

215. Lothar Meyer und Karl Seubert: Das Atomgewicht des Silbers und Prout's Hypothese.

(Eingegangen am 8. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die Berechnung zahlreicher Atomgewichte stützt sich bekanntlich auf dasjenige des Silbers und es ist die möglichst scharfe Bestimmung des letzteren unerlässlich zur Gewinnung genauer Atomgewichtszahlen, ohne welche eine Kritik der Prout'schen Hypothese, soweit dieselbe sich auf Thatsächliches beruft, nicht thunlich erscheint.

J. S. Stas hat bei seinen mustergültigen Untersuchungen deshalb auch die grösste Sorgfalt auf die Ermittlung des stöchiometrischen Verhältnisses zwischen Silber und Sauerstoff verwendet und dasselbe auf indirektem Wege mit bewunderungswürdiger Genauigkeit festgestellt. Die Annahme der Prout'schen Hypothese, dass alle Atomgewichte durch ganze Zahlen ausdrückbare Multipla von dem des Wasserstoffes seien, wurde durch die Stas'schen Untersuchungen nicht bestätigt; selbst wenn man das Verhältniss des Sauerstoffes zum Wasserstoffe = 15.96:1 als unsicher bestimmt verwirft und statt seiner 16.0:1 setzt, weichen Silber und eine Anzahl anderer Elemente, worunter die am genauesten gekannten, in ihren Atomgewichten weit mehr von ganzen Zahlen ab, als sich dies durch Versuchsfehler erklären lässt. Die Genauigkeit und Zuverlässigkeit der Stas'schen Resultate erschien aber so über allen Zweifel erhaben, dass einer der berühmtesten Anhänger der Prout'schen Hypothese den Widerspruch der Erfahrung mit der Theorie nicht anders zu lösen wusste, als indem er die Möglichkeit der Darstellung chemisch reiner Körper, ja wie es erst schien, die Konstanz der chemischen Proportionen, die Grundlage der Atomtheorie, anzweifelte!¹⁾

Im Jahre 1878 veröffentlichte aber Dumas²⁾, ebenfalls ein eifriger Vertheidiger der Prout'schen Lehre, das Ergebniss einiger Versuche, in welchen es ihm gelungen war, aus reinem, mit Borax unter Zusatz von Salpeter umgeschmolzenem Silber Sauerstoff abzuscheiden. Es wurde je ein Kilogramm des Silbers in einem mit dem Vacuum einer Sprengel'schen Pumpe in Verbindung stehenden Gefässe zur

¹⁾ Marignac, Archives des sciences physiques et naturelles (nouv. pér.) T. IX, 1860, p. 105 u. ff. »Il ne m'est pas absolument démontré, que bien des corps composés ne renferment pas constamment et normalement un excès, très-faible sans doute, mais sensible dans des expériences très-déliçates, de l'un de leurs éléments.« Vergl. dagegen die Verwahrung Marignac's in Ann. Chem., Suppl. IV, S. 202.

²⁾ Compt. rend. 86, 65—71; Ann. chim. phys. [5] 14. 289.

Rothgluth erhitzt, der entwickelte Sauerstoff aufgesammelt und gemessen.

Aus je 1 Kilogramm Silber wurden erhalten 82, 226, 140 und 249 Milligramme Sauerstoff.

Da Stas das Silber zu seinen Versuchen gleichfalls mit Borax und Salpeter umschmolz, so hat dasselbe, wie Dumas betont, wohl auch Sauerstoff enthalten. Trotz aller Sorgfalt und Geschicklichkeit des Experimentators seien die Versuche mit metallischem Silber mit einem konstanten Fehler behaftet, der das Atomgewicht des Silbers zu gross, dasjenige der Halogene aber zu klein erscheinen liess; das Verhältniss des Silbers zum Chlore würde statt 108:35.47, wie es bis dahin angenommen wurde, nun 108:35.5 in Uebereinstimmung mit der Prout'schen Regel¹⁾.

