

634. Fünfte Mittheilung der Commission für die Festsetzung der Atomgewichte.

[Mitglieder: H. Landolt, W. Ostwald¹⁾.]

(Eingegangen am 5. November 1903.)

Veranlassung zu dieser Mittheilung giebt uns ein von Hrn. Cl. Winkler in der Chemiker-Zeitung vom 23. September d. J. No. 76 S. 918 unter dem Titel: »Internationale Atomgewichte von 1903« veröffentlichter Artikel. Derselbe enthält theils schwere Vorwürfe gegen die Atomgewichtscommission der Deutschen chemischen Gesellschaft, theils irrige Behauptungen, welche wir nicht ohne Antwort lassen können. Die betreffenden Punkte sind hauptsächlich folgende:

1. Hr. Winkler rügt die in unseren früheren Berichten vorgenommene Abrundung des Atomgewichts des Wasserstoffs von 1.0076 auf 1.01, und sagt darüber wörtlich:

»Bei der Zugrundelegung des von E. W. Morley bestimmten Werthes von $H:O = 1:15.879$ ergibt sich, auf $O = 16$ bezogen, das Atomgewicht des $H = 1.0076$. Die Atomgewichtscommission hatte es aber für zulässig erachtet, diesen als unbequem bezeichneten Werth auf 1.01 abzurunden. Mir erschien indessen eine derartige Abrundung gerade im vorliegenden Falle, wo es sich doch um eine grundlegende Entscheidung handelt, wissenschaftlich unzulässig. Denn nach meinem Dafürhalten muss, sobald die Vertrauenswürdigkeit einer Atomgewichtsbestimmung einmal erkannt und anerkannt worden ist, der Werth, den sie ergeben hat, auch unangetastet bleiben, anderenfalls könnte man auf Präcisionsarbeiten so mühevoller Art überhaupt verzichten. Auch die anscheinende Geringfügigkeit der Abrundung kann man nicht gelten lassen. Angenommen, das Atomgewicht des Wasserstoffs betrüge sein Hundertfaches, so bedeutete diese Abrundung eine willkürliche Abänderung von 100.76 auf 101.0. Oder wenn man beispielsweise das Atomgewicht des Silbers im gleichen Verhältniss abändern wollte, so würde es sich von 107.93 auf 108.18 erhöhen. Gleichviel, ob es ein Element mit niedrigem oder ein solches mit hohem Atomgewichte ist, an welchem man derartige Willkür übt, in jedem Falle müssen Gewissenhaftigkeit

¹⁾ Das frühere dritte Mitglied, Hr. Seubert, ist seit Anfang d. J. aus der Commission ausgetreten, und wurde nach Beschluss des Vorstandes während der Drucklegung dieser Mittheilung durch Hrn. O. Wallach, Göttingen, ersetzt.

und Wahrheitsgefühl sich dagegen aufbäumen. Deshalb kann, auch der neueste Beschluss der internationalen Atomgewichtscommission, demzufolge das auf $O = 16$ bezogene Atomgewicht des Wasserstoffs fortab durch den dem wirklich gefundenen hinreichend nahe kommenden Werth $H = 1.008$ ausgedrückt werden soll, nur mit Befriedigung entgegengenommen werden.«

Hierauf erwidern wir Folgendes: Wenn man als Grundelement den Sauerstoff wählt, so ist der Wasserstoff nicht mehr die Basis, sondern stellt sich in die Reihe aller übrigen Elemente, und man kann an seinem Atomgewicht diejenige Abrundung vornehmen, welche noch ohne Schaden für die stöchiometrischen Rechnungen zulässig ist. Um eine »grundlegende Entscheidung« handelt es sich also durchaus nicht. Prüft man, welche Aenderungen eintreten, wenn das Atomgewicht des Wasserstoffs erstens = 1.008, und zweitens = 1.01 gesetzt wird, so ergibt die Berechnung des Procentgehaltes an Wasserstoff aus den Formeln der wasserstoffreichsten Verbindungen, dass die Differenz nicht mehr als 0.02 beträgt; nur bei Grubengas steigt sie auf 0.04. Ebenso entsteht bei den Elementaranalysen kein grösserer Fehler als 0.02. Dies zeigt sich z. B. aus folgenden Zahlen:

