

Hohe Temperatur, wenigstens in Grenzen, fördert ohne Zweifel die Hydrirung des Jods.

Dieser Vorgang erinnert an die Bildung z. B. des Platinchlorids und Platinbromids aus ihren Elementen unter verwandten Umständen und ist für ihn wohl auch dieselbe Erklärung zulässig. Selbständig gewordene Jodatome und ihrem Zerfall nahe gekommene Jodmoleküle werden auf den Wasserstoff leichter einwirken, als Moleküle in einem von der Dissociation noch weit abstehenden Zustande.

Brom, Jod und Natrium.

Hier gelegentlich noch ein paar Beobachtungen.

Nach V. Merz und W. Weith¹⁾ wirkt Brom auf Kalium schon bei Lufttemperatur unter Verpuffung ein, lässt aber Natrium ganz unverändert. Auch sogar bei 200° soll noch keine beträchtliche Reaction stattfinden.

Wir haben nun Natrium einerseits mit reinem, andererseits mit stark jodhaltigem Brom, je 6 Stunden, auf 200, 250 und 300° erhitzt, ohne dass es viel mehr als oberflächlich corrodirt wurde.

Jod und Natrium verhielten sich nicht anders auch bei 350—360°.

Natrium, welches seit Sommer 1873 in Brom unter Verschluss aufbewahrt wird, ist völlig blank geblieben. Die Zeit scheint hier gar nicht in Betracht zu kommen.

Zürich. Universitätslaboratorium.

179. Lothar Meyer und Karl Seubert: Die Einheit der Atomgewichte.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Eine von Hrn. B. Brauner in den Chem. News vom 28. December v. J. veröffentlichte Abhandlung »The Standard of Atomic Weights«, über welche auch in diesen Berichten²⁾ referirt wurde, veranlasst uns, auf die wiederholt besprochene³⁾ Frage der Einheit der Atomgewichte nochmals zurückzukommen.

Wir werden uns darauf beschränken, die von Hrn. Brauner berührten Punkte einer Erörterung zu unterziehen, bezüglich der experi-

¹⁾ Diese Berichte VI, 1518.

²⁾ Diese Berichte XXIII, 85 Ref.

³⁾ S. namentl. diese Berichte XVIII, 1089—1104; auch Seubert, Naturforscher 1888, 295, 311.

mentellen Grundlagen der Discussion aber theils auf unsere Zusammenstellung der Atomgewichtsbestimmungen¹⁾, theils, für die neuesten Arbeiten, auf die betreffende Literatur zu verweisen.

Wir haben schon früher nicht allein, wie das Referat sagt, »anerkennen müssen«, dass mit der genaueren Bestimmung des Verhältnisses zwischen den Atomgewichten von Sauerstoff und Wasserstoff gegebenenfalls eine Umrechnung fast aller anderen Atomgewichte vorzunehmen sei, sondern wir haben dies stets als selbstverständlich angenommen und uns »als die ersten dazu bereit« erklärt²⁾. Bei Erscheinen der neueren Arbeiten³⁾ auf diesem Gebiete stellten wir uns daher vor allem die Frage, ob auf Grund derselben eine Aenderung dieser Verhältnisszahl geboten erscheine und mussten dies nach sorgfältiger Ueberlegung entschieden verneinen. Die sämtlichen Versuche, die sich auf Wägungen oder Messungen der beiden Elemente Wasserstoff und Sauerstoff im freien gasförmigen Zustande stützen, sind zweifellos mit erheblichen Fehlern behaftet. Für die Arbeit von Cooke und Richards hat dies Lord Rayleigh nachgewiesen, wodurch das erst erhaltene Resultat 15.953 auf 15.869 hinunterging. Da aber die Versuche von Scott, van der Plaats und Lord Rayleigh, sowie die Correction der Regnault'schen Werthe durch Crafts⁴⁾ für das Verhältniss des Wasserstoffs zum Sauerstoff die Werthe 1:16.01, 15.95, 15.911, 15.939, 15.912 und 15.884 ergeben, so ist doch wohl der Verdacht gerechtfertigt, dass noch weitere Fehlerquellen hier ihren Einfluss geltend machen, bis zu deren Entdeckung eine sichere Auswahl unter diesen Zahlen nicht getroffen werden kann. Von all' den neueren Versuchen zur directen Bestimmung des Verhältnisses zwischen Wasserstoff und Sauerstoff bleiben dann nur noch jene von Keiser übrig, in denen die Wägung oder Messung des gasförmigen Wasserstoffs durch dessen Gewichtsbestimmung als Palladiumwasserstoff umgangen wurde. Aus den Versuchen von Keiser ergibt sich die Mittelzahl $O = 15.95$, als Minimum 15.94, als Maximum 15.96. Es ergänzen sich diese Ergebnisse mit den älteren von Dumas und

1) Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883, Breitkopf & Härtel.

2) Diese Berichte XVIII, 1097.

3) Stas 1876, veröffentl. 1882, Mém. de l'Acad. Belg. 43, 20, 30, mitgetheilt von v. d. Plaats 1885, so auch Ann. chim. phys. [6] 7, 515, (1886); v. d. Plaats 1886, das. S. 529, Anm.; Scott 1887, Roy. Soc. Proc. 42, 396; Chem. News 56, 173; Cooke und Richards 1888, Amer. Chem. Journ. 10, 81 und 191; E. H. Keiser 1888, Amer. Chem. Journ. 10, 249; Lord Rayleigh 1888, Roy. Soc. Proc. 43, 356.

4) Compt. rend. 106, 1662.

von Erdmann und Marchand zu einer vollständigen Synthese des Wassers mit einem Fehler von nur 0.007 pCt.¹⁾.

Der als Mittelzahl aus den von Hrn. Brauner angeführten Bestimmungen sich berechnende Werth 15.94 liegt der obigen Zahl ebenfalls sehr nahe, ist aber eher zu niedrig. Es differiren also der frühere Werth 15.96, das Mittel der Keiser'schen Versuche 15.95, und das allgemeine Mittel 15.94 der neueren Versuche nicht um mehr, als die Versuchsfehler einer und derselben Reihe von Bestimmungen betragen. Berücksichtigt man die Zahl der Versuche, so ergibt sich als Mittel aus den Ergebnissen der beiden zuverlässigsten Methoden die Zahl 15.96. Angesichts dieser Sachlage unterliegt es für uns keinem Zweifel, dass auch heute noch auf Grund der experimentellen Bestimmungen das Verhältniss

$$O : H = 15.96 : 1$$

als das richtigste anzusehen ist. Das gleiche gilt für die zunächst auf Sauerstoff bezogenen und von diesem mittelst obiger Zahl auf den Wasserstoff als Einheit umgerechneten Atomgewichte, denn die natürlichste Einheit unserer Atomgewichte ist unstreitig das kleinste derselben, das des Wasserstoffs.

Das oben angeführte Verhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff wird wie von Marignac so auch von Hrn. Brauner anscheinend zur Zeit anerkannt, dagegen von ihnen befürwortet, das Atomgewicht des Sauerstoffs $O = 16$ zu setzen, wodurch jenes des Wasserstoffs $H = 1.0025$ wird. Untersuchen wir nun die Gründe näher, welche hierfür und gegen die Werthe $O = 15.96$ und $H = 1$ geltend gemacht werden.

Zunächst soll eine Unsicherheit mehr in die Atomgewichtsbestimmungen hineingetragen werden, wenn die, wohl schon nicht ohne Fehler auf Sauerstoff bezogenen Werthe nun nochmals mittelst einer vielleicht unrichtigen Zahl auf Wasserstoff umgerechnet werden. Dieser auf den ersten Anblick einleuchtende Grund verliert bei eingehender Kenntnissnahme und Würdigung der wirklichen Sachlage sehr viel von seinem Gewichte.

