlichen Ruhm tangierten, nicht sehr genau nahm.

Die kritiklose Forschung hat Lavoisier angedichtet, daß er von Anfang an den Gedanken gehabt hätte, die Phlogistontheorie zu stürzen. Von dieser irrgen Auf-fassung ist auch der Historiker Berthelot nicht frei geblieben. Er führt hierfür einen 1774 im Märzheft von Roziers *Observations sur la physique*, anonym erschienenen „*Discours sur le phlogistique et sur plusieurs points importans de Chymie*“ an, den er Lavoisier zu-

Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit, München 60.

ist interessant und bisher völlig unbekannt geblieben, daß in Deutschland schon 1773, also ein Jahr vor Buffon, das Phlogiston, ebenso von einem Fach-Außenseiter verworfen worden ist. Es ist dies der damalige hannöversche Landdrost, Freiherr von Münchhausen, Gutsherr zu Schwöbber bei Hameln. Dieser Münchhausen, dem unter anderm die Botanik und landwirtschaftliche Ökonomie vieles zu verdanken hatte, und den der berühmte schwedische Botaniker Linné dadurch ehrte, daß er einen in Java und China wachsenden, zu den Polyandra monogyna, den Pflanzen mit sechs Blumenblättern gehörenden Baum, mit *Münchhausenia speciosa* taufte, gab in den 70er Jahren des 18. Jahrhunderts, von 1764—1773, eine Folge einer landwirtschaftlich belehrenden Schrift „Der Hausvater“ heraus, deren sechster Teil 1773 mit dem Untertitel: „Die Natur der Dinge nach einer neuen Theorie erklärt oder allgemeine Physik“ in Hannover erschien. Auf S. 249 u. ff. verwirft hier Münchhausen das „brennbare Wesen“, das Phlogiston, gänzlich, aber auch das „Acidum pingue“, die sogenannte „fette Säure“ des gerade kurz vorher verstorbenen osnabrückischen Apothekers Joh. Friedr. Meyer, die damals eine sehr wichtige Rolle in der Entwicklungsgeschichte der Chemie spielte. Jedoch sind die Lehren Münchhausens, die er an Stelle der von ihm verworfenen, aufstellt, recht bedeutungslos. Jedenfalls liegt hier wieder ein Fall vor, daß das Phlogiston noch vor Lavoisier, Bayen und Buffon angegriffen wurde, und zwar in Deutschland selbst. Allerdings erwähnt Kopp (Die Entwicklung der Chemie in der neueren Zeit, München 1873, Seite 53), daß ein gewisser G. F. Stabel, noch zu Lebzeiten Stahls und in Halle (dem Wohnorte Stahls) selbst, gegen die Phlogistontheorie aufgetreten sei; Kopp führt jedoch die Quelle für den „sonst sehr wenig bekannten“ Autor nicht an.

¹⁷⁾ Das von Kopp zitierte Werk Buffons: *Introduction à l'histoire des minéraux*, 1774, war mir nirgends erreichbar.

¹²⁾ Berthelot, Rev. chimique, 1890, S. 46—49.

¹³⁾ l. c., S. 49.

¹⁴⁾ I. c., S. 231, Fußnote 1, dort.

¹⁵⁾ Oeuvres, Tome I, S. 499.

Autorschaft Buffons ist ein anonymen, ersten antiphlogistischen Aufsatz in Frankreich, bei dem Lavoisier unter keinen Umständen der Verfasser dieses ersten, antiphlogistischen Aufsatzes anzusehen. Daß er aber diesen flotten Aufsatz gegen die Phlogistontheorie und auch den eigenen aus derselben Zeit genutzt haben muß, ist sicher. Von 1774 an beginnt Lavoisier, der auf Seite 111 in geradezu selbstverständlicher Phlogistik die Angriffe auf die Phlogistontheorie zuzurüsten. Es bald, im Verlaufe von etwa einem Dezennium, das Lebenslicht auszublasen¹⁸⁾.

[A. 25.]

Die Methode und Apparatur der Mikrovolumanalyse.

Von S. A. KARLLOW.

Polytechnisches Institut, Sankt-Peterburg, Woznessensk, U. S. S. R.
(1926.)

Vor kurzem habe ich einen einfachen Apparat zur Handhabung von Büretten und hahnlosen Büretten beschrieben¹⁾. Ich habe darauf hingewiesen, daß man mit Hilfe dieses Apparates kleine Flüssigkeitsvolumina leicht und genau ausfließen lassen kann. Nun will ich zeigen, daß diese Feinheit des Apparates die Möglichkeit gibt, die gewöhnliche Flüssigkeitsmenge sehr wesentlich zu verkleinern.

In der Tat, wenn man nur 0,01 ccm Lösung bei genaueren Titrationen verwenden will, so ist dies wesentlich darauf begründet, daß die Büretten und Apparate keine Möglichkeit geben, kleinere Mengen als 0,01 ccm Volumina ausfließen zu lassen. Es ist gewöhnlich bis auf einen Tropfen, also auf 0,05 bis 0,06 ccm genau. Wenn man eine Genauigkeit von 0,1 % erstrebt, muß man das tausendfache Volumen, d. i. 100 ccm zur Titration nehmen.

