

Auf diesen beiden Linien sind die Tone und Kaoline ihrer Plastizität entsprechend angeordnet. Je kleiner der Daikuhara-Wert oder der Aluminiumabbau, desto

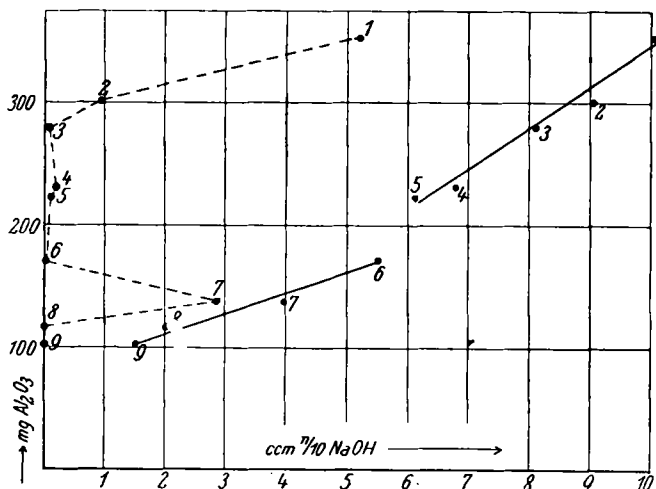


Abb. 5.

geringer ist die Plastizität; der Daikuhara-Wert ohne vorhergehende Salzsäurebehandlung in ähnlicher Weise aufgetragen, zeigt einen regellosen Verlauf (gestrichelte Linie).

Vielleicht wird es möglich sein, mit Hilfe dieser Reaktionen die Plastizität der Kaoline und Tone zahlen-

„Praktische“ Atomgewichte.

Von Prof. Dr. R. J. MEYER und Dr. F. STRUWE, Berlin.

(Eingeg. 14. August 1930.)

Die von der Deutschen Atomgewichtskommission veröffentlichten „praktischen“ Atomgewichte werden von N. Schoorl^{1,*)} und G. Bruhns^{2,*)} in zweifacher Beziehung beanstandet. Erstens wird für die Zwecke der Praxis eine Abrundung der Dezimalstellen auf drei bis vier Ziffern im ganzen gefordert, damit dem Chemiker weitschweifige Rechnungen, die der tatsächlich erreichten Genauigkeit der Analyse nicht entsprechen, erspart bleiben. Zweitens wird eine Reduktion der Atomgewichte, die sich auf Wägungen im Vakuum beziehen, auf Wägung in Luft gefordert, da in der Praxis stets in Luft gewogen wird und die Analysenergebnisse bei Ausrechnung mittels Vakuum-Atomgewichten angeblich fehlerhaft werden. — Im Zusammenhang mit diesen beiden Einwänden wird ferner die Bezeichnung „praktische Atomgewichte“ bemängelt.

Die ersten Veröffentlichungen von Schoorl¹⁾ und von Bruhns²⁾ hatte bereits A. Thiel³⁾ einer Kritik unterzogen. Nach Fertigstellung unseres Manuskripts ist nun eine neue Erörterung dieser Fragen von A. Thiel⁴⁾ erschienen, die im Ergebnis mit unserem hier vertretenen Standpunkt übereinstimmt. Trotzdem erscheint es nicht überflüssig, noch einmal auf die Frage zurückzukommen, weil unsere Ausführungen zum Teil über die von Thiel hinausgehen und auch, weil es wünschenswert ist, die gemeinsamen Feststellungen zu unterstreichen. Die Gegner unserer Auffassung werden sich dann hoffentlich endgültig zu der Meinung bekehren, daß nicht die „praktischen“ Atomgewichte unpraktisch sind, sondern die Vorschläge, die sie mit so großer Energie verteidigen.

Tabelle 7.