Das Verhältniss zwischen Sauerstoff und Wasserstoff ist im Grunde genommen, wie die vorstehende Besprechung des Gegenstandes erkennen lässt, nicht gar so ungenügend bestimmt, wie dies meist dargestellt wird, vielmehr dürfte die wirkliche Unsicherheit höchstens 0.01 Einheiten oder 0.06 pCt. des Werthes betragen. Aber selbst wenn man mit Hrn. Brauner die extremen Werthe 16.01 und 15.869 ebenso wie alle zwischenliegenden als Basis der Berechnung zulassen will, erscheint die Sachlage noch nicht so schlimm. Er zeigt die ver-

¹⁾ Naturforscher 1888, 296.

meintliche Unsicherheit des heutigen Zustandes an zwei Beispielen, nämlich dem Antimon, dessen Atomgewicht dann zwischen 118.93 und 119.99 schwankt, und dem Uran, das gar von 237.65 bis auf 239.76 hinaufgehen kann. Das sieht sich nun allerdings nicht hübsch an, betrachtet man aber von dem gleichen Standpunkte aus, nämlich unter Gewährung des gleichen Stimmrechtes an alle Versuchsreihen die Atomgewichtsbestimmungen überhaupt, so zeigt sich, dass für die meisten Atomgewichte die weitaus grössere Unsicherheit schon in ihrer Beziehung auf Sauerstoff steckt. So schwanken, um bei den oben angeführten Beispielen zu bleiben, die Werthe¹⁾ für Antimon zwischen 119.5 und 128.7, jene für Uran zwischen 233.5 und 251.1! Man wird zugeben, dass diesen Zahlen gegenüber die Differenzen 1.03 und 2.11 noch harmlos erscheinen.

Wir nehmen aber das Recht der kritischen Sichtung und Verwerthung der einzelnen Versuchsreihen zur Ableitung einer vertrauenswürdigen Zahl, wie es in allen anderen Fällen geübt wird, auch hinsichtlich des Atomgewichtes des Sauerstoffs in Anspruch. Dann werden die Unsicherheiten, die dieser Quelle entstammen, in den meisten Fällen so unerheblich gegenüber jenen der einzelnen Versuchsreihen, dass ihr Vorziehen in die erste Stelle an den etwas derben Vergleich des Meisters Berzelius erinnert: »Mücken abseihen und Kameele verschlucken.«

Es wird ferner meist nicht genügend betont, dass das gegenseitige Verhältniss der zunächst auf Sauerstoff bezogenen Atomgewichtszahlen das nämliche bleibt, mag das Verhältniss des Sauerstoffs zum Wasserstoff so oder so angenommen werden.

So verhält sich das Atomgewicht des Kohlenstoffs zu jenem des Sauerstoffs immer genau wie 3:4, einerlei ob auf $O = 16$ bezogen $C = 12$ oder gegen $O = 15.96$ $C = 11.97$ gesetzt wird. Es ist daher z. B. bei Elementaranalysen im einen wie dem anderen Falle die gesuchte Menge Kohlenstoff aus der gefundenen Menge Kohlensäure stets durch Multiplication mit 3:11 zu berechnen. Dass in ähnlicher Weise eine grosse Zahl der befürchteten Nachtheile thatsächlich zu nichts zusammenschrumpft, liegt auf der Hand.

Das weitere Bedenken, dass die Beziehung des Sauerstoffs zum Wasserstoffe durch jede Neubestimmung geändert werden könne und damit eine Aenderung fast sämtlicher übrigen Atomgewichte nöthig werde, wiegt gleichfalls nicht so schwer, als es zunächst scheinen mag.

¹⁾ Der leichteren Uebersicht wegen schon auf Wasserstoff = 1 umgerechnet.

