

Mitteilungen.

373. Theodore Williams Richards: Neuere Untersuchungen über die Atomgewichte.

(Vortrag, gehalten vor der Deutschen Chemischen Gesellschaft am 1. Juni 1907.)

Meine Herren!

Dem Vorstand der Deutschen Chemischen Gesellschaft danke ich herzlichst für die freundliche, an mich gerichtete Aufforderung, hier über neuere Untersuchungen betreffs der Atomgewichte vorzutragen. Auch Ihnen Allen danke ich für Ihre gütige Anwesenheit. Jedermann würde über eine solche Gelegenheit, wo in der Welt sie auch sich ihm böte, glücklich sein; für einen Chemiker unter Chemikern in Berlin ist sie besonders wertvoll, denn Berlin ist heutzutage als das Zentrum chemischer Gedanken und Experimente in der ganzen weiten Welt aufzufassen.

Meine Herren! Ich soll Ihnen heute über einen Gegenstand vortragen, der mir einer der interessantesten und bezauberndsten zu sein scheint, so weit es sich um wissenschaftliche Dinge handelt. Denn die Atomgewichte sind nicht etwa bloß trockne Ziffern ohne weitere Bedeutung, sondern sie stehen zweifellos auch im Zusammenhang mit der wahren Natur der Materie, und ihre Größen lassen der intellektuellen Spekulation einen weiten Spielraum.

Es ist nicht nötig, vor dieser Hörschaft von Fachgelehrten auf die Geschichte der Atomgewichtsbestimmung einzugehen. Sie alle wissen, daß Richter zuerst die Idee der bestimmten Verbindungsproportionen aufgenommen hat, daß Dalton unabhängig davon diese Idee wieder entdeckt und zu ihr den Begriff der multiplen Proportionen hinzugefügt hat, und daß Berzelius, Dumas, Marignac, Stas und viele andere Forscher große Abschnitte ihres Lebens der genauen Wertung dieser fundamentalen Zahlen gewidmet haben.

Der auffallendste Fortschritt in allen diesen Reihen wachsender Genauigkeit ist vielleicht von Berzelius erzielt worden, der gewaltig über die Arbeit seiner englischen Vorgänger hinausragte. Mit der Steigerung der Verfeinerungen wurde es schwerer und schwerer, irgend eine Neuerung zu den vorhergehenden hinzuzufügen, so daß die nächsten Schritte nicht so schnell folgten; aber nichtsdestoweniger machten Marignac und besonders Stas beträchtliche weitere Fortschritte.

Es konnte nicht erwartet werden, daß jede dieser Arbeiten frei von Fehlern war, denn Vollkommenheit ist kein Charakteristikum

menschlichen Strebens irgend einer Richtung. Und in der Tat sind in manchen Teilen der Untersuchungen aller dieser »alten Meister« Fehler gefunden worden. Nichtsdestoweniger aber ist ihr Werk wohl eines sorgfältigen Studiums wert. Viele Anregungen kann man aus den Schriften dieser fleißigen und befähigten Männer entnehmen, aber jede derartige Anregung muß gründlichst im Sinne der neuen physikalischen Chemie nachgeprüft werden.

Der Gegenstand des heutigen zusammenfassenden Vortrages berührt indessen nicht die älteren Atomgewichtsbestimmungen, sondern mehr diejenigen der neuesten Zeit. Um das Verständnis des Gegenstandes etwas klarer zu gestalten, wird es sich vielleicht verlohnen, kurz die Haupterfordernisse im Umriß wiederzugeben, die ein Experimentator, der einer derartigen chemischen Bestimmung näher tritt, braucht.

Vor allen Dingen sind vier wesentliche Bedingungen bei diesem Beginnen zu erfüllen, wenn die Bestimmung einen Wert haben soll.

An erster Stelle muß eine passende Substanz gefunden werden, die man in vollkommen reinem Zustande erhalten kann

Zweitens darf diese Verbindung neben dem zu studierenden Elemente nur Elemente mit wohlbekanntem Atomgewicht enthalten.

Drittens muß die Valenz der Elemente in dieser Verbindung wohl definiert sein; die Substanz darf z. B. nicht aus einer Mischung zweier Oxydationsstufen bestehen.

Viertens muß die ausgewählte Verbindung für die Analyse geeignet sein, bezw. ihre exakte Synthese aus den gewogenen Elementen möglich sein.

Diese vier Erfordernisse liegen alle so auf der Hand, daß eine weitere Spezialisierung hier nicht notwendig ist. Ihre Erfüllung ist indessen nicht immer leicht, und oft sind weitgehende chemische und physikalisch-chemische Kenntnisse erforderlich, um die richtige Auswahl der zu studierenden Substanz zu sichern. Manch eine sonst ausgezeichnete Arbeit ist wertlos geworden durch eine anfänglich falsche Auswahl des Materials; denn oft führt noch so große Sorgfalt zu keinem wichtigen Ergebnis, wenn die verwendete Substanz ungeeignet war.

