

# Zeitschrift für angewandte Chemie

41. Jahrgang S. 507—554

Inhaltsverzeichnis: Siehe Anzeigenteil S. 53

26. Mai 1928, Nr. 21

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. I. Zur Einführung.

Von Professor Dr. FRITZ PANETH, Berlin.

(Eingeg. 7. Mai 1928.)

Als die Radioaktivität eine neue Wissenschaft war und die Physiker sich anschickten, aus Änderungen in der Entladungsgeschwindigkeit eines Elektroskops Schlüsse auf das Vorhandensein und sogar auf die Eigenschaften unsichtbarer chemischer Elemente zu ziehen, da wandten sich zahlreiche Chemiker der alten Schule warnend gegen diese „Gespensterchemie“. Auch jene, die nicht so weit gingen wie der Autor des berühmt gewordenen Ausspruchs: „Radioaktive Stoffe gibt es nicht, es gibt nur Isolationsfehler“, klagten über das „bedrückende“ Gefühl, das sie hätten, wenn auf so ganz unchemische Weise auf neue chemische Elemente geschlossen würde, und kein Geringerer als Clemens Winkler sah sich veranlaßt, Protest gegen den „Radiumtaumel“ einzulegen<sup>1)</sup>). Heute ist es gewiß auch dem konservativsten Chemiker gegenüber nicht mehr nötig, die Berechtigung der radioaktiven Schlußfolgerungen nachzuweisen; allzu bekannt sind, um nur einiges Wenige zu nennen, die Erfolge in der Entdeckung der neuen Elemente Radium, Polonium und Protaktinium, in der Erkennung der Erscheinung der Isotopie und in der Voraussage von Schwankungen im Verbindungsgewicht des Bleis.

Und doch brauchen wir gar nicht weit zu gehen, um gelegentlich noch heute derselben Ablehnung von chemischer Seite, wie sie vor zwei Dezennien die Radiumforschung gefunden hat, auf einem nahe benachbarten Gebiet zu begegnen. Vor wenigen Monaten hielt ein deutscher Chemiker eine Antrittsvorlesung an einer amerikanischen Universität. Nachdem er Rutherford's Angaben über Atomzertrümmerung erwähnt, dann aber auf die großen Schwierigkeiten hingewiesen hatte, die der Nachweis kleiner Mengen von Verunreinigungen dem analytischen Chemiker verursacht, und nachdem er obendrein noch daran erinnert hatte, daß schon Helmholtz vor „metaphysischen, trügerischen Schlußfolgerungen“ in der Wissenschaft seine warnende Stimme erhoben hat, apostrophierte er seine Zuhörer folgendermaßen: „Haben wir nicht guten Grund, die Frage aufzuwerfen: Ist die sogenannte Zertrümmerung eines Atoms in unwägbare Mengen von Protonen und Spuren von Helium unter völligem Ausschluß von Verunreinigungen aus dem Material und dem Apparat wirklich gelungen und kann sie gelingen?“<sup>2)</sup>) Man wird sich dem in dieser Frage ausgedrückten Skeptizismus wohl nicht anschließen müssen, wenn man berücksichtigt, daß der Beweis Rutherford's für das Auftreten von Wasserstoff als Folge der Atomzertrümmerung gar nichts mit den üblichen Verfahren der analytischen Chemie gemein hat; daß namentlich Verunreinigungen „aus dem Material und dem Apparat“ gar nicht stören können, weil die Energie der auftretenden Wasserstoffstrahlen und die Messung ihrer Ladung und Masse auf rein physikalem Wege über ihre Herkunft und ihre Natur eindeutig Aufschluß gibt.

<sup>1)</sup> Ber. Dtsch. chem. Ges. 37, 1655 [1904].

<sup>2)</sup> Science 66, 407, 417 [1927].