Selbstverständlich muss diese Umrechnung vorgenommen werden, falls die ändernde Neubestimmung wirklich vertrauenswürdiger erscheint als ihre Vorgängerinnen, was aber in der Wirklichkeit nicht immer der Fall ist. Die experimentelle Prüfung der Frage nach dem Atomgewichte des Sauerstoffs hat, abgesehen von einzelnen mehr gelegentlich angestellten Versuchen, nahezu ein halbes Jahrhundert geruht, die zahlreichen Arbeiten der neuesten Zeit aber haben uns in ihrem Gesammtresultate keine Aenderung des früheren Werthes gebracht. Und wenn eine solche nöthig geworden, so wäre doch, aller Wahrscheinlichkeit nach, deren Betrag so gering gewesen, dass er in einer ganzen Zahl von Fällen gegenüber den sonstigen Unsicherheiten hätte vernachlässigt werden können. Die Abänderungen, welche in den letzten Jahren an Atomgewichten infolge von Neubestimmungen ihrer directen oder indirecten Beziehung zum Sauerstoff anzubringen waren, sind ebenfalls zahlreich und der Grösse nach weit erheblicher als jene, welche die Umrechnung auf $O=16$ statt $O=15.96$ erfordert hätte. So wurde auf Grund von Versuchen aus neuester Zeit Magnesium von 23.94 auf 24.3, Zink von 64.88 auf 65.1, Osmium von 195 oder 198.6 auf 191 gesetzt, während die Beziehung auf $O=16$ statt 15.96 die älteren Werthe nur in 24.01, 65.05 und 195.5 bzw. 199.1 pCt. verändert hätte.

Wir haben nie gezögert, wo genügende sachliche Gründe dafür vorlagen, Abänderungen der Atomgewichtswerthe ohne vorgefasste Meinung und ohne Rücksicht auf Bequemlichkeit vorzunehmen, wie eine Vergleichung unserer neuesten Atomgewichtstafeln¹⁾ mit der Zusammenstellung der Atomgewichte aus dem Jahre 1877²⁾ leicht erkennen lässt. Nicht weniger als 42 Elemente, abgesehen von den neuentdeckten, haben seither eine Abänderung der ihnen zugeschriebenen Atomgewichtswerthe erfahren; wir hoffen, dass weiter sich etwa nöthig erweisende Correctionen gleichfalls ohne besondere Schwierigkeiten oder Nachtheile durchzuführen sind.

Es wird ferner zu Gunsten der Annahme $O=16$ geltend gemacht, dass viele Atomgewichte dann ohne merkbaren Fehler als ganze Zahlen angenommen werden könnten, wodurch die Berechnungen der Analysen erleichtert würden. Zunächst sei betont, dass die erstere Voraussetzung, soweit sie einer strengen Prüfung zugänglich ist, nicht zutrifft. Es zeigt sich dies in der nachfolgenden Zusammenstellung einer Anzahl von Atomgewichten, welche zu den best verbürgten zu rechnen sind:

1) I. Die Atomgewichte der Elemente (Alphabetisch geordnet. Plakat- und Octavformat) 1888.

II. Das natürliche System der Elemente. (Plakatformat) 1889.
Verlag von Breitkopf & Härtel, Leipzig.

2) Lothar Meyers, Moderne Theorien, 3. Aufl. S. 293.

d.			d.		
O =	15.96	+ 0.04	O =	16.00	—
Li =	7.01	+ 0.01	Li =	7.03	+ 0.03
Na =	23.00	—	Na =	23.05	+ 0.05
K =	39.03	+ 0.03	K =	39.11	+ 0.11
Ag =	107.66	— 0.34	Ag =	107.92	— 0.08
Ca =	39.91	— 0.09	Ca =	40.01	+ 0.01
C =	11.97	— 0.03	C =	12.00	—
N =	14.01	+ 0.01	N =	14.05	+ 0.05
S =	31.98	— 0.02	S =	32.06	+ 0.06
Cl =	35.37	+ 0.37	Cl =	35.45	+ 0.45
Br =	79.76	— 0.24	Br =	79.95	— 0.05
J =	126.54	— 0.46	J =	126.84	— 0.16

Die unter d aufgeführten Differenzen von den nächststehenden ganzen Zahlen lassen erkennen, dass nur für den Kohlenstoff, wenn wir von dem willkürlich als ganze Zahl gesetzten Sauerstoff absehen, die obige Annahme strenge Geltung hat, wogegen aber das Natrium sich von einer ganzen Zahl entfernt. Die übrigen dieser Atomgewichte nähern sich bei der Umrechnung auf $O=16$ zum Theil ganzen Werthen, zum Theil aber entfernen sie sich von solchen.