	H = 1.01	H = 1.008
H_2O	11.21	11.19 pCt. H
CH_4	25.19	25.15 » »
CH_4O	12.61	12.59 » »
C_2H_6O	13.16	13.14 » »
$C_5H_{12}O$	13.75	13.73 » »
$Na_2CO_3 + 10 H_2O$	57.12	57.12 » H_2O
$KAl(SO_4)_2 + 12 H_2O$	62.94	62.94 » »

Die hierdurch entstehenden Abweichungen bleiben also weit unterhalb des gewöhnlichen Analysenfehlers. Sollten wirklich Fälle vorkommen, in welchen die Zahl 1.01 nicht mehr genügt, so wird jeder Chemiker im Stande sein, sie zu beurtheilen und sodann 1.008 anzuwenden.

Der gemachte Vorwurf hat uns um so mehr überrascht, als Hr. Winkler früher in Bezug auf Abkürzungen von Atomgewichten durchaus nicht ängstlich war. In der 1898 erschienenen zweiten Auflage seiner »Praktischen Uebungen in der Maassanalyse« gibt er S. 143 und 144 eine Tabelle, in welcher neben einander gestellt sind: 1. die genauen Atomgewichte nach Clarke, 2. abgerundete Atomgewichte, welche letztere sodann zu sämtlichen in dem Werke enthaltenen stöchiometrischen Rechnungen benutzt werden. Wir erlauben uns nachstehend einen Auszug dieser Tabelle zu geben, und

die Fehler zu bezeichnen, die an den Winkler'schen Atomgewichten haften.

	Genaueres Atomgewicht H = 1 Clarke	Abgerundetes Atomgewicht H = 1 Winkler	Ver- genommene Aenderung	Fehler des Winkler- schen Atom- gewichtes in pCt.
Brom	79.34	79.5	+ 0.16	0.20
Chlor	35.18	35.5	+ 0.32	0.91
Eisen	55.60	56.0	+ 0.40	0.72
Kobalt	58.49	59.0	+ 0.51	0.87
Mangan	54.57	55.0	+ 0.43	0.78
Magnesium	24.10	24.0	- 0.10	0.41
Natrium	22.88	23.0	+ 0.12	0.52
Phosphor	30.79	31.0	+ 0.21	0.68
Silber	107.11	107.5	+ 0.39	0.36
Silicium	28.18	28.0	- 0.18	0.64
Wismuth	206.54	207.0	+ 0.46	0.22

Hr. Winkler hat also 1898 keine Bedenken getragen, durch Abrundung der Zahlen viel grössere Fehler als den uns vorgeworfenen zu begehen, »ohne dass seine Gewissenhaftigkeit und sein Wahrheitsgefühl sich dagegen aufbäumten«. Dieselben gehen z. B. bei Chlor bis zu 0.91 pCt., während die Wahl von $H = 1.01$ statt 1.0076 (oder 1.008) nur einen Fehler von 0.23 (oder 0.20) pCt. in sich schliesst. Um seinen Tadel zu verstärken, führt Hr. Winkler an, dass, wenn man das Atomgewicht des Silbers willkürlich im gleichen Verhältniss ändern wollte, es sich von 107.93 auf 108.18 erhöhen würde. Dieser Vorwurf ist gegenstandslos, weil wir erstens eine solche Aenderung bei dem betreffenden Elemente niemals vorgenommen haben, und zweitens würde der betreffende Fehler wieder nur 0.23 (0.20) pCt. betragen, während Hr. Winkler bei seiner Abrundung (107.11 auf 107.5) einen solchen von 0.36 pCt. begeht.