Es ist nicht zu leugnen, dass dieser Einwurf von Dumas sehr erheblich zu nennen ist und es wohl rechtfertigt, dass in nachfolgenden Zeilen seine Berechtigung in thunlichster Kürze an den Versuchsergebnissen selbst geprüft wird.

Wenn Stas wirklich mit sauerstoffhaltigem Silber gearbeitet hat, so wird der Fehler seiner Versuche darin bestehen, dass er statt je 1000 Theilen Silbers in Wahrheit nur 999.751 Theile²⁾ verwendet hat. Durch Ueberführen von Silber in Chlorsilber nach vier verschiedenen Methoden erhielt Stas³⁾

$$\begin{aligned} &\text{aus } 969.3548 \text{ g Ag } 1287.7420 \text{ g AgCl,} \\ &\text{woraus Ag : AgCl} = 1 : 1.32845. \end{aligned}$$

Dieses Verhältniss würde durch Anwendung der Dumas'schen Correction sich ändern in:

$$\begin{aligned} &969.1134 \text{ g Ag} = 1287.7420 \text{ g AgCl} \\ \text{oder} &\quad \text{Ag : AgCl} = 1 : 1.32872. \end{aligned}$$

Aehnlich bei der Ueberführung von Silber in Bromsilber und Jodsilber durch einfache Synthese. In allen diesen Fällen kann möglicherweise der Fehler das von Dumas beobachtete Maximum erreichen. Nun liegen aber glücklicherweise eine Anzahl Versuche von Stas vor, in denen sich die obere Grenze des Sauerstoffgehaltes im Silber bestimmen lässt. Es sind dies die vollständigen Synthesen des Bromsilbers und Jodsilbers, bei welchen

¹⁾ Eine in mehr als einer Hinsicht anfechtbare Folgerung von Dumas. Vergl. unten.

²⁾ Im ungünstigsten Falle, unter Annahme des von Dumas beobachteten Maximalgehaltes von 0.249 Promille Sauerstoff.

³⁾ Lothar Meyer und Karl Seubert, *Die Atomgewichte der Elemente*, Leipzig 1883. S. 55 und 56, No. 41 g. Der Kürze wegen verweisen wir auf diese Zusammenstellung.

sowohl die beiden Bestandtheile als die entstandene Verbindung gewogen wurde.

In beiden Fällen wurde das Gewicht des Produktes etwas zu niedrig gefunden, was eben auf einen Sauerstoffgehalt des Silbers gedeutet werden kann¹⁾.

So ergab die vollständige Synthese des Bromsilbers²⁾:

$$\text{Ag} : \text{Br} : \text{AgBr} = 210.5711 : 156.0098 : 366.5639 \text{ g [4]}$$

$$\text{Ag} + \text{Br} = 366.5809$$

$$\text{AgBr} = 366.5639$$

$$\text{Differenz} \quad 0.0170.$$

Für das angewandte Silber berechnet sich demnach im ungünstigsten Falle ein Gehalt von 0.08073 Sauerstoff in 1000 Theilen und das korrigirte Gewicht für Silber wird 210.5541 g.

$$\text{Ag} : \text{AgBr} = 210.5541 : 366.5639$$

$$= 1 : 1.74095$$

$$\text{statt} \quad 1 : 1.74081.$$

Aehnlich war bei der vollständigen Synthese des Jodsilbers das Gewicht desselben kleiner als die Summe der Gewichte von Jod und Silber.