Ein großer Teil des Erfolgs der modernen genaueren Arbeiten über Atomgewichte ist nur auf diese sorgfältige Auswahl des Materials zurückzuführen.

Nach der Auswahl des Materials zerfällt die darauf folgende praktische Arbeit naturgemäß in zwei Teile:

Erstens die qualitative Ausführung der Darstellung genügender Mengen wirklich reiner Substanzen, und

Zweitens die quantitative Bestimmung ihrer Zusammensetzung oder ihre Vergleichung mit gewogenen Mengen anderer reiner Stoffe.

Auf die Reinheit des Materials wird nicht immer genügende Sorgfalt gelegt. Nicht selten verwendet jemand unendliche Mühe auf die Messung irgend welcher Eigenschaften, die eine Substanz besitzt, welche so unrein ist, daß sie keinen Augenblick weiterer Berücksichtigung wert wäre. Selbst Stas hat bei aller seiner Vorsicht nicht immer ein einigermaßen zufriedenstellendes Resultat in dieser Hinsicht erzielt. Jedoch nicht nur anorganische Chemiker und Physiker haben auf Reinheit des Materials zu sehen; die Methoden, die bei den genauesten Arbeiten angewendet werden, sind besonders auch auf die Produkte der organischen Synthese anwendbar. Je komplizierter in der Struktur und je ähnlicher die miteinander gemischten Substanzen sind, um so wissenschaftlicher und gründlicher müssen die Hilfsmittel sein, die man zur Darstellung jeder von ihnen in reinem Zustande braucht. Diese Tatsache ist niemals klarer als neuerdings gerade hier in Berlin anerkannt worden.

Die Reinheit der Präparate ist auch ebenso wichtig im quantitativen Vorgang der Analyse, obgleich dieser selbstverständlich weit verschieden von dem qualitativen bezüglich der einzelnen Umstände seiner Ausführung ist.

Bei der qualitativen Reindarstellung könnte man mitunter 90 % der Substanz ohne irgend welche ängstliche Bedenken verlieren; bei der quantitativen Bestimmung dagegen darf nicht der einhunderttausendste Teil der Substanz verloren gehen, wenn man diesen Verlust verhindern kann. Nichtsdestoweniger wünscht in beiden Fällen der Forscher, am Ende seines Prozesses eine vollständig reine Substanz zu erhalten, die mit keinerlei zufälligen Verunreinigungen irgend welcher Art behaftet ist. Insoweit sind beide Prozesse analog und gestatten dieselben Betrachtungen.

Diese Frage hat soviel mit dem Erfolg moderner Arbeit zu tun, daß wir sie jetzt ausführlicher besprechen müssen.

Verschiedene Umstände physikalisch-chemischer Art sind von allgemeiner Bedeutung in ihrem starken Einfluß auf die Reinheit fast aller Präparate. Sie lassen sich allgemein aus der Tatsache herleiten, daß wir gewöhnlich die Materialien durch Änderung des Zustandes oder der Phase, in welcher sie vorhanden sind, reinigen. Wir reinigen z. B. ein Salz durch Auflösen und Krystallisieren. Hierbei bringen wir es zunächst in die flüssige Phase und dann wiederum in den festen Zustand zurück. Weiter reinigen wir eine Flüssigkeit durch Destillation, ein Prozeß, welcher natürlich ebenfalls eine doppelte Phasenänderung einschließt. Daher hängt der Grad der Reinigung,

die man auf irgend einem solchen Wege ausübt, in jedwedem Falle davon ab, was in dem Augenblick der Abscheidung der neuen Phase sich ereignet, sowie von der Vollständigkeit, mit der diese Phase von der zurückbleibenden getrennt werden kann.

Eine dieser allgemein gültigen Regeln ist folgende:

Jede Substanz, die sich in einer festen Phase abscheidet, hat die Neigung, auf ihrer Oberfläche oder in ihrem Innern einen Teil der anderen Substanz in der Phase, aus der sie abgeschieden wurde, zurückzuhalten¹⁾.

Diese Neigung kann sehr groß sein, wie in dem Falle der isomorphen Substanzen, oder sehr klein, wie in dem Falle des Einschlusses von Wasserstoff in elektrolytisch dargestelltem Metall. Sie zeigt sich bei den Erscheinungen, die man feste Lösung oder Okklusion und Adsorption nennt. Zu diesen zwar prinzipiell verschiedenen, aber im vorliegenden Falle in gleicher Weise wirkenden Erscheinungen kommt für praktische Zwecke noch die weniger innige Inklusion kleiner Zellen der ursprünglichen Phase in die neue feste hinzu. Praktisch kann man niemals mit Sicherheit, wenn man nicht das Gegenteil beweisen kann, annehmen, daß eine neugebildete feste Phase nicht einen Teil derjenigen, aus welcher sie hervorgegangen ist, einschließt. Viele Beispiele könnte man hierfür angeben.

