

242. B. Brauner: Die Basis der Atomgewichte.

(Eingegangen am 6. Mai; mitgeteilt in der Sitzung von Hrn. W. Will.)

Aus dem Umstande, dass sich so hervorragende Chemiker, wie Hr. Horstmann¹⁾, sowie neuerdings die HH. Lothar Meyer und Seubert²⁾ mit meinem, übrigens kurzgefassten, Artikel »The Standard of Atomic Weights«³⁾ eingehend befasst haben, muss man schliessen, dass die darin behandelte Frage, ob die Atomgewichte der Elemente auf $O = 15.96$ oder $O = 16$ zu beziehen seien, eine wichtige Tagesfrage der theoretischen Chemie bildet. Merkwürdig ist ferner der den deutschen Chemikern weniger bekannte Umstand, dass ein amerikanischer Forscher, Herr P. F. Venable, zu gleicher Zeit mit mir einen dasselbe Thema behandelnden längeren Artikel⁴⁾ veröffentlichte, dessen Ideengang mit dem meinigen so vollkommen übereinstimmt, dass dies bei zwei von einander ganz unabhängig geschriebenen Abhandlungen fast ungläublich erscheint. Der Verfasser bringt sehr wichtige Gründe für die Basis $O = 16$ und sagt: »Es ist nun Zeit, den Wasserstoff als Basis endlich aufzugeben. Sauerstoff ist in jeder Beziehung vorzuziehen, und es ist an eine Uniformität nicht zu denken, bevor derselbe adoptirt ist.«

In meinem Artikel zeigte ich, dass neueren Arbeiten⁵⁾ zufolge das bisher angenommene Verhältniss $H : O = 1 : 15.96$ nicht mehr als richtig angesehen werden kann, ohne mich aber für eine der zwischen $15.869 - 16.01$ schwankenden Zahlen zu entscheiden. Bei der Annahme der Basis $O = 16$ werden jedoch alle in der Zukunft aus diesem Grunde gewiss vorzunehmenden Veränderungen der Atomgewichtszahlen auf immer wegfallen.

Die HH. L. Meyer und Seubert sagen zwar, »dass noch weitere Fehlerquellen hier ihren Einfluss geltend machen, bis zu deren Entdeckung eine sichere Auswahl unter diesen Zahlen nicht getroffen werden kann«, betrachten aber gleich darauf »das Verhältniss $O : H = 15.96 : 1$ als das richtigste.« Ich glaube, dass die HH. L. Meyer und Seubert die neuesten Arbeiten von Cooke und Richards, Lord Rayleigh, Scott, Keiser, Stas und Crafts unterschätzen zu Gunsten der vor »nahezu einem halben Jahrhundert« ausgeführten Arbeiten von Regnault, Dumas, Erdmann und Marchand.

1) Horstmann. Siehe Ref. in diesen Berichten XXII, R. 85.

2) Lothar Meyer und Seubert. Diese Berichte XXII, 872—879.

3) Brauner. Chemical. News 58, 307.

4) Venable. The Journal of the Analytical Chemistry Vol. III, Pt. I. pag. 1—14.

5) Die von mir citirten Arbeiten finden sich bei L. Meyer und Seubert auf S. 873 dieser Ber. in Anm. 3 und 4 zusammengestellt.

Gerade die HH. L. Meyer und Seubert, die sich durch eigene theoretische wie practische Arbeiten auf diesem Gebiete ausgezeichnet haben, sollten eher Alles aufbieten, durch Aufmunterung Anderer zu weiterer Arbeit die grossen Unsicherheiten, welche bei vielen unserer Atomzahlen noch bestehen, zu beseitigen. »Aber freilich sind das sehr zeitraubende, mühevollere Arbeiten, welche die Ausdauer auf eine harte Probe stellen, grosse analytische Gewandheit fordern und schliesslich bei der grossen Menge wenig Effect machen« — wie sich ein hochgeschätzter Fachgenosse¹⁾ äusserte.

Betrachten wir nun, auf welcher Grundlage die Bevorzugung des Verhältnisses $H : O = 1 : 15.96$ beruht.

1. Aus den Versuchen von Erdmann und Marchand ergibt sich genau das Verhältniss von $1 : 16$, wie Ostwald²⁾ ausführlich darlegte.