Nr.	Bezeichnung	Daikuhara-Wert		HCl Abbau Al ₂ O ₃ mg	Plastizität
		vor der Behandlung mit HCl	nach der Behandlung mit HCl		
1	Wildstein Neudorfer Tonwerke				
	Ia Glashafen Ton	5,22	10,05	325,5	hochplastisch
2	Wildstein Neudorfer Tonwerke				
	Steingutton Marke BW	0,92	9,02	300,5	sehr plastisch
3	Wildstein Neudorfer Tonwerke				
	Steingutton Marke B	0,08	8,50	280,0	sehr plastisch
4	Elektrosmose Edelkaolin	0,18	6,78	230,0	plastisch
5	Kemmlitz-Müglener sekundärer geschlämmter Ton	0,08	6,10	221,8	plastisch
6	Zettlitzer Kaolin	0,0	5,48	171,2	plastisch
7	Dölauer Kaolin	2,86	3,94	137,5	nicht plastisch
8	Chinaclay	0,0	2,02	117,6	nicht plastisch
9	Eisenberger Rohkaolin	0,0	1,50	104,5	nicht plastisch

mäßig auszudrücken und einen Einblick zu gewinnen in die bisher vollkommen ungeklärten Ursachen der Plastizität.

Ich möchte meinen Vortrag nicht schließen, ohne meinen ganz besonderen Dank der Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft auszusprechen, die mir die reichen Mittel zur Durchführung der Versuche zur Verfügung stellte. [A. 107.]

Bezeichnung: Praktische Atomgewichte.

Es mag dahingestellt bleiben, ob die Bezeichnung „praktische Atomgewichte“ in dem Sinne, in dem sie von der Deutschen Atomgewichtskommission gebraucht wird, vielleicht nicht ganz glücklich gewählt ist. Jedenfalls läßt sich aber das Wort „praktisch“ nicht, wie Bruhns²⁾ meint, einfach durch „wissenschaftlich“ ersetzen, da es hier auf eine Unterscheidung von den Einzelatomgewichten der Isotopen ankommt. Mit „praktisch“ ist also das Atomgewicht gemeint, das sich als Durchschnittswert für das Isotopengemisch in seinem auf der Erde natürlich vorkommenden konstanten Mischungsverhältnis ergibt. Man könnte demnach vielleicht Bezeichnungen wie „Mischatomgewichte“ oder „mittlere Atomgewichte“ an Stelle des Ausdrucks „praktische Atomgewichte“ wählen.

Abrundung der Atomgewichte.

Was nun die beiden Forderungen nach der Abrundung der Atomgewichtswerte und der Reduktion der Vakuumwägung auf Luftwägung betrifft, so hebt die erste Forderung die zweite auf, wie schon A. Thiel³⁾ auseinandergesetzt hat. Tatsächlich zeigen auch die Tabellen von Schoorl¹⁾ und von Bruhns²⁾, daß außer beim Wasserstoff in keinem einzigen Falle das nach Reduktion auf Luft abgerundete Atomgewicht anders lautet als das unmittelbar abgerundete Vakuumatomgewicht. Die Abrundung der genauen Atomgewichte liegt aber wohl außerhalb des Aufgabenkreises der Atomgewichtskommissionen, da sie jeder selbst vornehmen kann*). Übrigens wird eine übertriebene Genauigkeit beim Rechnen nicht durch Abrundung der Zahlen beseitigt; denn sofern jemand mit

*) Diese Meinung vertritt auch die Deutsche Atomgewichtskommission in ihrem zehnten Bericht: Ber. Dtsch. chem. Ges. 63, 2 [1930].