Stas³⁾ fand nämlich:

$$\text{Ag} : \text{J} : \text{AgJ} = 324.2571 : 381.1262 : 705.3718 \text{ g [5]}$$

$$\text{Ag} + \text{J} = 705.3833$$

$$\text{AgJ} = 705.3718$$

$$\text{Differenz} \quad 0.0115.$$

Es entspricht diese Differenz einem Sauerstoffgehalte von 0.03547 in 1000 Theilen und das angewandte Gewicht an reinem Silber berechnet sich zu 324.2456 g. Folglich

$$\text{Ag} : \text{AgJ} = 324.2456 : 705.3718$$

$$= 1 : 2.17542$$

$$\text{statt} \quad = 1 : 2.17535.$$

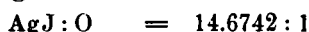
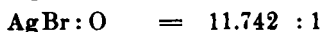
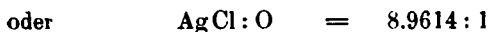
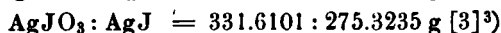
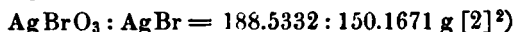
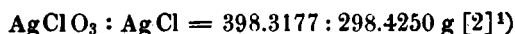
Die Vergleichung der vorstehenden Werthe mit den aus der Analyse des Chlorates, Bromates und Jodates gewonnenen ergibt die Beziehung des Silbers zum Sauerstoffe.

¹⁾ Da die Differenz bei der Synthese des Bromsilbers um so kleiner wurde, je sorgfältiger das Brom getrocknet war, so beruht dieselbe wenigstens zum Theile auf einem Feuchtigkeitsgehalte des Broms. Auch dürften durch das Auswaschen kleine Verluste entstanden sein.

²⁾ A. a. O. S. 57, No. 42, b. β .

³⁾ A. a. O. S. 59, No. 43, b. γ .

Stas fand:



Selbstverständlich ist keine dieser Zahlen durch Dumas' Correction beeinflusst, da ja metallisches Silber hier gar nicht zur Wägung gelangte. Hieraus berechnet sich nach der Formel⁴⁾

$$\frac{\text{Ag}}{\text{AgR}} \cdot \frac{\text{AgR}}{\text{O}} = \frac{\text{Ag}}{\text{O}},$$

worin R eines der Halogene Cl, Br, J bedeutet:

$$\text{Ag} : \text{O} = \frac{8.9614}{1.32872} = 6.7439 : 1$$

$$\text{Ag} : \text{O} = \frac{11.742}{1.74095} = 6.7446 : 1$$

$$\text{Ag} : \text{O} = \frac{14.6742}{2.17542} = 6.7455 : 1.$$

Von diesen drei Zahlen, deren keine mit der von Prout's Regel geforderten 6.7500 übereinstimmt, verdient die dritte unbedingt den Vorzug, denn an der ersten ist ganz willkürlich eine Correction angebracht, bei der zweiten ist sicher ein Theil der für Sauerstoff angebrachten Correction durch eine andere Verunreinigung bedingt, die dritte aber ist aus Versuchen mit dem nachweisbar reinsten Materiale berechnet. Diese aus der nach Dumas korrigirten, vollständigen Synthese des Jodsilbers und der Analyse des Silberjodates abgeleitete Zahl 6.7455 für das Verhältniss des Silbers zum Sauerstoffe ist aber auch das Mittel sämmtlicher übrigen Bestimmungen von Stas, welche zwischen 6.7451 und 6.7458 schwanken; sie ist ferner nahezu identisch mit der ohne Anwendung der Dumas'schen Correction aus Jodsilber und Silberjodat sich ergebenden 6.7456, sowie der durch Reduktion des Schwefelsilbers und Silbersulfates gefundenen 6.7456.

Es ist desshalb der Schluss gerechtfertigt, dass, weil sämmtliche Stas'schen Versuche untereinander und mit der Zahl befriedigend übereinstimmen, welche von dem durch Dumas angedeuteten Fehler

¹⁾ A. a. O. S. 47, No. 35 b.

²⁾ A. a. O. S. 47, No. 36.

³⁾ A. a. O. S. 48, No. 37 b.

⁴⁾ A. a. O. S. 50—52.

sicher frei ist, der Einfluss des letzteren in die Fehlergrenzen fällt und demnach vernachlässigt werden kann. Ganz unstatthaft aber erscheint es, das Maximum dieser Fehlerquelle einfach in die Versuche einzuführen und aus den so berechneten Werthen Schlüsse zur Unterstützung einer experimentell zu begründenden Theorie zu ziehen.