Alle Niederschläge oder Krystalle aus wäßrigen Lösungen enthalten Wasser, das nicht chemisch gebunden ist, selbst die wundervoll glänzenden und anscheinend trocknen Krystalle des elektrolytischen Silbers. Dieses scheint sehr rein zu sein, aber es enthält in Wirklichkeit sowohl Wasser als auch Silbernitrat²⁾.

Daher muß man in der Regel jede solche feste Substanz, welche genau zu wägen ist, in einer trocknen Atmosphäre vor dem Wägen schmelzen, um zufällig vorhandenes Wasser auszutreiben. Einfaches Erhitzen, selbst auf 200° oder höher, ist nicht hinreichend, da die Spuren der eingeschlossenen Flüssigkeit nicht imstande sind, ihren Weg aus der dicht gefügten festen Struktur zu erzwingen.

Ja, nicht nur ein Teil der Flüssigkeit wird auf obige Weise mit jedem Niederschlage mitgerissen, sondern es können auch Spuren irgend welcher anderen Substanzen, die in der Lösung vorhanden sind, ebenfalls mit eingeschlossen werden³⁾. Bei allen möglichen gegenseitigen Fällungen enthält leicht der Niederschlag Spuren aller

¹⁾ Richards, Ztschr. für physikal. Chem. **46**, 189 [1903].

²⁾ Lord Rayleigh und Mrs. Sidgwick, Phil. Trans. **175**, 470 [1884]. — Richards, Proc. Amer. Acad. **23**, 177 [1887]. — Richards, Collins und Heimrod, Ztschr. f. phys. Chem. **37**, 336 [1900].

³⁾ z. B. Richards und Parker, Proc. Amer. Acad. **31**, 67 [1894].

anwesenden Säuren und Basen neben den Elementen, die der Hauptsache nach den Niederschlag zusammensetzen. Silberchlorid z. B., das aus einer Lösung von Natriumchlorid durch Silbernitrat gefällt ist, kann Spuren von Natriumchlorid, Silbernitrat oder Natriumnitrat enthalten, je nach der Art der Fällung¹⁾. Die einzige Methode, sich gegen diese Fehler zu schützen, liegt in der Ausführung der Fällung aus möglichst verdünnten Lösungen.

Derjenige Anteil der Substanz, der auf diese Weise nur an der Oberfläche festgehalten oder adsorbiert wird, kann in der Regel durch gründliches Waschen entfernt werden, aber ein Teil ist möglicherweise unterhalb der Oberfläche eingeschlossen, und diesen Teil kann keinerlei Waschen entfernen.

Offenbar können Niederschläge, die eine lockere, schwammige Beschaffenheit haben, z. B. Silberchlorid, erfolgreicher ausgewaschen werden, als starre, krystallinische; denn die innersten Poren der schwammigen Niederschläge sind zugänglich, während diejenigen der krystallinischen einem ganz festen Gefüge angehören.

Nicht nur feste Körper, die sich aus Flüssigkeiten gebildet haben, neigen dazu, die Verunreinigungen, welche sie im Augenblick ihrer Bildung umgeben, festzuhalten, sondern auch feste Körper, die aus anderen festen Körpern hervorgegangen sind, zeigen dieselbe Neigung. So enthält Kupferoxyd, das man durch Glühen des basischen Nitrats dargestellt hat, stets Stickstoff, welcher erst bei der Temperatur, bei der das Oxyd sich zu zersetzen beginnt, entfernt wird. Der Gefangene ist nicht imstande zu entweichen, bevor nicht die Gefängniswände niedergerissen sind²⁾.

In beträchtlichem Grade ist der Grund für die Überlegenheit der neuesten Atomgewichtsbestimmungen gegenüber den älteren Arbeiten von Stas und seinen Zeitgenossen auf die sorgfältige Entfernung dieser Fehlerquellen zurückzuführen.

Nicht nur eingeschlossen wird eine Flüssigkeitsphase zum Teil in einen festen Körper, der sich aus ihr abscheidet, sondern es haftet auch eine Menge Flüssigkeit an der Oberfläche des festen Körpers. Für die Darstellung reiner Substanzen spielt das Abschleudern der Krystalle bei der Entfernung der anhaftenden Mutterlauge eine große Rolle. Die Vorzüge des Zentrifugierens, das seit langem in der Technik angewendet wird, haben merkwürdigerweise bei wissenschaftlichen Forschern nur wenig Anklang gefunden. Zweifellos hat ihre ununterbrochene Anwendung seit fünfzehn Jahren viel zu dem Erfolg

¹⁾ Richards und Wells, Ztschr. f. anorg. Chem. **46**, 88 [1905].