fünfstelligen Logarithmen arbeitet, wird selbst die weitest gehende Abrundung eines Atomgewichts ihn nicht dazu zwingen, auch den Logarithmus abzurunden; umgekehrt aber zwingt der Gebrauch vielstelliger Logarithmen den Benutzer, die Atomgewichte der Deutschen Atomgewichtskommission abzurunden. Außerdem wird ja heute überall mit den bewährten Küster-Thielschen Tabellen gearbeitet, denen man unmittelbar die Logarithmen für alle Atom- und Molgewichte entnehmen kann, so daß für den Benutzer eine Abrundung der zugrunde liegenden Atomgewichte keine Vereinfachung bedeutet und für die Fortlassung überflüssiger Dezimalstellen wiederum nur ausschlaggebend ist, ob man die Mantissen der Wägungsergebnisse und den Numerus des Endresultates in einer vier- oder fünfstelligen Logarithmentafel nachschlägt. Die Benutzung von vierstelligen Logarithmen ist also, wie auch Thiel meint, für diesen Zweck durchaus zu empfehlen.

Reduktion der Vakuum-Atomgewichte auf Luftwägung.

Werden zu besonders genauen Berechnungen mehr Dezimalstellen verlangt, als die abgerundeten Atomgewichte aufweisen, so fordern Schoorl^{1,4)} und Bruhns^{2,5)}, daß nicht die von der Atomgewichtskommission veröffentlichten Vakuum-Atomgewichte verwendet werden, sondern Luft-Atomgewichte, d. h. solche, die angeben, wieviel ein Grammatom der betreffenden Substanz in Luft, also unter Mitwirkung des Auftriebs der Substanz und der Gewichte wiegt. Ebenso wird natürlich zur Analysenberechnung die Benutzung von Umrechnungsfaktoren gefordert, die aus Luft-Atomgewichten abgeleitet sind. Begründet wird dies damit, daß die in der analytischen Praxis der Berechnung zugrunde liegenden Wägungen in Luft ausgeführt werden und deshalb durch Benutzung der Vakuum-Atomgewichte und -Umrechnungsfaktoren merkliche Fehler entstehen sollen.

Hiergegen spricht, daß ein auf Luftwägung bezogenes Atomgewicht keine Naturkonstante ist, sondern eine vom Gewichtematerial (Al, Messing, Pt) und von der Bindungsweise, in der sich das betreffende Atom befindet, also vom wechselnden Atomvolumen abhängige Größe. Freilich könnte man hierfür willkürliche Normen vereinbaren, hätte man es mit nur kleinen Schwankungen des Atomvolumens zu tun und wäre dann ein wirklicher Vorteil gegenüber der Berechnung mit Vakuum-Atomgewichten vorhanden. Beides ist jedoch nicht der Fall.

Es muß im Gegensatz zu Schoorl¹⁾ und Bruhns⁵⁾ festgestellt werden, daß das Kopp'sche Gesetz der Additivität der Atomvolumina in vielen Fällen nicht mit praktisch ausreichender Genauigkeit gilt, selbst nicht nach empirischer Abänderung verschiedener Atomvolumina, wie sie von Schoorl¹⁾ vorgenommen wurde. Wenn Schoorl z. B. das Atomvolumen 45,5 für Kalium als Metall auf 22 für Kalium in Verbindungen herabsetzt, während in der Verbindung KH (Molvolumen 50) mit H (Atomvolumen 6) für K trotzdem 44 folgt, so ist dies ebenso unbefriedigend, wie das von Schoorl angenommene Atomvolumen 13 für Calcium als Mittel aus Werten zwischen 6 bis 20 (für verschiedene Verbindungen) und sogar 26 (für das Element). Diesen Werten 6 und 26 des Atomvolumens entspricht aber ein Luft-Atomgewicht des Ca von 40,069 bzw. 40,045, also eine viel größere Differenz als die bei Schoorl und Bruhns angegebene und beanstandete zwischen Luft-Atomgewicht 40,06 und Vakuum-Atomgewicht 40,07. Ähnlich finden wir bei Schoorl¹⁾