Wenn es befremdend erscheint, dass das zu den Atomgewichtsbestimmungen von Stas dienende Silber nur in geringem Maasse eine Verunreinigung aufweist, deren Menge bei den Dumas'schen Versuchen als sehr erheblich bestimmt wurde, so sei daran erinnert, dass nur der in verdichtetem Zustande anwesende Sauerstoff die Wägung beeinflusst, der gasförmige und unter normalem Drucke stehende aber kaum merkbar anders wirkt, als die das Silber bei der Wägung umgebende Luft. Endlich hat Stas sein Silber stets unmittelbar vor dem Abwägen noch zur dunkeln Rothgluth erhitzt, wodurch wohl der grösste Theil des »occludirten« Sauerstoffes entwich oder in die Gasform überging.

Die vorstehende, sich streng an die Versuchsergebnisse haltende Betrachtung zeigt also, wie wir nochmals hervorheben, dass die Bestimmungen des Atomgewichtes des Silbers durch Stas von einem Sauerstoffgehalte des Silbers nicht nachweisbar beeinflusst sind¹⁾.

Das Atomgewicht des Silbers ist sonach, wenn $H=1$, $O=15.96$:

$$Ag = 107.66$$

$$\text{wenn } O = 16 = 107.93,$$

während die mittelst der Dumas'schen Correction aus den Versuchen mit metallischem Silber und Chlorsilber berechnete Zahl

$$Ag = 107.68, \text{ wenn } O = 15.96 \text{ und}$$

$$= 107.90, \text{ wenn } O = 16,$$

ergiebt.

Wie man sieht, entfernt sich das Atomgewicht des Silbers durch die Dumas'sche Correction von der durch Prout's Hypothese verlangten ganzen Zahl; auch Chlor bleibt mit 35.478 ($O=16$) damit unvereinbar, während einige andere Elemente, wie Kalium, Natrium, sich nähern oder auch entfernen, je nachdem man $O=16$ oder 15.96 setzt.

Dumas hat angenommen, um solche Ausnahmen von der Prout'schen Regel, wie sie namentlich das Chlor bietet, zu beseitigen, der Wasserstoff bestehe selbst wieder aus Uratomen, von denen er zunächst zwei, und als auch hier die Theorie mit den Versuchsergebnissen nicht

¹⁾ Zu dem gleichen Ergebnisse gelangt W. Ostwald durch Wahrscheinlichkeitsrechnung. S. dessen Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1884, Bd. 1, S. 35.

mehr stimmte, vier zu einem Atome Wasserstoff vereinigt annahm. Damit war aber der Boden der eng gefassten Prout'schen Hypothese verlassen, der Wasserstoff als Uratom gestürzt, als Urstoff fraglich geworden. Aber selbst diese »elastic modification«, wie sie Clarke treffend nennt, der alten Theorie konnte den Stas'schen Arbeiten gegenüber nur gerettet werden, indem man mit der Einheit, d. h. dem Gewichte des Uratoms, stets weiter zurückwich, im Maasse als die Sicherheit des Experimentes wuchs.

Ging man doch in neuerer Zeit¹⁾ so weit, als Grundlage alles Stoffes, als Urmaterie, den Weltäther mit dem Atomgewichte 0.0001 (gegen Wasserstoff = 1) anzunehmen, von welcher Zahl begrifflicherweise unsere sämtlichen Atomgewichte ganze Multipla sein müssen, da keines derselben bis in die vierte, viele aber nur bis zur ersten Dezimale oder auf Einheiten des Wasserstoffes genau bestimmt sind. Auch kann es nicht Wunder nehmen, wenn, wie von einer andern Seite hervorgehoben wird²⁾, jedes Atomgewicht y durch den Ausdruck:

$$y = p \cdot 15 - 15 (0.9375)^x \text{ oder}$$

$$y = 15 \left(p - \left(\frac{15}{16} \right)^x \right)$$

annähernd dargestellt werden kann, worin p von 1—16 variirt, x aber Werthe von 1—50, oder auch ∞ annimmt; denn der Bruch $\frac{15}{16}$ nähert sich dem Ganzen so sehr, dass durch obige Formel jede beliebige Zahl auf Decimalen genau ausdrückbar ist.