²⁾ Richards, Ztschr. f. anorg. Chem. **1**, 196 [1892]. Proc. Amer. Acad. **26**, 281 [1891]; **33**, 399 [1898]; **38**, 200 [1903].

der Atomgewichtsbestimmungen an der Harvard-Universität beigetragen ¹⁾).

Die Anwendung der Zentrifuge zum Abschleudern der Krystalle sollte in allen chemischen Laboratorien einen Platz finden, ob es sich nun um organische, anorganische oder physikalisch-chemische Probleme handelt.

Jetzt kommen wir zu der Behandlung noch einer allgemeinen und wichtigen Erscheinung. Alle Flüssigkeiten neigen dazu, etwas von einer anderen Phase aufzunehmen, mit welcher sie in Berührung kommen, sei sie nun flüssig, fest oder gasförmig. Mitunter ist die Löslichkeit so gering, daß sie vernachlässigt werden könnte; aber weit häufiger, als meist angenommen wird, ist ihr Betrag beachtenswert. Die Gefäße, in welchen die Operation ausgeführt wird, sind ebenso löslich wie die Niederschläge, die darin hervorgerufen werden, oder die Gase darüber. Stas, der in Glasgefäßen arbeitete, war niemals imstande, seine Salze frei von Kieselsäure zu erhalten. Die reichliche Verwendung von Platingefäßen und Gefäßen aus geschmolzenem Quarz bei modernen Arbeiten ist ein weiterer Grund für die Genauigkeit, die man jetzt erzielt hat.

Die eventuelle Löslichkeit der Niederschläge beeinflußt auch das Resultat der endgültigen quantitativen Analyse der Substanz in leicht verständlicher Weise. Wenn ein Niederschlag etwas in Wasser löslich ist, dann kann er natürlich nicht vollständig auf dem Filter gesammelt werden, und man muß daher irgendwelche Maßregeln ergreifen, um den Betrag, welcher noch in Lösung zurückbleibt, zu bestimmen.

Weiter kommt in Betracht, daß der Endpunkt einer Reaktion schwierig zu entdecken sein wird, wenn der salzförmige Niederschlag zum Teil in Lösung bleibt; denn dieser gelöste Anteil wird durch jedes der beiden Ionen, aus denen er besteht, gefällt werden. Dies ist bekanntlich eine Konsequenz der annähernden Konstanz des sogenannten Lösungsproduktes. Daher wird eine Lösung von Chlorsilber sowohl durch ein Silbersalz als durch ein Chlorid gefällt. In einigen Fällen hat Stas diese Erscheinung erkannt, besonders bei seinen späteren Arbeiten, aber er hat sie nicht immer hinreichend beachtet. Das einfache Instrument, welches er zur Messung von Niederschlägen empfahl, die man durch Hinzufügen geeigneter Reagenzien zu solchen Lösungen hervorruft, ist seitdem verbessert und zu allgemeiner Anwendung gebracht worden und hat den Namen »Nephelometer« oder »Wolkenmesser« erhalten ²⁾).

¹⁾ Richards, Journ. Amer. Chem. Soc. **27**, 104 [1905].

²⁾ Richards, Ztschr. f. anorg. Chem. **8**, 269 [1895]. — Richards und Wells, Amer. Chem. Journ. **31**, 235 [1904]. — Richards, ibid. **35**, 510 [1906].

Mit diesem Instrumente, das Sie hier auf dem Tisch sehen, können winzige Spuren suspendierter Niederschläge annähernd aus der Helligkeit des Lichtes, das von ihnen reflektiert wird, bestimmt werden. Die Konstruktion ist sehr einfach. Zwei leicht geneigte Reagensgläser können teilweise oder ganz vor den Strahlen einer hellen Lichtquelle durch verschiebbare Hüllen abgedeckt werden. Die Rohre werden von oben durch zwei dünne Prismen beobachtet, die ein Bild, ähnlich dem bekannten Halbschattenapparat, ermöglichen. Die unbekannte kleine Menge der gelösten Substanz wird in dem einen Reagensglas mit Hilfe eines passenden Reagens gefällt und ein bekannter Betrag genau in derselben Weise in dem anderen Rohr behandelt. Jeder Niederschlag reflektiert nun das Licht, und die Röhren erscheinen milchig getrübt. Stellen sich dann die undurchsichtigen Hüllen bei genau derselben Höhe ein, und liefert dort der Niederschlag dem Auge in beiden Röhren die gleiche Färbung, so kann man annehmen, daß die Niederschläge gleich groß sind.

Wenn andererseits die Hülle über dem Normalrohr z. B. zweimal so hoch als die andere gezogen werden muß, dann kann man annehmen, daß der erste Niederschlag ungefähr zweimal so reichlich war.