das Atomvolumen des Kohlenstoffs in aromatischen Verbindungen zu 9, in Graphit zu 6, in aliphatischen Verbindungen ebenfalls zu 6 angegeben; fügen wir hinzu, daß im letzteren Falle meist Werte bis 12 vorkommen, daß für Diamant 3,4 gilt, daß in Schwefelkohlenstoff (Molvolumen 61) mit Schoorls Wert für Schwefel (16) das Atomvolumen des C zu 29 (1) folgt, so zeigt sich, daß die Spannweite der Atomvolumina hier noch bedeutender ist als beim Calcium. Dem C-Atomvolumen 3,4 entspricht das Luft-Atomgewicht 11,998, dem C-Atomvolumen 29 das Luft-Atomgewicht 11,966, also eine Differenz von 0,032, während die von Schoorl und Bruhns beanstandete Differenz zwischen Luft- und Vakuum-Atomgewicht des C nur 0,0005 bis 0,0006 beträgt! Schoorl und Bruhns sind also hiernach mit sich selbst im Widerspruch, wenn sie einerseits die Differenzen zwischen Luft- und Vakuum-Atomgewichten als wesentlich, andererseits die Schwankungen der Atomvolumina als unwesentlich erachten.

Außerdem geht aus den Ausführungen von Schoorl und Bruhns nicht hervor, wie sie die auf Luftwägung bezogenen Molgewichte und Umrechnungsfaktoren ermittelt wissen wollen. Nach Schoorls Beispielen der Analysenberechnung⁴⁾ erfolgt die Umrechnung eines Molgewichts auf Luft mit Hilfe der gemessenen Dichte der betreffenden Verbindung; ein ganz anderes Luft-Molgewicht erhält man aber durch unmittelbare Addition der Luft-Atomgewichte, ein Weg, welcher doch der von Schoorl und Bruhns geforderten praktischen Benutzbarkeit der Luft-Atomgewichte viel mehr entsprechen sollte. Dieser Widerspruch zeigt sich bereits in den Tabellen bei Schoorl¹⁾ und Bruhns²⁾, wo für NH₃ das Luft-Molgewicht 18,02, für N und H aber die Luft-Atomgewichte 14,00 bzw. 1,001 (also NH₃ = 18,004) angegeben sind. Ähnlich würde es bei gleichem Verfahren mit den meisten Molekülen oder Radikalen gehen. Demgegenüber haben die Vakuum-Atomgewichte den Vorteil, daß sie sich ohne Fehler zu Vakuum-Molgewichten addieren lassen.

Ferner muß festgestellt werden, daß, auch wenn man von diesen Einwänden absieht, ein Vorteil durch Benutzung der Luftwerte gegenüber Vakuumwerten überhaupt nicht entsteht. Die Beispiele von Schoorl¹⁾ selbst zeigen das am deutlichsten, wenn man nur die dabei unterlaufenen Irrtümer beseitigt. Schoorl berechnet Idealanalysen, d. h. er nimmt an, daß z. B. ein Mol C₁₀H₂₂ beim Analysenprozeß genau die äquivalente Menge CO₂ liefert, so daß der gefundene Prozentgehalt an C in C₁₀H₂₂ zu

$$x = 100 \cdot \frac{(\text{CO}_2)_{\text{Luft}}}{(\text{C}_{10}\text{H}_{22})_{\text{Luft}}} \cdot (\text{Faktor})_{\text{Luft}}$$

herauskommt, wobei

$$(\text{Faktor})_{\text{Luft}} = \frac{(\text{C})_{\text{Luft}}}{(\text{CO}_2)_{\text{Luft}}}$$

ist; also ergibt sich

$$x = 100 \cdot \frac{(\text{CO}_2)_{\text{Luft}} \cdot (\text{C})_{\text{Luft}}}{(\text{C}_{10}\text{H}_{22})_{\text{Luft}} \cdot (\text{CO}_2)_{\text{Luft}}}$$

Dieses (von Schoorl zahlenmäßig) mit Luftfaktoren berechnete Resultat x kann man nun nicht, wie es Schoorl hier tut, zur Prüfung auf seine Richtigkeit mit einem theoretischen Resultat x* vergleichen, welches selbst nur ein Verhältnis von Luft-Atomgewichten bzw. -Molgewichten darstellt:

$$x^* = 100 \cdot \frac{(\text{C})_{\text{Luft}}}{(\text{C}_{10}\text{H}_{22})_{\text{Luft}}}$$