In diesem Falle, ebenso wie bei den früher erwähnten radioaktiven Messungen, ist die Methodik, die der Physiker zur Erkennung chemischer Stoffe verwendet, von der dem Chemiker geläufigen ganz verschieden; die Sicherheit seiner Schlüsse ist aber darum nicht weniger groß, und häufig sind seine Verfahren die einzige anwendbaren. Auch wenn der Chemiker sie nicht selber benutzen will oder kann, so muß er doch ihr Prinzip und ihre Bedeutung kennen. Aber es gibt auch eine ganze Reihe von physikalischen Methoden, deren Verwendung dem Chemiker bei seinen eigenen Arbeiten viel Mühe ersparen und eventuell die Lösung sonst unzugänglicher Probleme allein ermöglichen kann.

Dieses Eindringen physikalischer Methoden in das chemische Laboratorium, das heute bereits einen so wesentlichen Zug im chemischen Arbeiten bildet und dessen Bedeutung aller Voraussicht nach sich in den kommenden Jahren noch steigern wird, ist an und für sich keine neuartige Erscheinung. Es ist leicht, aus der Geschichte der Chemie Beispiele dafür zu bringen, daß häufig ein wesentlicher Fortschritt in der chemischen Forschung der Einführung einer physikalischen Methode zu danken war. Einer der größten Fortschritte war zweifellos — wenn man auch nicht mit manchen französischen Geschichtsschreibern der Chemie darin die Begründung der chemischen Wissenschaft sehen will — die Aufstellung des antiphlogistischen Systems durch Lavoisier; sie war der genauen Berücksichtigung der Gewichtsverhältnisse bei chemischen Reaktionen als wesentlichstes Beweismittel zu danken, mit anderen Worten der Einführung der Waage, eines Instrumentes, das damals dem Chemiker viel weniger vertraut war als dem Physiker. Allerdings war es — und diese Bemerkung läßt sich verallgemeinern — nicht nur die Benutzung dieses physikalischen Hilfsmittels, sondern noch mehr die physikalische Denkweise, die Lavoisier vor seinen Vorgängern und Kollegen voraus hatte. „Scheele expérimentait en chimiste; Lavoisier, en physicien“, sagt sein Biograph Grimaux an einer Stelle sehr treffend<sup>3)</sup>). Es wäre in diesem Zusammenhang eine recht interessante Studie, jene Chemiker zusammenzustellen, die ebenso wie Lavoisier durch eine physikalisch geschulte Betrachtungsweise ausgezeichnet waren und dadurch in ihren chemischen Arbeiten besonders gefördert wurden; man würde, unter Vernachlässigung der „Physikochemiker“ der neueren Zeit und der chemisch interessierten Physiker, wie etwa Faraday und Loschmidt, in dieser Liste u. a. die Namen von Boyle, Cavendish, Dalton, Davy, Berzelius, Gay-Lussac, Mohr, Bunsen, Schönbein und Berthelot finden.

Und auch noch eine zweite allgemeine Bemerkung, die mehr äußerlicher Natur, aber doch nicht unwichtig ist, können wir an das klassische von Lavoisier gegebene Beispiel der Einführung eines physikalischen Hilfsmittels ins chemische Laboratorium anknüpfen: daß die Annäherung an die Arbeitsmethoden der Physiker

<sup>3)</sup> E. Grimaux, Lavoisier (Alcan, Paris 1888), S. 99.