Für die weniger sicher bestimmten Werthe lässt sich wohl in den meisten Fällen unter den vorhandenen Versuchszahlen eine Combination treffen, die zu einer abgerundeten Zahl führt, sobald man von dieser Absicht geleitet zur Auswahl schreitet. Hierin erblicken wir eine grosse Gefahr: nicht die sachliche Prüfung der experimentellen Ergebnisse, sondern die einseitige Bevorzugung der gewünschten Grössen wird als Richtschnur bei der Auswahl der Atomgewichtswerthe dienen, sobald erst einmal hierin der Bequemlichkeit der kleine Finger geboten ist. Angesichts der grundlegenden Bedeutung unserer heutigen Atomgewichte für unsere Wissenschaft muss aber jede Rücksicht auf Bequemlichkeit schwinden. Wer Analysen oder andere stöchiometrische Ansätze möglichst rasch ausrechnen will, bedient sich entweder der Rechentafeln, oder er wird, wenn es auf besondere Genauigkeit nicht ankommt, je nach der Sachlage die Atomgewichtswerthe mehr oder weniger für den gegebenen Fall abrunden, viel ausgedehnter als dies durch die Berechnung auf $O=16$ erreicht werden kann. Während so für die Praxis nichts Nennenswerthes gewonnen wird, geht auf der anderen Seite für die Wissenschaft viel verloren. Mit der Annahme $O=16$ ist das auch von den Fürsprechern dieser Zahl anerkannte Verhältniss $O:H=15.96:1$ thatsächlich schon aufgegeben, denn die Verhältnisszahl $H=1.0025$, die Stas einmal benutzt hat, um die auf verschiedenen Wegen ausgerechneten Atomgewichte zu vergleichen, ist als Atomgewichtszahl ohne inneren Sinn und praktisch un-

brauchbar; sie würde, wollte man ihre Einführung den Chemikern zumuthen, unvermeidlich in kürzester Frist durch 1 ersetzt werden. Wäre auch der dadurch begangene Fehler nur in wenigen Fällen von practischer Bedeutung ¹⁾, so ist er vom theoretischen Standpunkte aus betrachtet um so grösser. Er bedeutet ein Aufgeben des Grundsatzes, dass die chemische Forschung, unbeirrt durch Rücksichten auf Zeitersparniss oder die Ergebnisse der üblichen analytischen Verfahren ²⁾ die Atomgewichte, diese Fundamentalgrössen unserer heutigen Grundstoffe, mit thunlichster Schärfe zu bestimmen und zum Ausdruck zu bringen hat.

Einige weiter für die Annahme $O=16$ geltend gemachten Gründe mehr theoretischer Natur können wir ebenfalls nicht als stichhaltig anerkennen.

Hr. Brauner hält die Prout'sche Hypothese in ihrer ursprünglichen, strengen (rough) Form zwar nicht für richtig, spricht sich aber hinsichtlich seiner Stellung gegenüber ihren dehnbahnen Modificationen nicht aus. Wir glauben aber nicht fehlzugehen in der Annahme, dass sowohl die eine wie die anderen noch zahlreiche offene oder heimliche Anhänger zählen, und erachten es daher am Platze, mit aller Entschiedenheit darauf hinzuweisen, dass weder die Prout'sche Hypothese selbst, noch eine ihrer Erweiterungen von Dumas und Anderen, durch die experimentelle Prüfung bestätigt wurden, soweit sie einer solchen überhaupt zugänglich sind ³⁾, mag man $O=15.96$ oder $=16$ setzen. Jede Abänderung oder willkürliche Bevorzugung irgend einer Zahl auf Grund einer solchen durch die Thatfachen widerlegten Hypothese ist unstatthaft. Die Annahme $O=16$ kommt aber in Wirklichkeit auf nichts anderes hinaus, als auf die Annahme der Prout'schen Hypothese, wenn auch zunächst nur für diesen einen Fall, bei dem es aber sicher nicht sein Bewenden haben würde.