2. Dumas berechnet aus seinen Versuchen $1 : 16$ (eigentlich $2 : 16$). Warum aber die HH. L. Meyer und Seubert³⁾ die von Dumas selbst als einer Correction bedürftig (für die in der Säure enthaltene Luft, wahrscheinlich durch einen Scheinversuch ermittelt) erklärten, $1 : 15.96$ ergebenden Versuche als richtig annehmen, wird nicht dargelegt. Mit Recht weist Ostwald darauf hin, dass bei Berücksichtigung der später entdeckten Fehlerquellen der Dumas'schen Arbeit, das Verhältniss $1 : 15.98$ als untere Grenze anzusehen ist.

3. Es bleibt nun nur das aus den Gasdichten von Regnault sich ergebende Verhältniss $1 : 15.96$. Auch diese Zahl wird hinfällig aus folgenden Gründen.

a) Dieses Verhältniss beruht auf der Annahme der absoluten Giltigkeit der Gesetze von Avogadro, Gay-Lussac (Charles) und Mariotte (Boyle) die dem heutigen Stande der Wissenschaft nicht Stand hält. Denn es wurde z. B. von Mendelejeff⁴⁾ gezeigt, dass der Ausdehnungscoefficient α (bei constantem Druck) für Wasserstoff $= 0.00367$, für Sauerstoff (= Luft) 0.0036829 beträgt oder im Allgemeinen mit der Moleculargrösse des Gases zunimmt. Daraus ergibt sich aber, dass gleiche Volumina Sauerstoff und Wasserstoff nur bei gewissen ideellen Druck- und Temperaturverhältnissen eine gleiche Anzahl von Atomen oder Molekülen enthalten können.

b) Beim vorsichtigen Durchlesen der Arbeiten von Regnault ergibt sich zuerst, dass die von ihm benutzten Ballons bei Weitem nicht so »luftleer« ausgepumpt werden konnten, wie dies z. B. heutige

1) Cl. Winkler. Brief v. 16. April 1889.

2) Ostwald. Lehrbuch I, 43.

3) L. Meyer und Seubert. Die Atomgewichte der Elemente. Leipzig 1883.

4) Mendelejeff. Ueber die Elasticität der Gase, 1871—1881 (russisch).

Mittel erlauben. Eine Correction für diese, sowie für die in Folge der »Oberflächencondensation« im Ballon zurückgebliebene Luft lässt sich aber nicht anbringen. Diese Luftmenge war aber gewiss nicht unbedeutend, denn es wurde von Mendelejeff (loc. cit.) gezeigt, dass sich Gase bei sehr geringem Drucke durch eine gewisse Druckabnahme weit weniger ausdehnen, als dem Mariotte'schen Gesetze entspricht. Ich möchte dies vergleichen mit einem Gummischlauch, der anfangs dem schwachen Zuge leicht, an der Grenze seiner Elasticität aber dem starken Zuge nur unbedeutend nachgiebt. Dies steht in voller Uebereinstimmung mit der von mir öfters beobachteten Thatsache, dass das beste trockene »Sprengel-Vacuum« beim Erhitzen von 100—700° sich bedeutend ausdehnt und demnach noch mehr Luft enthalten muss, als man gewöhnlich annimmt.¹⁾

c) Es ergibt sich aus dem von Regnault Angeführten keineswegs, dass sein Wasserstoff bei der Wägung im Ballon absolut rein, d. h. frei von schweren Gasen (O, N, CH₄, Fettdampf, etc.) war. Eine Beimischung von nur 1 ccm Sauerstoff oder Stickstoff (oder Luft) theils aus dem Material²⁾, theils von der Oberflächencondensation der Gefässe herrührend, in einem Liter Wasserstoff, würde das Verhältniss von H:O um 0.01 verändern, also z. B. 15.96 statt 15.97 ergeben.

d) Es wurde von Lord Rayleigh bekanntlich gezeigt, dass stark evacuirte Glasgefässe eine Compression erleiden. Diese »Rayleigh-Correction« bedingt eine Veränderung des Verhältnisses von 1:15.96 zu 1:15.91 und lässt sich durchaus nicht ignoriren. Obwohl nun die sub c) und d) erwähnten Fehler in entgegengesetztem Sinne wirken, so kann man doch nicht annehmen, dass sie sich gegenseitig vollkommen aufheben.

Der Versuch von Thomsen stützt sich ebenfalls auf die Regnault'schen Data.