recht kostspielig sein kann, daß aber ohne diesen Aufwand für exakte Apparaturen viele Untersuchungen einfach nicht durchzuführen sind. Wir lesen, daß Lavoisiers Versuche unter anderem auch „durch Eleganz und Kostbarkeit der angewandten Apparate Aufsehen erregten“ und daß „Mittel, wie sie ihm zu Gebote standen, nirgends sonst aufgewendet werden konnten“<sup>a)</sup>), auf welchen Umstand es in vielen Fällen zurückzuführen war, wenn andere Chemiker seine Versuche nicht bestätigen konnten. Zweifellos war es für Lavoisier, bevor es ihm aus politischen Gründen zum Verhängnis wurde, ein bedeutender Vorteil, als Steuerpächter eine finanziell so viel freiere Stellung zu besitzen als die Mehrzahl seiner mit Glücksgütern wenig gesegneten chemischen Kollegen. Und in ähnlicher Weise ist der größere Erfolg, den Davy in der Anwendung des elektrischen Stromes gegenüber Berzelius erzielte, nicht zum geringen Teil seinen reicheren Hilfsmitteln zu danken; nicht ohne Mitgefühl kann man lesen, daß Berzelius, der bereits früher als Davy die elektrolytischen Erscheinungen aufzuklären begonnen hatte, nach Davys Entdeckung der Alkalimetalle in Erriangelung einer genügend starken Voltaischen Säule nicht einmal die Nachprüfung der Versuche ganz befriedigend ausführen konnte: „Es wäre auch nicht ausgeblieben“, schreibt er, „diese beinahe ans Wunderbare grenzende Entdeckung von schwedischen Naturforschern bestätigt zu sehen; indes hat das nicht so gründlich, wie zu wünschen gewesen wäre, geschehen können, weil sie einen größeren Apparat erfordert, als sich in privaten Händen befindet“<sup>b)</sup>). Wir sehen also, daß nicht einmal für die Zeit von Lavoisier und Berzelius die Ansicht zutreffend war, die auch heute noch gelegentlich von ultrakonservativen Chemikern geäußert wird, daß die apparative Ausstattung Nebensache, die Ideen allein genügend seien; es gab und gibt Fälle, wo das Laboratorium, das die Mittel zur Anschaffung eines teuren physikalischen Apparates nicht besitzt, sich an der Lösung wichtiger chemischer Fragen nicht beteiligen kann<sup>c)</sup>.

Der Chemiker von heute wird kaum mehr die Waage als ein mehr physikalisches als chemisches Instrument ansetzen; so sehr gehört sie bereits seit langem zur notwendigen Ausrüstung jedes chemischen Instituts. Und ähnlich ging es mit anderen Hilfsmitteln, die ursprünglich ein Privileg der Physiker waren. Auch das Spektroskop darf seit Bunsen und Kirchhoff in keinem chemischen Laboratorium fehlen, und der Röntgenspektrograph ist auf dem besten Wege, sich dort den Platz neben seinem optischen Bruder zu erobern. Für

<sup>a)</sup> G. W. A. Kahlbaum u. A. Hoffmann, Die Einführung der Lavoisierschen Theorie, im besonderen in Deutschland (Monographien aus der Geschichte der Chemie I, Barth, Leipzig 1897), S. 50 u. 117.

<sup>b)</sup> H. G. Söderbaum, Berzelius' Werden und Wachsen (Monographien aus der Geschichte der Chemie III, Barth, Leipzig 1899), S. 49 u. 51; s. auch H. Rose, Gedächtnisrede auf Berzelius (Reimer, Berlin 1852), S. 4.

<sup>c)</sup> Der von Napoleon gestiftete große Volta-Preis „für die beste über das galvanische Fluidum gemachte Erfahrung“ wurde 1807 vom Institut de France Davy zuerkannt, obwohl in einer 4 Jahre älteren Arbeit Berzelius und Hisinger die wichtigsten der theoretischen Grundlagen von Davys Arbeit bereits ausgesprochen hatten. Da aber die glänzenden experimentellen Ergebnisse erst von Davy erreicht wurden — und erst mit seinen Hilfsmitteln erreicht werden konnten! — hat Berzelius selber später die Entscheidung des Instituts als berechtigt anerkannt. (Siehe seine Selbstbiographie in den Monographien aus der Geschichte der Chemie VII, Barth, Leipzig, 1903, S. 29.)