Mit Hilfe spezieller Kunstgriffe kann man allerdings Bruchteile eines Tropfens, z. B. 0,01 oder sogar 0,003 ccm entnehmen²⁾. Doch sind diese Kunstgriffe sehr langwierig und zeitraubend; dabei sind sie nur dann von Nutzen, wenn der Bürettenhahn außerordentlich präzis arbeitet.

¹⁸⁾ Einige Merkmale des anonymen Aufsatzes seien erwähnt: S. 183 spricht der Verf. von der fundamentalen Anschauung Stahls — den er konstant Stahl schreibt — wonach der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston zusammengesetzt sei und fügt dabei hinzu: „si je ne me trompe“. Ein Chemiker hätte das nicht geschrieben! Als Stil-Charakteristikum ist die Ausdrucksweise „sans un atôme“ de phlogistique etc. sehr viele Male zu finden: S. 186, Zeile 3; ibid. Première Partie, Zeile 9; S. 187, Zeile 24; S. 193, Zeile 21, 22; S. 196, Zeile 1 und 7—8. — Seite 184—185 vergleicht der Autor die Phlogistiker mit den Astronomen in ironischer Weise: Um zu beweisen, daß die Erde sich um die Sonne drehe, sagten die Astronomen, daß die Erde ihren Lauf um die Sonne mache, weil es bewiesen sei, daß dieser Stern fest stehe; aber wie beweise man, daß dieser Stern fest stehe? Darauf antworteten die Astronomen, es sei dies bewiesen, weil die Erde um ihn kreise.

¹⁹⁾ Vgl. die Schilderung über Lavoisiers sukzessive Einstellung gegen die Phlogistontheorie, in Speters historisch-kritischer Studie über „Lavoisier und seine Vorläufer“, Stuttgart 1910, S. 33 ff.

²⁰⁾ Z. ang. Ch. 39, 232 [1926].

²¹⁾ F. Pregl, Die quantitative organische Mikroanalyse, 2. Aufl., 116. W. Geilmann, Z. anorg. u. allg. Ch. 146, 328 [1925].

Nun kann man ganz leicht mit Hilfe der hahnlosen Bürette Volumina so klein wie etwa 0,001—0,0005 ccm ausfließen lassen. Darum fällt das wesentlichste Hindernis zur Verminderung des Titrationsvolumens weg. Um die Genauigkeit der Ablesung gleichzeitig nicht zu vermindern, muß man selbstverständlich den Querschnitt der Bürette proportional verkleinern ohne die Höhe derselben zu verändern.

Für meine Untersuchung habe ich mehrere Mikrobüretten aus dünnen Glasröhren angefertigt, indem ich Teilungen auf Wachs je 1 oder 1,5 mm mit Hilfe einer Teilungsmaschine aufgetragen und mit Flußsäure angeätzt habe. Als Mikropipetten (Fig. 1) können gewöhnliche



Fig. 1. Die Mikropipette, unterer Teil (nat. Größe).

dünnhalsige Pipetten von 1—3 ccm dienen. Man muß nur noch eine untere kreisförmige Marke *m* anätzen und die Spitze in eine Capillare ausziehen. Die lichte Weite der Pipetten-, wie auch der Büretten-Capillare muß etwa 0,2—0,4 mm betragen. Es ist ratsam, die capillare Spitze zwecks der bequemen Berührung der Glaswand ein wenig, in der Richtung zum Beobachter umzubiegen.

Die Arbeitsweise mit den Mikrobüretten und Pipetten unterscheidet sich nicht von der, die ich in meiner ersten Abhandlung (l. c.) beschrieben habe. Dank der Feinheit der Auslaufcapillaren der Mikrogeräte ist aber die Regulierung noch leichter.

Die erste Frage bei der Untersuchung der Mikromessapparate — über die Reproduzierbarkeit der Messungen — wird durch Kalibration der Mikrobüretten entschieden.

Ich habe diese Operation durch Wiegen des ausgeflossenen Wassers ausgeführt und die Resultate nach der 12. Tafel der Küster'schen Logarithmischen Rechen-tafeln (24.—26. Aufl.) umgerechnet. Eine Korrektur der Verdunstung des Wassers während des Ausfließens wurde vorderhand nicht eingetragen.

Die Resultate der Kalibration einer Mikrobürette sind hier zusammengestellt.

Lin. Zent.	Kubikzentimeter				Mittel aus 1, 2, 3 u. 4
	1	2	3	4	
5	0,3265	0,3258	—	—	0,3261
10	0,6444	0,6444	0,6442	—	0,6443
15	0,9597	0,9597	—	—	0,9597
20	1,2708	1,2724	1,2710	—	1,2714
25	1,5805	1,5797	—	—	1,5801
30	1,8779	1,8788	—	1,8790	1,8786

Es ist ersichtlich, daß nur in einem Falle die Differenz vom Mittleren 0,1 % erreicht. Dies entspricht ganz der Genauigkeit der Kalibration der gewöhnlichen Büretten.

Bei diesen Kalibrationsserien wurde die Ausfließdauer nicht besonders beachtet. Währenddessen sind die Volumina bei kurzer Ausfließdauer etwas kleiner als bei der längeren (etwa auf 0,1 %). Läßt man die Bürette jedesmal gleich rasch oder immer langsam ausfließen (z. B. so daß je 10 lin.cm 1 Min. ausfließen), so erhält man noch bessere Übereinstimmung einzelner Beobachtungen. Dies zeigt die folgende Tabelle, wo die Differenz vom Mittleren nicht 0,03 % erreicht.