Demgemäß kann man nun ein neues Normalrohr mit einem bekannten Betrag herstellen, ungefähr halb so konzentriert wie vorher, und einen neuen Vergleich anstellen. Auf diesem Wege kann man in sehr kurzer Zeit den Betrag eines suspendierten Niederschlages in dem unbekannten Rohr mit beträchtlicher Genauigkeit bestimmen und danach die Spur der gelösten Substanz feststellen.

Dieses Instrument, das Nephelometer, spielte eine wichtige Rolle für die Genauigkeit der modernen Arbeiten, indem es das Auffinden von Spuren von Substanzen ermöglichte, die sonst nicht hätten bestimmt werden können.

Die unerwünschte Lösung fester Körper in Flüssigkeiten ereignet sich besonders leicht, wenn man Salze schmilzt, um sie von Wasser frei zu erhalten. Bei den hohen erforderlichen Temperaturen werden die Gefäße oft angegriffen, und man muß fortwährend darüber wachen, daß diese Fehlerquelle vermieden wird¹⁾.

Wie Sie wissen, neigen Flüssigkeiten dazu, nicht nur feste Körper aufzulösen, sondern auch Gase, sowie auch andere Flüssigkeiten. So hat Stas zweifellos sein Silber mit Sauerstoff verunreinigt, als er es in einer oxydierenden Umgebung schmolz. Bei seiner Methode, das Silber plötzlich abzukühlen, indem er es in Wasser tauchte, konnte der Sauerstoff nicht entweichen. Der Fehler von 0.05 % in seinem

¹⁾ z. B. Richards und Stähler, diese Berichte **39**, 3617 [1906].

Atomgewichtswerte für Chlor muß auf diese Quelle zurückgeführt werden; denn er nahm an, daß sein Silber rein sei, und daß die Gewichtszunahme bei der Verwandlung in das Chlorid das gesamte hinzugefügte Chlor darstelle. Diese Schwierigkeit ist erst in neueren Arbeiten bewältigt worden, indem man allen Sauerstoff peinlichst ausschloß und das Schmelzen entweder im Vakuum oder im Wasserstoff ausführte¹⁾.

Betreffs der für diese Art von Arbeiten geeigneten Wagen möchte ich an die übliche Frage erinnern, die man oft an mich gerichtet hat: »Was für wunderbar feine Wagen müssen Sie doch haben, um Atome zu wägen!« In Wirklichkeit ist jede gute Wage, die konstante Ergebnisse anzeigt, gut genug. Die üblichen Wägefehler rühren von dem wechselnden Auftrieb der Luft her und der veränderlichen hygroskopischen und elektrischen Beschaffenheit der Oberfläche der gewogenen Gefäße. Diese Fehler können selbst durch die teuersten und empfindlichsten Wagen nicht korrigiert werden, sondern müssen sorgfältig mit größter Aufmerksamkeit durch besondere Vorsichtsmaßregeln betreffs der Gefäße eliminiert werden. Die bewunderswerte und bedeutsame neuere Arbeit von Hrn. Landolt gibt ein packendes Beispiel für diese Tatsache. Die Wägungen sollten immer durch Substitution ausgeführt werden, indem man als Gewichte Taragefäße wählt, die dem zu wägenden Gefäß, welches die Substanz enthält, genau gleichen. Die Rolle, welche die Wage selbst spielt, ist fast stets der genaueste Teil des Prozesses.

Eine der beharrlichsten Fehlerquellen bei jedem quantitativen Arbeiten ist die unvermutete Anwesenheit von hygroskopisch festgehaltenem Wasser. Diese allgegenwärtige Substanz kann man nicht leicht durch chemische Reaktion nachweisen, und sie verursacht oft keine wesentliche Veränderung in der äußeren Erscheinung der Substanz, in der sie vorhanden ist. Um den bösartigen Einfluß dieser anscheinend so unschuldigen Verunreinigung darzutun, wollen wir einen spezifischen Fall beobachten.

Angenommen, das Atomgewicht des Nickels wäre die durch eine Brombestimmung im Nickelobromid zu bestimmende Konstante, und es wäre 0.1 % Wasser in dem zu analysierenden Salz vorhanden. Dieser verhältnismäßig kleine Betrag einer Verunreinigung würde den aus den Beobachtungen resultierenden Wert für das Atomgewicht des Nickels um 0.22 Einheiten, nämlich von 58.71 auf 58.93 erhöhen oder um mehr als 0.3 %. Wäre dieselbe Menge Kobaltobromid als Ver-

¹⁾ Richards und Wells, Pub. Carnegie Inst. 28; auch Ztschr. für anorgan. Chem. 46, 70 [1905].

unreinigung anwesend, dann würde ein Fehler von nur $\frac{1}{100}$ obiger Größe verursacht worden sein, nämlich 0.0003, ein völlig zu vernachlässigender Betrag. Offenbar ist daher die Entfernung des Wassers eines der wichtigsten experimentellen Probleme für den exakten Analytiker.