In der dritten, 1903 erschienenen Auflage des Buches hat dann Hr. Winkler seine früheren auf 0.5 abgekürzten Atomgewichte verlassen, und die durch unsere Commission 1902 gegebene Tabelle mit den auf $H = 1$ bezogenen Werthen eingeführt. Zugleich spricht er jetzt die Ansicht aus, dass betreffs der Atomgewichte »das Beste — hier das Genaueste — eben gut genug ist«. Es liegt somit ein auffallender Widerspruch vor zwischen seinem früheren Verfahren und dem harten Urtheil, welches er heute fällt, als wir bei einem einzigen Elemente eine nicht in Betracht kommende Abrundung ausübten. Wir müssen annehmen, dass Hr. Winkler bei der Abfassung des jüngsten Aufsatzes die Tragweite seiner Aeusserung sich nicht genügend gegenwärtig hat.

2. Fernere Ausstellungen des Hrn. Winkler beziehen sich auf die Atomgewichtsbasis.

Hr. Winkler hatte anfänglich und zwar Ende 1898 die von der Commission damals herausgegebene, auf $O = 16$ bezogene Tabelle ¹⁾ adoptirt, und »erfreut durch die erzielte Einheitlichkeit« eine besondere Ausgabe derselben in Plakatform veranstaltet. (Darin war unbeanstandet $H = 1.01$ gesetzt.) Im Jahre 1900 änderte er seine Meinung ²⁾, und erklärte sich für die Wasserstoffeinheit, weil: a) die Atomgewichte der Elemente häufig nicht aus den Sauerstoffverbindungen abgeleitet worden seien, b) didaktische Gründe für $H = 1$ sprechen, c) der Vorzug, dass die auf $O = 16$ bezogenen Atomgewichte bei manchen Elementen mit weniger Decimalen behaftet sind, nur ein vorübergehender sein dürfte, da jede neue Atomgewichtsbestimmung eine Aenderung mit sich bringe.

In dem Artikel der Chemiker-Zeitung wiederholt Hr. Winkler zunächst den ersten Grund, und sagt:

»Unzutreffend ist ferner die Annahme, dass die Atomgewichte der meisten Elemente aus ihren Sauerstoffverbindungen abgeleitet worden seien. Die besten und zuverlässigsten Atomgewichtsbestimmungen gründen sich doch auf die Ermittlung des Verhältnisses, nach welchen die Elemente mit den Halogenen zusammentreten.«

Auch diese Worte hätten vor dem Niederschreiben doch wohl einer gründlicheren Ueberlegung bedurft. Wenn man die Atomgewichte von Elementen aus ihren Verbindungen mit Chlor, Brom oder Jod bestimmen will, so ist doch vorher die Kenntniss der Atomgewichte der Haloïde nöthig. Aus den Wasserstoffverbindungen hat sie aus bekannten Gründen kein einziger Chemiker abgeleitet, vielmehr wird Hr. Winkler doch wissen, dass Berzelius, Stas und Marignac von den Chloraten, Bromaten und Jodaten des Kaliums und Silbers ausgegangen sind, und bei der Rechnung als Atomgewicht des Sauerstoffs eine willkürlich gewählte Zahl einsetzten. Auf $O = 16$ beziehen sich alle von Stas ³⁾, sowie Marignac ⁴⁾ bestimmten Atomgewichte

¹⁾ Diese Berichte 31, 2762 [1898]. ²⁾ Diese Berichte 33, 1863 [1900].

³⁾ Die erste Uebertragung der auf $O = 16$ bezogenen Atomgewichte auf $H = 1$ hat 1865 Stas (Nouvelles recherches sur le lois des proportions chimiques etc. 1865, p. 24. Uebersetzung von Aronstein, S. 23, Oeuvres completes, Tom I, p. 442) vorgenommen, wobei er aber die Unsicherheit durch die Worte kennzeichnet: »Ich bin geneigt zu glauben, dass das Atomgewicht des Sauerstoffs die Zahl 15.96 nicht überschreitet.« Die Rechnung war nur zu dem Zwecke ausgeführt worden, um zu prüfen, ob die für $H = 1$ geltenden Atomgewichte der Prout'schen Hypothese besser entsprechen. Im Uebrigen machte er von den Zahlen keinen Gebrauch.