das Studium radioaktiver Stoffe und zur Anwendung der Methode der radioaktiven Indikatoren wird ihm voraussichtlich das Elektroskop bald folgen. Die Vakuumpumpe, in einfacher Ausführungsart bereits durch Bunsen dem Handwerkszeug des Chemikers zugesellt, bietet heute in einer durch Physiker und Konstrukteure gewaltig gesteigerten Leistungsfähigkeit dem Chemiker ihre Dienste an, und die sichere Beherrschung der Hochvakuumtechnik ist für viele chemische Arbeiten unabdingtes Erfordernis geworden. Während die frühere Generation von Chemikern „tiefe“ Temperaturen nur mit Kochsalz und Eis oder bestenfalls unter Verwendung von Kohlensäure-Schnee herstellte, ist heute flüssige Luft in vielen chemischen Laboratorien ein täglich gebrauchter Artikel; und wenn die durch physikalische Mittel erzielbare Herabsetzung ihrer Temperatur noch nicht ausreicht, wird bereits der Wunsch nach flüssigem Wasserstoff lebendig. Ganz entsprechend sind auch die Ansprüche an die Erzeugung „hoher“ Temperaturen gestiegen; immer mehr tritt an Stelle der alten chemischen Methode der Ausnutzung von Verbrennungswärme die Heizung durch die Energie des elektrischen Stromes, von den seltener verwendeten physikalischen Methoden, wie etwa Heizung durch Kathodenstrahlen oder atomaren Wasserstoff, ganz zu schweigen. Auch ein so durchgearbeitetes Gebiet wie die Maßanalyse hat in den letzten Jahren durch Einführung einer physikalischen Methode (potentiometrische Titration) einen sehr wichtigen Impuls erhalten.

Alles das sind bekannte Tatsachen. Da aber von diesen mehr oder weniger neuartigen und im Unterrichtspraktikum noch nicht genügend eingeführten Methoden dem einzelnen Chemiker in der Regel doch nur ein Teil aus eigener Anschauung bekannt ist, hat es die Schriftleitung dieser Zeitschrift für zweckmäßig gehalten, in einer Reihe von kurzen Aufsätzen auf die hier vorhandenen und von Chemikern vielfach noch zu wenig ausgenützten Möglichkeiten hinzuweisen. Schreiber dieses hat es übernommen, eine Anzahl von Kollegen dafür zu gewinnen, aus ihren Arbeitsgebieten über physikalische Hilfsmittel zu berichten, die auch für das chemische Laboratorium verwendbar sind, oder doch wenigstens heute schon über den Kreis der Spezialisten hinaus das Interesse der Experimentalforscher beanspruchen können. In diesen Artikeln sollen keineswegs erschöpfende Gebrauchsweisungen gegeben werden; wer mit den beschriebenen Apparaten praktisch arbeiten will, muß sich über die experimentellen Einzelheiten natürlich noch in der Originalliteratur unterrichten. Auf der anderen Seite ist zum Verständnis des Prinzips einer Methode manchmal eine etwas weiter ausholende theoretische Einführung unerlässlich. Aber den Hauptinhalt der Aufsätze, die unter dem gemeinsamen Titel „Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium“ in zwangloser Reihenfolge erscheinen werden, sollen stets Hinweise auf weniger bekannte experimentelle Hilfsmittel bilden; sie sollen Anregungen geben, die Möglichkeiten der Hochvakuumtechnik, der Erzeugung und Messung hoher und tiefer Temperaturen, der Herstellung stärkster elektrischer und magnetischer Felder, der optischen und Röntgen-Spektroskopie, der elektroskopischen Messungen usw. im chemischen Laboratorium noch mehr als bisher auszuschöpfen. Dabei ist es unvermeidlich, daß viele Leser in einzelnen Artikeln fast nur Bekanntes finden werden; vielleicht werden sie dafür durch ihnen Neues in anderen Aufsätzen dieser Serie entschädigt, denn bei der Mannigfaltigkeit der behandelten Themen hoffen wir: „Wer vieles bringt, wird manchem etwas bringen“.