Diese Schwierigkeit ist an der Harvard-Universität überwunden worden, indem man nach und nach zu einem sehr einfachen und zufriedenstellenden Apparat gelangte, welcher wohl in jedem quantitativen Laboratorium Anwendung finden könnte¹⁾.

Er besteht aus einem Hartglasrohr, das an der einen Seite in ein Rohr aus weichem Glase paßt, welches seinerseits eine seitlich hervorspringende, sackartige Stelle besitzt. Ein Wägeröhrchen wird am Ende dieses letzteren Rohres und der Stopfen des Wägeröhrchens in die Erweiterung placiert. Das Schiffchen samt der zu trocknenden Substanz kann in diesem Apparat in jeder gewünschten Gasatmosphäre erhitzt werden. Dieses Gas wird nach teilweisem Abkühlen durch reine, trockne Luft ersetzt, das Schiffchen darauf in das Röhrchen gestoßen und demgemäß in einer vollkommen trocknen Atmosphäre verschlossen. Das Wägeröhrchen kann man jetzt herausnehmen und in einem hohen Exsiccator aufheben. Man kann wohl kaum die Nützlichkeit dieses Apparates ableugnen.

Um ein kurzes Summarium in wenigen Worten zu geben, kann man wohl sagen, daß das Geheimnis des Erfolges bei genauen chemischen Messungen in der Wahl der besonderen Substanzen und Prozesse liegt, so daß alle die obigen chemischen und physikalischen Fehler so erfolgreich wie möglich vermieden werden, eine Wahl, welche viel Studium und nüchternen Verstand erheischt. Weit mehr hängt in der Regel hiervon ab, als von der mechanischen Ausführung der Operationen, wenn auch diese gleichfalls von großer Bedeutung ist.

Wir haben heute keine Zeit, die neueren Atomgewichtsbestimmungen im einzelnen durchzugehen und sie kritisch abzuwägen. Sie alle wissen, daß die interessanten und wichtigen physikalischen Arbeiten von Leduc, Daniel Berthelot, Lord Rayleigh, Guye und Gray Zweifel an der von Stas auf chemischem Wege erhaltenen Zahl für Stickstoff erregt haben. Sie kennen auch die schönen Arbeiten von Morley, Brauner, Baxter, Ladenburg, Smith, Morse, Dixon, Scott, Parsons, J. Meyer, Hinrichsen, Köthner, Stähler und anderen über eine große Zahl verschiedener Atom-

¹⁾ Richards, Ztschr. für anorgan. Chem. 8, 267 [1895]; Richards und Parker, ibid. 13, 86 [1897].

gewichte¹⁾. Die gründliche klare Arbeit von Brauner in Abeggs schönem Handbuch und die jährlichen Zusammenstellungen von Clarke, sowie der Internationalen Kommission machen in der Tat ein Referat meinerseits unnötig. Auch beabsichtige ich nicht, eine neue Atomgewichtstabelle vorzulegen. Diese Tabelle kann besser dann aufgezeichnet werden, wenn die Untersuchungen, die jetzt am hiesigen I. Chemischen Universitätslaboratorium über Ammoniumsalze und Kaliumchlorat im Gange sind, etwas näher die Beziehung von Sauerstoff zu Silber und zu Stickstoff entschieden haben — die wichtigsten Fragen, die augenblicklich schweben. Jedoch wird eine kurze Geschichte eines Spezialfalles Sie vielleicht interessieren.

Die Synthese des Silbernitrats, eine der neuesten exakten Arbeiten über Atomgewichte, soll als Beispiel dienen. Die Untersuchung wurde mit der Unterstützung der Carnegie-Institution of Washington ausgeführt. Sie ist ausführlich in Publikation 69 der Carnegie-Institution of Washington veröffentlicht und wird bald in der Zeitschrift für anorganische Chemie erscheinen.

Sie ist außerordentlich interessant wegen der Kompliziertheit, die in diesem verhältnismäßig einfachen Prozeß steckt. Die Synthese wurde unternommen, weil sie ein wichtiges Glied in der Kette der Daten betreffs der Beziehungen des Silbers und Stickstoffs zum Sauerstoff bot. Ich hatte das Glück, die Hilfe von Hrn. G. S. Forbes für diese Reihe von Experimenten zu besitzen. Wir versuchten, an Genauigkeit alle früheren quantitativen Arbeiten zu übertreffen. Die Methode bestand zunächst darin, reines Silber zu wägen, es auf dem üblichen Wege in das Nitrat überzuführen und die Lösung zur Trockne zu verdampfen. Wesentlich für einen Erfolg war zunächst die Darstellung reinen Silbers, zweitens dessen vollständige Überführung in das Nitrat ohne irgend welchen Verlust und drittens der Beweis, daß das erhaltene Nitrat vollständig rein war. Von diesen drei Problemen ist das erste, nämlich die Darstellung reinen Silbers, so oft beschrieben worden, daß weitere Worte darüber überflüssig sind. Es genügt, darauf hinzuweisen, daß jede moderne Vorsichtsmaßregel zum Ausschluß jeder Art Verunreinigung ergriffen wurde, so daß kein Zweifel an dem Erfolg unserer Bemühungen in dieser Hinsicht besteht. Das zweite Problem ist ebenfalls nicht besonders neu. Es ist verhältnismäßig leicht, Verluste an Silber während der Auflösung und Ver-