⁴⁾ Ann. chim. phys. (6) 1, 291 [1884].

von Cl, Br, J, N, S, K, Na, Li und Ag, mit Hilfe deren dann später die Atomgewichte der anderen Elemente ermittelt wurden. Stets sind, wie dies auch von Loth. Meyer und K. Seubert in ihrem Werke: »Die Atomgewichte der Elemente, 1883« geschehen ist, die Versuchszahlen zuerst auf gegebenes Gewicht des Sauerstoffs (1 oder 16) bezogen, und dann erst auf $H = 1$ umgerechnet worden. Hierzu war aber die Kenntniss des Verhältnisses O/H nöthig, und dieses hatte sich aus den älteren Gaswägungen, sowie der Synthese des Wassers gut übereinstimmend zu 15.96 ergeben. Diese Zahl wurde sodann von L. Meyer und Seubert festgehalten, und die von ihnen aufgestellte Atomgewichtstabelle mit der Basis $H = 1$ blieb bekanntlich lange Zeit im Gebrauch, bis etwa vom Jahre 1890 an Bedenken gegen dieselbe entstehen mussten, als neuere Versuche mit Bestimmtheit ergaben, dass der frühere Werth 15.96 entschieden zu hoch ist. Gegenwärtig gilt die von Morley gefundene Zahl 15.88 als die genaueste.

Die Unsicherheit der auf Wasserstoff bezogenen Atomgewichte wurde 1891 in Ostwald's Lehrbuch der Allgemeinen Chemie, 2. Auflage auf's neue begründet, und dem zufolge bei einer systematischen Neuberechnung der Atomgewichte aller Elemente die ursprünglich von Stas und Marignac aufgestellte Basis $O = 16$ festgehalten. Im gleichen Sinne hatten sich B. Brauner und A. Naumann wiederholt ausgesprochen. Auch Hr. Winkler theilte die Bedenken gegen die Wasserstoffbasis, denn er sagte im Jahre 1900¹⁾: »Ebenso ist es aber auch nicht ausgeschlossen, dass der von Morley ermittelte Werth $O:H = 15.879:1$ früher oder später wieder gestürzt wird. Jedenfalls ist die Richtigkeit derselben zwar eine mit gutem Grunde angenommene, immerhin aber eine angenommene und keineswegs eine absolute.« — Trotzdem wandte sich Hr. Winkler wieder der Wasserstoffgrundlage zu.

Wie schwankend die auf $H = 1$ bezogenen Atomgewichte sind, zeigt eine kleine Rechnung: Nimmt man an, dass der jetzige Werth 15.88 sich durch künftige Versuche ändert in 15.87, also nur um eine Einheit in der zweiten Decimale, so würde dies beispielsweise folgende Verschiebungen in den Atomgewichten bewirken:

Es wurde gefunden in Bezug auf $O = 16.000$:

$$\text{Cl} = 35.457 \pm 0.005 \text{ (Stas)}$$

$$\text{J} = 126.850 \pm 0.007 \text{ (Stas)}$$

$$\text{Hg} = 200.004 \pm 0.008 \text{ (Hardin)}.$$

¹⁾ Diese Berichte 33, II, 1865 [1900].

Daraus folgt für die Basis $H = 1$

wenn: O =	15.88	O = 15.87	Differenz
Cl =	35.191	35.169	0.022
J =	125.898	125.819	0.079
Hg =	198.504	198.379	0.125.

Was hätte es also für einen Zweck, Atomgewichte mit einer Genauigkeit zu bestimmen, dass die Fehler erst in die dritte Decimale gelangen, wenn die Unsicherheit der Umrechnung schon die zweite oder sogar die erste Decimale beeinflusst? Hr. Winkler sagt mit Recht, »dass eine vertrauenswürdige Atomgewichtsbestimmung auch unangetastet bleiben müsse«, befolgt aber leider diesen Grundsatz nicht.