Aus dem Angeführten folgt, dass auch die letzte Grundlage, auf welcher die HH. L. Meyer und Seubert ihre unbedingte Bevorzugung des Verhältnisses 1:15.96 gründen, hinfällig wird.

Wenn jene Herren ferner unter den von mir citirten neuesten Arbeiten nur der Zahl von Keiser 1:15.95 den Vorzug geben, da sie der Zahl 15.96 nahe kommt, so hätten sie wohl nicht unerwähnt

¹⁾ Vergl. die von mir der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien vorgelegte Abhandlung »Experimentaluntersuchungen über das periodische Gesetz«.

²⁾ Man versuche nur metallisches Zink unter Wasser auszupumpen, und man wird sehen, welche bedeutende Menge Luft dabei entweicht. — Ich glaube überhaupt, dass die Darstellung des absolut reinen Wasserstoffs ein beinahe unlösbares Problem der Chemie bildet.

lassen sollen, dass die von Keiser erhaltene Zahl Anfangs¹⁾ 15.87 betrug, und nach der Entdeckung eines Fehlers um + 0.08 sich änderte!

Es lässt sich ferner aus den zwischen 15.87 — 16.01 liegenden, also um 0.14 variirenden nach verschiedenen Methoden erhaltenen Zahlen ein allgemeines Mittel nicht ableiten, sondern es ist wohl besser offen zu gestehen, dass wir nicht wissen, welche Zahl der Wahrheit am nächsten kommt.

Ich möchte meinen Fachgenossen, die sich für dieses Thema interessiren, empfehlen, die Originale der von mir citirten Abhandlungen von Cooke und Richards, Rayleigh, Scott und Keiser durchzulesen, um sich zu überzeugen, dass in Folge der seit einem halben Jahrhundert gemachten riesigen Fortschritte der experimentellen Chemie und Physik²⁾ diese Arbeiten durchaus den Stempel einer grösseren Genauigkeit tragen, als die klassischen Arbeiten von Dumas und von Regnault.

Ich habe (l. c.) ferner gezeigt, dass bei Annahme von $H = 1$ die Atomgewichte variable »Constanten der Natur« vorstellen werden, beim Constantbleiben der Basis $H = 1$, je nachdem das Atomgewicht des Sauerstoffs zwischen 15.87—16.01 variiren wird. In der That würde die dadurch bedingte Variation bei der Annahme von $O = 16$ unmöglich werden, während die Möglichkeit einer solchen, ja selbst der geringsten Variation gegen die Grundprincipien der messenden Wissenschaften verstösst.

Die HH. Lothar Meyer und Seubert zeigen ferner, dass die durch die Variation des Verhältnisses $H:O$ bedingten Variationen der übrigen Atomgewichte (z. B. wie ich zeigte für Antimon von 118.93 bis 119.99) klein sind³⁾ gegenüber den aus der Beziehung zum Sauerstoff sich ergebenden Variationen (für Antimon von 119.5—128.7). Ich bemerke, dass in diesem Falle zwei ganz disparate Begriffe verglichen werden, denn im ersten Falle handelt es sich um die prinzipiell unzulässige Variation ein und derselben, aus einer Reihe von höchst genauen Versuchen von Cooke und Schneider sich ergebenden

¹⁾ Keiser, diese Berichte XX, 2323.

²⁾ Ich erwähne nur unsere modernen Luftpumpen, Glashähne und aus einem Stück Glas zu verfertigende colossale Glasapparate, unsere Wagen, die Darstellung des Wasserstoffs durch Elektrolyse u. s. w.

³⁾ Den allerdings etwas herben Ausdruck: »Mücken abseihen und Kameele verschlucken« gebrauchte Meister Berzelius Turner gegenüber, als dieser darauf hinwies, dass es nöthig sei, die Wägungen bei Atomgewichtsbestimmungen auf den luftleeren Raum zu reduciren. — Eine vollständige Anleitung zur Ausführung dieser (trotzdem, dass sie nur die Decimalstellen beeinflusst) grundgewichtigen Operation findet man z. B. bei Lothar Meyer und Seubert auf S. 7—15.

den Constante, im zweiten Falle aber um fehlerhafte Bestimmungen, bedingt durch unreines Material und ungenaue Methode.

Ein Beispiel aus der allgemeinen Physik wird dies klarer machen. Nehmen wir an, dass ein Physiker eine Constante A im Gramm-Centimeter-Secunden-System bestimmt. Die erhaltene Zahl bleibt eine Constante bis ein zweiter Physiker mit besseren Mitteln dieselbe genauer bestimmt.