Derartige Speculationen entziehen sich jeder experimentellen Prüfung und können daher auch von dieser keine Unterstützung erwarten. Es dürfte überhaupt selbst durch genauere Feststellung der Atomgewichte eine wesentliche Förderung unserer Erkenntniss in Hinsicht auf die Urmaterie nicht zu erhoffen sein; den nächsten bedeutenden Fortschritt würde vielmehr die Zerlegung eines Elementes in einen ebenfalls gleichartigen, aber davon verschiedenen Stoff bringen, der dann die Urmaterie selbst oder ebenfalls ein Condensationsproduct dieser sein könnte. Sicherheit in dieser Frage, d. h. Zerlegung aller bisherigen Elemente in einen und denselben Urstoff, dürfen wir freilich kaum je erwarten.

Aus dem, wie oben gezeigt, mit grosser Zuverlässigkeit bestimmten Atomgewichte des Silbers und dem davon abgeleiteten anderer wich-

¹⁾ M. Zängerle, über die Natur der Elemente etc. Programm des kgl. Realgymnasiums München, 1882.

²⁾ Edm. J. Mills, On the Numerics of the Elements, Philosophical Magazine, November 1884, p. 393.

tiger Elemente¹⁾ ergibt sich als weitere Folgerung: Das Atomgewicht des Silbers, sowie diejenigen zahlreicher anderer Elemente widersprechen der Prout'schen Hypothese in ihrer charakteristischen ursprünglichen Fassung; dieselbe muss daher als experimentell widerlegt angesehen werden. Die neueren Formen derselben aber sind theils gleichfalls durch den Versuch widerlegt, theils entziehen sie sich zur Zeit der Prüfung durch denselben. Damit werden sie zu lediglich philosophischen Speculationen über einen Grundgedanken, dem Berechtigung und innere Wahrscheinlichkeit wohl von Niemanden abgesprochen wird²⁾: die Einheit der Materie.

Tübingen, April 1885.

216. Alex. Classen und Rob. Ludwig: Quantitative Analyse durch Electrolyse.

[Vierte Mittheilung.]

[Aus dem unorgan. Laboratorium der technischen Hochschule zu Aachen.]
(Eingegangen am 9. April; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

In der dritten Mittheilung dieser Untersuchungen hat der eine von uns³⁾ bereits darauf hingewiesen, dass zur quantitativen Bestimmung des Antimons durch Electrolyse der Lösung desselben in Schwefelammonium, Schwefelkalium und Schwefelnatrium keine Polysulfide vorhanden sein dürfen. Da nun der Bestimmung des Antimons in der Regel eine Trennung von Metallen der Schwefelwasserstoffgruppe vorhergeht, und die Trennung entweder durch Digeriren oder Schmelzen mit Polysulfiden der Alkalien bewirkt wird, so würde die quantitative Bestimmung des Antimons auf electrolytischem Wege nur dann Anwendung finden können, wenn das aus den Sulfosalzen ausgeschiedene Schwefelantimon zunächst von dem beigemengten Schwefel befreit würde. Hiernach braucht wohl nicht besonders betont zu werden, dass für solche Fälle die Electrolyse keine Vorzüge bieten würde. Wir

¹⁾ Vgl. unsere Atomgewichtstafeln, aus unserem oben citirten Werke berichtigt abgedruckt, Leipzig bei Breitkopf u. Härtel, 1884.

²⁾ Vgl. Lothar Meyer, Moderne Theorien V. Aufl. S. 134.

³⁾ Diese Berichte XVII, 2474.