Wie gering andererseits der Einfluss einer solchen Schwankung des Verhältnisses O/H auf das Atomgewicht des Wasserstoffs ist, wenn man als Basis $O = 16$ setzt, zeigen die nachstehenden Zahlen:

O	H	O	H
15.89	: 1 =	16	: 1.0069
15.88	: 1 =	16	: 1.0076
15.87	: 1 =	16	: 1.0082
15.86	: 1 =	16	: 1.0089.

Die gegenwärtig angenommene Zahl 1.008 (oder 1.01) wird also durch künftige Versuche kaum eine in Betracht kommende Aenderung mehr erleiden.

Zufolge der oben dargestellten Sachlage dürfte wohl jeder Chemiker, welcher wie Hr. Winkler auf möglichste Genauigkeit der Atomgewichte Werth legt und »wissenschaftlich« sein will, nicht zögern, die sichere Basis $O = 16$ der unsicheren $H = 1$ vorzuziehen, und sich damit dem Verfahren der ersten Sachverständigen auf diesem Gebiete, Berzelius, Stas und Marignac, anzuschliessen. Diese Ansicht findet auch immer mehr Verbreitung, und bereits haben eine ganze Anzahl der in den letzten Jahren erschienenen Lehrbücher der Chemie die Sauerstoff-Atomgewichte adoptirt. Wir nennen beispielsweise die folgenden:

Krafft. Anorganische Chemie. 5. Aufl. 1904.

Holleman. Lehrbuch der anorganischen Chemie. 2. Aufl. 1903.

Partheil. Lehrbuch der Chemie. Anorganischer Theil. 1903.

Schmidt. Kurzes Lehrbuch der Chemie. 1903.

Lüpke. Grundriss der Chemie. 1902.

Arnold. Repetitorium der Chemie. 10. Aufl. 1900.

Jones. Principles of Chemistry. 1903.

- Nernst. Theoretische Chemie. 3. Aufl. 1902.
 Reyhler-Kühn. Physikalisch-chemische Theorien. 1903.
 v. Jüpfner. Lehrbuch der Physikalischen Chemie. 1904.
 Biehringer. Einführung in die Stöchiometrie. 1900.
 Arrhenius. Lehrbuch der Elektrochemie. 1901.
 Le Blanc. Lehrbuch der Elektrochemie. 3. Aufl. 1903.
 Smith. Praktische Uebungen zur Einführung in die Chemie.
 Uebersetzt von Haber und Stöcker. 1904.
 Treadwell. Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie. 1903.
 Vortmann. Uebungsbeispiele aus der Quantitativen chemischen
 Analyse. 2. Aufl. 1904.
 Gattermann. Praxis des organischen Chemikers. 5. Aufl. 1902.
 H. Meyer. Analyse und Constitutionsermittlung organischer
 Verbindungen. 1903.
 Küster. Logarithmische Rechentafeln für Chemiker. 4. Aufl.
 1904.
 Kohlrausch. Praktische Physik. 4.–9. Aufl. 1880–1901.

Auf die Unzulänglichkeit der für die Basis $H = 1$ geltend gemachten didaktischen Gründe sind wir schon in unserem ersten¹⁾ und zweiten²⁾ Bericht eingegangen. Dieselben können auch gegenüber der Forderung möglicher Richtigkeit der Atomgewichtszahlen garnicht in Betracht kommen³⁾.

3. Hr. Winkler nimmt Anstoss daran, dass die Commission in ihrem III. Bericht⁴⁾ aus den gesammelten gutachtlichen Aeusserungen

¹⁾ Diese Berichte 31, 2769 [1898].

²⁾ Diese Berichte 33, 1880 [1900].