¹⁾ Die reichhaltige Literatur über diese Gegenstände kann sehr bequem in den jährlichen »Reports« von F. W. Clarke (im Februar oder März eines jeden Jahres erscheinend) gefunden werden. Journ. Amer. Chem. Soc. **20**, 163 [1898]; **21**, 200 [1899]; **22**, 70 [1900]; **23**, 90 [1901]; **24**, 201 [1902]; **25**, 223 [1903]; **26**, 235 [1904] **27**, 177 [1905]; **28**, 293 [1906]; **29**, 249 [1907].

dampfung, die in reinen Quarzkölbchen durch Einblasen von heißer Luft ausgeführt wurde, zu verhindern. Eine wirkliche Schwierigkeit trat erst bei dem letzten Problem auf, als die quantitative Arbeit schon beendet war. War das trockne geschmolzene Salz, das man auf diesem Wege erhalten hatte, nun auch tatsächlich reines Nitrat? Was immer es war, es bestand kein Zweifel, daß es zunächst zu vollständiger Konstanz gelangt war; denn die sechs Ergebnisse legten eine völlig zufriedenstellende Übereinstimmung dar.

100.000 Teile Silber ergaben nämlich bei sechs Versuchen

| | | |
|----------------------------|---|---|
| 157.481 Teile Silbernitrat | | |
| 157.480 | » | » |
| 157.480 | » | » |
| 157.480 | » | » |
| 157.481 | » | » |
| 157.480 | » | » |

157.4803 Teile Silbernitrat.

Um die Frage betreffs der Reinheit des Produktes zu erledigen, haben wir es mit der größten Sorgfalt auf gelöste Gase, auf salpetrige Säure und Salpetersäure, auf Ammoniak und schließlich auf Wasser geprüft. Nicht nur wurden diese Prüfungen mit der größten Sorgfalt ausgeführt, sondern auch winzige Spuren dieser Substanzen auf dieselbe Weise geprüft, damit man ganz sicher sein konnte, daß die Prüfungen zuverlässig waren. Weitaus die größte Schwierigkeit ergab sich bei dem Versuch, Wasser im Salz zu entdecken. Dies wurde ausgeführt, indem man die Substanz völlig zersetzte und darauf den gesamten Sauerstoff unter den entwickelten Gasen mit Hilfe von Kupfer, das mit Kohlenoxyd reduziert war, absorbierte und dann das Wasser mit Phosphorpentoxyd auffing. Auf diesem Wege wurde durch lange hingezogene Experimente, die weit schwieriger waren als die ursprüngliche Synthese, bewiesen, daß weder gelöste Gase, noch salpetrige Säure, noch Salpetersäure anwesend waren, daß der Betrag an Ammoniak viel weniger als ein tausendstel Prozent und der Betrag an Wasser nicht mehr als ein tausendstel Prozent betrug. Wir korrigierten daher den beobachteten Wert zu 157.479 im Vertrauen, daß er nun wahrscheinlich nicht mehr als eine Einheit in der letzten Stelle fehlerhaft sein konnte.

Das Resultat ist von großem Interesse, denn es beweist, über jedem Zweifel erhaben, daß, wenn Stickstoff wirklich das niedrige Atomgewicht von 14.01 haben sollte, Silber ein Atomgewicht von 107.88 an Stelle von 107.93, wie Stas annahm, haben müsse. Diese Differenz erscheint zwar klein, und doch muß man daran denken,

daß sie 0.5 mg in 1 g entspricht, einer Menge, die der Anfänger auf jedem gewöhnlichen analytischen Wege feststellen kann.

Nur durch solche mühsame Arbeit allein kann die neue Atomgewichtstabelle aufgebaut werden. »Ist sie aber auch aller dieser Mühe wert?« möchte mancher von Ihnen vielleicht fragen. Denen gebe ich zur Antwort, daß diese Tabelle von achtzig Zahlen mehr als jede andere Sammlung von Naturkonstanten benutzt wird. Denken Sie nur, wieviel quantitative Analysen jeden Tag mit ihrer Hilfe berechnet werden! Ist es da nicht der Mühe wert, diese zahllosen Arbeiter mit Ziffern auszurüsten, die einigermaßen der Wahrheit entsprechen? Noch mehr, der Fortschritt der Arbeit bringt zweifellos neues Licht über die chemischen Eigenschaften der in Betracht kommenden Substanzen und gesellt sich so zu der experimentellen Kenntnis der physikalischen Chemie als wesentlicher Faktor hinzu.