Man vergleicht nämlich auf diese Weise rechnerisch identische Werte oder, anders ausgedrückt, man muß unter allen Umständen vollkommene Übereinstimmung zwischen x und x^* erhalten, so daß diese Art der Berechnung jeder Beweiskraft entbehrt. Der kleinen Differenz, die Schoorl findet, und die durch das Einsetzen von Zahlen bedingt ist, kommt also keine tatsächliche Bedeutung zu. Man muß vielmehr obiges Resultat x mit dem aus Vakuum-Atomgewichten berechneten Wert

$$x_{\text{Vak.}}^* = 100 \frac{(C)_{\text{Vak.}}}{(C_{10}H_{22})_{\text{Vak.}}}$$

als theoretischem Resultat vergleichen, wie Schoorl dies in seinem anderen Beispiel (Cl-Bestimmung in NaCl) auch selbst tut. Nimmt man nun die als notwendig erkannte Berichtigung bei der C- und H-Bestimmung in $C_{10}H_{22}$ vor und folgt im übrigen Schoorls Berechnungen, so zeigen seine Beispiele folgendes:

	Cl in NaCl %	C in $C_{10}H_{22}$ %	H in $C_{10}H_{22}$ %
Theoretisch aus Vakuum-Atomgewichten berechnet	60,658	84,402	15,598
Analysen-berechnung { mit Vakuum-faktor	60,679	84,502	15,605
(ideal) { mit Luftfaktor	60,662	84,490	15,514
Fehler { bei Berechnung m. Vakuumfaktor . . .	+ 0,021	+ 0,100	+ 0,007
bei Berechnung m. Luftfaktor . . .	+ 0,004	+ 0,088	- 0,084

Für C bedeutet also die Benutzung der Luftwerte gegenüber den Vakuumwerten praktisch keine Verringerung des Fehlers, für H sogar eine Vergrößerung des Fehlers um das 12fache (!) (vom Vorzeichen abgesehen). Nur bei Cl ist der Fehler mit Luftwerten fünfmal kleiner als mit Vakuumwerten. Doch gerade hier beträgt selbst der größere Fehler nur 0,03% des Resultats, was wohl auch bei einigermaßen hohen Genauigkeitsansprüchen unberücksichtigt bleiben darf, während bei C, wo der Fehler 0,1% des Resultats ausmacht, also eine Verbesse-

rung wirklich wünschenswert wäre, die Berechnung mit Luftwerten völlig versagt und bei H sogar den Fehler von kaum 0,05% auf mehr als -0,5% des Resultats erhöht.

Die größten Fehler ergeben sich immer bei der Berechnung des Wasserstoffgehaltes: Wie eben bei $C_{10}H_{22}$ -0,5%, erhält man z. B. bei CaH_2 mit den Luftwerten einen Fehler von -0,6%, indem sich der H-Gehalt theoretisch zu 4,790%, mit Luft-Atomgewichten jedoch nur zu 4,760% ergibt. Dies beruht darauf, daß H mit dem angenommenen Atomvolumen 6 eine fiktive Dichte von knapp 0,17 besitzt, die also weit unter den Dichtewerten aller praktisch zur Wägung kommenden Stoffe liegt. Hier wie auch in anderen Fällen, wo noch höhere Genauigkeit gewünscht wird, hilft eben nur — da die Berechnung mit Luft-Atomgewichten ebenso falsche Resultate gibt wie die mit Vakuum-Atomgewichten — eine Reduktion der Wägungen selbst auf Vakuum, was mittels einer Tabelle⁷⁾ für alle vorkommenden Dichten der zu wägenden Stoffe und für Benutzung von Pt-, Messing- oder Al-Gewichten leicht möglich ist. Nur so erhält man ein Resultat, das die eindeutige Frage: „Wieviel Prozent der Masse einer Substanz beträgt die Masse des gesuchten Bestandteiles?“ beantwortet.