³⁾ Einige weitere, von Hrn. Winkler gemachte Ausstellungen bedürfen nur einer kurzen Erwiderung. So behauptet er, die Bemerkung A. Naumann's, dass erst durch die Umrechnung der auf $O = 16$ bezogenen Atomgewichte auf $H = 1$ der gegenwärtige Wirrwarr entstanden sei, widerspreche der Wahrheit. Dies ist gänzlich unrichtig. Wäre man bei der von Stas und Marignac angewandten Basis $O = 16$ geblieben, so würden seit 40 Jahren die Atomgewichtstabellen nur solche Aenderungen zeigen, welche Folge sind von genaueren Bestimmungen einzelner Zahlen. Durch die Umrechnung auf $H = 1$ erstens mit 15.96 und zweitens 15.88 sind zwei verschiedene Tabellen entstanden und dadurch Verwirrung gebracht worden.

Ferner ist es nicht sachgemäss, wenn Hr. Winkler sagt, dass zur Zeit der 1897 erfolgten Anregung der Atomgewichtsfrage andere als die auf $H = 1$ bezogenen Zahlen nicht in Gebrauch gewesen seien. Schon seit 1880 wurden die von Kohlrausch gegebenen Atomgewichte ($O = 16$) von den Physikern angewandt, und seit 1891 kam die Ostwald'sche Tabelle bei Chemikern in Benutzung.

⁴⁾ Diese Berichte 34, 4353 [1901].

über die Wahl der Atomgewichtsbasis das Resultat zog, die Ansichten seien überwiegend für $O = 16$. Darauf ist zu erwidern, dass eine eigentliche Abstimmung nur innerhalb der grossen internationalen Atomgewichtscommission stattgefunden hat, wobei von 47 Mitgliedern sich 40 für $O = 16$ und nur 7 für $H = 1$ erklärten¹⁾. Wenn später noch eine Anzahl deutscher Chemiker für die Wasserstoffeinheit sich aussprach, wodurch das Verhältniss sich auf 78 Stimmen für O und 106 für H verschob, so war dieses Ergebniss doch sehr unvollständig, denn es fehlten ja die entsprechenden Aeusserungen der nicht zur internationalen Commission gehörenden Chemiker aller anderen Länder gänzlich. Wie das Resultat geworden wäre, wenn sich im Auslande ein ebenso reges Interesse für die Frage gezeigt hätte, wie bei uns, vermag niemand zu sagen. Bei dieser unklaren Sachlage ist es offenbar das einzig Richtige und allein Zulässige, den Beschluss der grossen internationalen Atomgewichtscommission als maassgebend zu betrachten, und derselbe hatte mit grosser Majorität die Grundlage $O = 16$ festgestellt. Diese kann demnach allein als die internationale Atomgewichtsbasis anerkannt werden.

Wenn in der letzten Zeit mehrfach auf $H = 1$ fussende Atomgewichtstabellen veröffentlicht wurden, welche die Ueberschrift »internationale« tragen, so muss ein solcher Titel entschieden als unzulässig bezeichnet werden.

Schliesslich sind wir Hrn. Winkler dankbar, dass er uns Gelegenheit gegeben hat, mehrere Punkte der Atomgewichtsfrage etwas eingehender zu beleuchten, als dies in unseren früheren Berichten geschehen ist.

635. J. Lewkowitsch: Zur Theorie des Verseifungsprocesses.

(Eingegangen am 5. November 1903.)

In einer Entgegnung auf meine Notiz: Zur Theorie des Verseifungsprocesses, sucht Hr. Albiano²⁾ meine Einwände zu entkräften durch 1. Argumentation und 2. Experimente.

Die Argumentation wendet sich zunächst gegen den sprungweise erfolgenden Wechsel meiner Zahlen. Dieses ist in meiner Arbeit hervorgehoben worden, und ich wüsste dem nichts hinzuzufügen. Offenbar ist Hr. Albiano der Meinung, dass die Verseifung der

¹⁾ Diese Berichte 33, II, 1877 [1900].

²⁾ Diese Berichte 36, 1574 [1903].