Das ist ein Beispiel einer Variation der zweiten Art. Der Physiker wird aber diese Einheit weder mit Rücksicht auf den Erdglobus, d. h. auf den 10000000. Theil eines Erdmeridian-Quadranten (das ideale Meter), noch mit Rücksicht auf das ideale Kilogramm bestimmen, sondern er wird seine Constante auf das Meter und das Kilogramm der »Archives« beziehen, obwohl diese intermediären, abgeleiteten Grundeinheiten in ihrem Verhältniss zum Erdglobus nicht genau bestimmt sind. Bei genauerer Bestimmung des Meters (welches nur 0.02 mm zu kurz ist) wird jene Constante A nicht beeinflusst werden, wodurch jede Variation der ersten Art vermieden wird. Ganz dasselbe gilt beim Beziehen der Constante A auf das ebenfalls ungenau bestimmte Kilogramm der »Archives«, das um 0.01—0.45 g (Stampfer, Kupffer) leichter ist, als das aus den Erdverhältnissen abgeleitete.

Nun ist die Zahl $O = 16$ dem Meter und dem Kilogramm der »Archives« vollkommen vergleichbar, die als intermediäre Grundeinheiten aller Messungen gelten, obwohl sie falsch abgeleitet sind. Die variable Grösse $O = 15.87 - 16.01$ wäre dem wiederholt aus den Erdverhältnissen neu zu bestimmenden Meter und Kilogramm vergleichbar, wodurch dann alle auf diese Variablen bezogenen, auch ganz exact bestimmten Constanten eine nur dadurch bedingte Veränderung erfahren müssten, ein Fall, der hoffentlich niemals eintreten wird! ¹⁾

Ebenso wie die Physiker übereingekommen sind, das ungenau bestimmte Meter und Kilogramm als Maasseinheit anzunehmen, sogar auch, wenn es sich um Messungen auf der Erde selbst handelt (!), ebenso werden wohl die Chemiker, um Verschiebungen der ganzen Atomgewichtsreihe in der Zukunft zu vermeiden, die Atomgewichte auf die constante Basis $O = 16$ beziehen können, selbst wenn die Ur-einheit, der Wasserstoff, eine kleine Abänderung seines Atomgewichts erfahren sollte.

Ich bemerke ferner, dass aus dem von den HH. Meyer und Seubert S. 875 oben Gesagten der Anfänger in die falsche Meinung verfallen

¹⁾ Es freut mich ungemein, dass dieser Theil meiner Argumentation identisch ist mit dem von H. Ostwald unabhängig Ausgesprochenen (S. 1021).

könnte, dass »überhaupt in der Beziehung der Atomgewichte zum Sauerstoff die weitaus grössere Unsicherheit steckt« und aus diesem Grunde der Sauerstoff überhaupt als Basis der Atomgewichte sich nicht eignet.

Auf die Bevorzugung der ganzen Zahlen bei gewöhnlichen Analysen brauche ich eigentlich nicht zu antworten, weil das nicht mein, sondern Marignac's Argument für die Basis $O = 16$ ist. Ich möchte nur bemerken, dass man in solchen Fällen kaum $Cl = 35$ und $K = 39$ setzen wird, sondern $Cl = 35.5$ und $K = 39.1$, und bei der Berechnung des Brom- und Jodgehaltes aus dem Brom- oder Jodsilber erhält man übrigens ganz genaue Procentgehalte, wenn man $Ag = 108$, $Br = 80$, $J = 127$ setzt. Alle übrigen Abweichungen der Columnne *d* S. 877 (l. c.) fallen aber in die zweite Decimalstelle¹⁾. Bei ganz genauen Analysen wird man aber auch mit Zahlen wie $H = 1.0025$ oder 1.0082 rechnen können²⁾.

Auf die für mich sehr schmeichelhafte Aufforderung, mich über die Prout'sche Hypothese auszusprechen, antworte ich zunächst, dass es wenig falsche Theorien in der Wissenschaft gegeben hat, welche sich so nutzbringend gezeigt haben. Denn nur der Prout'schen Hypothese verdanken wir eine grosse Anzahl von — mit Rücksicht auf die weitere Entwicklung des periodischen Systems der Elemente — höchst wichtigen Atomgewichtsbestimmungen. Ferner bemerke ich, dass man die Basis $O = 16$ auch beim Verwerfen der Prout'schen Hypothese annehmen kann.