Diese Vorteile sind einzig und allein Sache der praktischen Tat, unabhängig von jeglicher Theorie.

Noch ein anderer hinreichender Grund, auf diese fundamentalen Zahlen noch mehr Zeit zu verwenden, schlummert, wie ich vorhin schon sagte, in den Winkeln des Geistes, nämlich die unbezwingbare Neugier, was sie wohl bedeuten könnten. Wenn jemand in der Naturwissenschaft nach der Bedeutung irgend einer Tatsache fahndet, dann versucht er zuerst so genau wie möglich festzustellen, was diese Tatsache eigentlich sei. Dieses ist zwar nicht immer die Methode der Philosophie gewesen, der Chemiker wird jedoch keine andere anerkennen. Die größte Genauigkeit bei dieser Arbeit ist daher der erste Schritt zum Verständnis der letzten Natur der Materie, mit welcher die Atomgewichte so eng verknüpft sind.

Heute sind wir zum großen Teil von dem Bewußtsein erfüllt, daß jedes sogenannte Atom sich aus Tausenden von Elektronen oder Korpuskeln zusammensetzt. Aber, wenn dies der Fall ist, warum gibt es dann nur ungefähr achtzig Elemente? Keine der bisher auf diese Frage gegebenen Antworten scheint mir zufriedenstellend. Ein Punkt ist ziemlich klar, nämlich daß dieser unbekannte und unbegreifliche Prozeß der Bildung der Elemente ruck- und sprungweise vor sich gegangen sein muß, da wir sonst Elemente von jedem möglichen Atomgewicht haben müßten.

Jedoch müssen wir erst genaue Kenntnis über die tatsächlichen Eigenschaften der Materie haben, ehe wir wirklichen Einblick in die Bedeutung der chemischen Konstanten erhalten. Vorläufig sind wir noch nicht weit genug über den Standpunkt von Du Bois-Reymond vor Jahren hinausgekommen. Mit ihm können wir immer noch sagen: »Ignoramus!«, indes bin ich nicht geneigt, alle Hoffnung auf mehr Licht

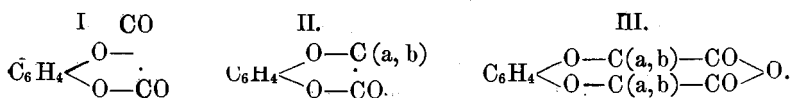
aufzugeben und etwa ebenso zu sagen: »Ignorabimus«. Das Licht wird uns, wenn überhaupt, nicht durch Umhertasten im Dunkeln werden, sondern von dem vertrauensvollen Streben, die Tatsachen zu entdecken, und von logischen Schlüssen, die man auf ihrer Grundlage aufbaut.

374. C. A. Bischoff und E. Fröhlich: Versuche zur Darstellung ringförmiger Ester und Äther des Brenzcatechins.

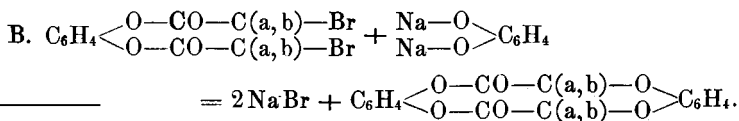
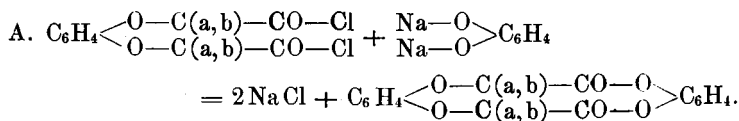
[Mitteilung aus dem Synthetischen Laboratorium des Polytechnikums zu Riga.]

(Eingegangen am 27. Mai 1907.)

Über Verkettungen des Brenzcatechins, Resorcins und Hydrochinons hat der eine von uns schon früher berichtet. Während von allen drei Dioxybenzolen die entsprechenden Oxalsäureester¹⁾ (I) erhalten werden konnten, hätten sich Lactone²⁾ (II) nur beim Brenzcatechin isolieren lassen; auch der Typus der Anhydride (III) ist vorläufig nur in der Orthoreihe vertreten:



In letzteren liegt ein neungliedriger Ring vor. Wir suchten nun den Einfluß der Ortho-, Meta- und Parastellung der Hydroxyle einerseits und den der Reste a und b (H, CH₃, C₂H₅, *i*-C₃H₇) andererseits auf die Bildung der Lactone (II) und der *Bis*-Ester (III) aufzuklären. Letztere konnten entweder aus den Säurechloriden (A) oder aus den Halogenfettsäureestern der Dioxybenzole (B) erhalten werden:



¹⁾ C. A. Bischoff u. A. v. Hedenström, diese Berichte **35**, 3452 [1902].

²⁾ C. A. Bischoff, *ibid.* **33**, 1668 ff. [1900].