Die Befürchtung des Hrn. Brauner endlich, es möchte »paradox erscheinen, die Atomgewichte der Elemente, »Constanten der Natur« zu nennen«, während sie doch je nach dem für Sauerstoff gewählten Werthe wechseln, vermögen wir nicht zu theilen. Wir glauben nicht, dass sie in ihrer Eigenschaft und ihrem Ansehen als solche durch gelegentlich nothwendig werdende Abänderungen der für sie angenommenen Zahlenwerthe einbüßen. Das Ideal unveränderlicher Werthe für dieselben wird auch nicht erreicht, wenn O unveränderlich $=16$ angenommen wird, so wenig als mit $H=1$, denn es ist das unvermeidliche Loos aller experimentirenden Wissenschaft, dass die von ihr gefundenen

¹⁾ Diese Berichte XVIII, 1095.

²⁾ Diese Berichte XXI, 2180.

³⁾ Naturforscher 1888, S. 319.

Größen nur innerhalb der bald enger, bald weiter gezogenen Fehlergrenzen genau bestimmt sind. Diese Unvollkommenheit unserer Versuche und der aus ihnen abgeleiteten Atomgewichtszahlen hindert und verbietet uns aber nicht, die wahren Atomgewichte der Elemente auch als wahre Constanten der Natur aufzufassen und zu würdigen.

Das Resultat dieser Betrachtungen fassen wir zum Schlusse dahin zusammen:

1) Der Werth 15.96 für das Atomgewicht des Sauerstoffs als Einheit, ist auch heute noch der am meisten verbürgte und desshalb allen übrigen für diese Grösse in Betracht kommenden vorzuziehen.

2) Der Vorschlag, das Atomgewicht des Sauerstoffs unveränderlich = 16 zu setzen und diese Zahl zur Norm (standard) aller übrigen Atomgewichte zu machen, bietet keine Vorzüge, die es rechtfertigen könnten, von der naturgemässen Wahl des kleinsten Atomgewichtes als Einheit abzugehen. Es ist daher auch ferner der Wasserstoff $H=1$ zu setzen.

Tübingen, im März 1889.

180. Lothar Meyer: Nachträgliches über Luftbäder.

(Eingegangen am 23. März; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die von mir 1883 in diesen Berichten¹⁾ beschriebenen Luftbäder haben seither einige Aenderungen erfahren, deren Angabe vielleicht manchem Mitgliede der Gesellschaft willkommen ist, obgleich einige dieser Aenderungen schon durch das Preisverzeichniss und die Lieferungen des Mechanikers Edmund Bühler hier bekannt geworden sind.

Zunächst habe ich es zweckmässig gefunden, den Mantel M des runden Luftbades, Fig. 1, aus Thon herstellen zu lassen, wodurch der Apparat sich viel billiger stellt und ausserdem das lästige Abblättern des Kupferoxydes von der heissen Wand vermieden wird. Das Gestell, welches den Mantel trägt, ist aus Eisen. In dem doppelten Boden desselben lasse ich in der Regel eine durch einen Deckel verschliessbare Oeffnung anbringen. Soll das Luftbad zum Erhitzen von Kolben oder Retorten u. dgl. dienen, so werden die Gefässe einfach in den Innenraum auf ein Dreieck eingesetzt. Es wird dadurch das lästige Anbrennen fester Stoffe und damit auch das Springen der Kolben etc.

¹⁾ Diese Berichte XVI, 1087.