Im Uebrigen halte ich von jener Hypothese nicht mehr als die HH. L. Meyer und Seubert, wenn sie sagen: »Wir geben auch gern zu, dass in der Hypothese Prout's ein richtiger Kern verborgen sein könnte.« Ich mache nur darauf aufmerksam, dass nach der elektrodynamischen Theorie von Weber — falls die Elemente überhaupt zusammengesetzt sind, — 1 Wasserstoffatom 46.10^9 elementare Partikeln Weber's in sich einschliessen könnte, so dass deshalb kein Grund vorliegt, einfache Relationen zwischen den Atomgewichtszahlen zu erwarten. Nach alledem werden mich die HH. L. Meyer und Seubert wohl kaum als einen »offenen oder geheimen Anhänger« der Prout'schen Hypothese betrachten.

¹⁾ Ich nehme den ungünstigsten Fall an. Jemand findet, dass 1 g Jodkalium 1.4146 g Jodsilber liefert. Mit $Ag = 107.92$ und $J = 126.84$ berechnet er daraus den Jodgehalt zu 76.433, mit $Ag = 108$, $J = 127$ zu 76.448. Die dadurch bedingte Differenz von 0.015 pCt. ist »nicht so schlimm« als es scheinen möchte.

²⁾ Ich bemerke nur, dass im Gegentheil zu dem von den HH. L. Meyer und Seubert Mitgetheilten Stas selbst in seinen Abhandlungen ausschliesslich die auf $O = 16$ bezogenen Zahlen gebraucht.

Da demnach kein Grund vorliegt, für das Verhältniss von H:O irgend eine der zwischen 15.87—16.01 liegenden Zahlen, am wenigsten aber den Werth 15.96 vorzuziehen, so bleibt es am zweckmässigsten, die Atomgewichte aller Elemente auf $O = 16$ zu beziehen.

Eine endgültige Entscheidung dieser wichtigen Frage muss dem allgemeinen Stimmrecht der Chemiker überlassen werden.

Prag, den 5. Mai 1889.

243. E. Schulze: Zur Kenntniss der chemischen Zusammensetzung der Pflanzenzellmembranen.

(Eingegangen am 24. April.)

Das Erscheinen der Abhandlung von R. Reiss: »Ueber die in den Samen als Reservestoff abgelagerte Cellulose und eine daraus erhaltene Zuckerart, die Seminose« in No. 5 dieser Berichte veranlasst mich, aus einer in meinem Laboratorium ausgeführten Untersuchung, deren Ergebnisse demnächst ausführlich publizirt werden sollen, hier in möglichster Kürze Einiges mitzuthemen.

Ueber einen Theil dieser Untersuchung ist von E. Steiger und mir schon vor zwei Jahren in diesen Berichten¹⁾ eine kurz gehaltene Mittheilung gemacht worden. Wir haben darin gezeigt, dass die Samen der gelben Lupine ein in Wasser unlösliches Kohlenhydrat enthalten, welches beim Kochen mit verdünnter Schwefelsäure Galactose liefert, und zwar wurde diese Zuckerart krystallisirt und in reinem Zustande von uns dargestellt. Jenes unlösliche Kohlenhydrat, welchem wir den Namen Paragalactin²⁾ beigelegt haben, findet sich nach den von Professor C. Cramer in Zürich auf unsere Bitte ausgeführten mikroskopischen Untersuchung in den verdickten Wandungen der Zellen der Cotyledonen vor. Dass dasselbe während der Keimung des Lupinensamens dem Verbrauch unterliegt und demnach als Reservestoff zu betrachten ist, haben wir inzwischen mit Sicherheit nachweisen können.

¹⁾ Diese Berichte XX, 290—294; vergl. auch Tollens, Handbuch der Kohlenhydrate, S. 209. Ich benutze diese Gelegenheit, um eine Angabe zu berichtigen, welche sich in jener Mittheilung auf S. 292 in der ersten Anmerkung findet. Die letztere lautet: »bezogen auf die ganzen Samen beträgt die Differenz 19—20 pCt.« Es muss heissen: »10—11 pCt.«

²⁾ Man kann auch Paragalactan sagen. Tollens hat in seinem Handbuch der Kohlenhydrate dieser Form des Namens den Vorzug gegeben.