Wir glauben hiermit nachgewiesen zu haben, daß die Benutzung von Luft-Atomgewichten an Stelle von Vakuum-Atomgewichten in der Praxis der chemischen Analyse keine Vorteile bietet. [A. 117.]

Literaturnachweis.

- ¹⁾ N. Schoorl, Ztschr. analyt. Chem. 57, 209 [1918].
- ²⁾ G. Bruhns, Ztschr. angew. Chem. 42, 645 [1929].
- ³⁾ A. Thiel, Chem.-Ztg. 53, 813 [1929].
- ⁴⁾ N. Schoorl, ebenda 54, 133 [1930].
- ⁵⁾ G. Bruhns, Ztrbl. Zuckerind. 38, 288 [1930].
- ⁶⁾ A. Thiel, Chem.-Ztg. 54, 617 [1930].
- ⁷⁾ Landolt-Börnstein, 5. Auflage, S. 49.

Analytisch-technische Untersuchungen

Die maßanalytische Bestimmung einiger seltenerer Metalle mittels der visuellen Leitfähigkeitstiteration.

Von Dr. E. ROTHER und Prof. Dr. G. JANDER, Göttingen.

Anorganische Abteilung des allgemeinen chemischen Universitätslaboratoriums, Göttingen.

(Eingeg. 11. Juli 1930.)

Im folgenden beschreiben wir konduktometrische Titrationsverfahren für Molybdän, Wolfram und Thallium, die sich im Vergleich zu den üblichen gravimetrischen Methoden weit schneller und nicht weniger exakt ausführen lassen. Für das Wolfram gibt es überhaupt noch keine einwandfreie maßanalytische Bestimmungsmöglichkeit; diese Lücke dürfte nunmehr durch das konduktometrische Verfahren ausgefüllt sein.

1. Molybdän.

Von den gravimetrischen Methoden zur Bestimmung des Molybdäns¹⁾ sind die exaktesten und daher am häufigsten durchgeführten die, bei welchen das Molybdän als Trisulfid²⁾ oder als Bleimolybdat³⁾ gefällt wird. Jedoch ist bei dieser Bestimmung darauf zu achten, daß ein unnötig großer Überschuß des Fällungsmittels ver-

mieden wird. Man läßt daher die Bleisalzlösung aus einer Bürette vorsichtig zu der essigsäuren Molybdatlösung hinzuströmen, bis kein Niederschlag mehr entsteht, und prüft durch Tüpfeln mit Tannin, ob alles Molybdän gefällt ist.

Die maßanalytischen Verfahren beruhen größtenteils darauf, daß das in der sechswertigen Stufe vorliegende Molybdän durch ein geeignetes Reduktionsverfahren zur entsprechenden Verbindung des dreiwertigen Molybdäns reduziert und diese dann durch Kaliumpermanganat wieder zur Verbindung des sechswertigen Molybdäns oxydiert wird⁴⁾. Die Schwierigkeit hierbei besteht darin, das gesamte Molybdän einheitlich auf eine bestimmte niedere Oxydationsstufe zu bringen. Aus diesem Grunde verlangt diese Titrationsmethode

¹⁾ Eine vortreffliche Übersicht gibt R. B. Moore in „Die chemische Analyse seltener technischer Metalle“, Leipzig 1927.

²⁾ Döhler, Chem.-Ztg. 24, 537 [1900]; Blair, Journ. Amer. chem. Soc. 30, 1229 [1908].

³⁾ Rüdigsüle, Nachweis, Bestimmung und Trennung der chemischen Elemente, Bd. II, 623 [1914]; Strebing, Chem. Ztrbl. 89, 378 [1918].

⁴⁾ Reissaus, Ztschr. analyt. Chem. 66, 50 [1925].