Ueber das Atomgewicht des Wolframs;

von

R. Schneider.

Das Atomgewicht des Wolframs wurde bis zum Jahre 1850 zu 1183,3 (oder 94,66 für $O = 8$) angenommen. Diese Zahl war abgeleitet aus zwei Versuchen von Berzelius¹⁾ (1825) und zwar einem Reductionsversuche, bei welchem aus 0,899 Grm. Wolframsäure durch starkes Erhitzen in Wasserstoffgas 0,716 Grm. Wolfram erhalten wurden, und einem Oxydationsversuche, bei welchem 0,676 Grm. des reducirten Metalles 0,846 Grm. Wolframsäure lieferten. Da die aus diesen beiden Versuchen abgeleiteten Werthe für das Atomgewicht (1173,7 und 1192,9) ziemlich weit von einander abwichen, so konnte auch die als Mittel aus beiden sich ergebende Zahl 1183,3 kaum als ein besonders zuverlässiger Ausdruck angesehen werden. Gleichwohl schien dieselbe immer noch den Vorzug zu verdienen vor der nach einem allerdings ziemlich unsicheren Verfahren (Reduction der Wolframsäure zu dem blauen Oxyd W_2O_5) von Malaguti²⁾ (als Mittel aus vier Versuchen) erhaltenen Zahl 1158 (92,6) und sie wurde daher als die anscheinend richtigere noch längere Zeit beibehalten.

Im Jahre 1850 hat der Verf.³⁾ auf Veranlassung von R. F. Marchand das Atomgewicht des Wolframs mit möglichster Genauigkeit zu bestimmen versucht. Die dabei angewandte Methode war dieselbe, deren sich schon Berzelius bedient hatte: Reduction von Wolframsäure im Wasserstoffstrome (über Kohlenfeuer) und Zurückverwandlung des erhaltenen Metalls in Wolframsäure durch Glühen an der Luft. Betreffs des zur Reindarstellung der Wolframsäure damals angewandten umständlichen Verfahrens muss — abgesehen von einigen darauf bezüglichen, weiter unten folgenden Bemerkungen — auf die Original-Abhandlung verwiesen werden.

Bei fünf gelungenen Reductionsversuchen (mit 2,673 Grm. bis 6,339 Grm. Wolframsäure angestellt) wurde das Atom-

¹⁾ Pogg. Ann. 4, 147.

²⁾ Ann. chim. phys. [2] 60, 278.

³⁾ Dies. Journ. 50, 152.

gewicht im Mittel = 92,03 (also = 184,06 nach der jetzigen Anschauung für 0 = 16) gefunden.

Bei drei Oxydationsversuchen (mit 1,8915 Grm. bis 3,830 Grm. Wolfram ausgeführt) ergab sich das Atomgewicht zu 92,09 (184,18), im Mittel aus sämtlichen Versuchen also = 92,06 oder **184,12**.

Etwas später hat Marchand¹⁾ einige (4) ähnliche Versuche angestellt; dieselben ergaben das Atomgewicht des Wolframs im Mittel zu 92,05 oder 184,1.

Diese auf **184** abgerundete Zahl ist es, die seit 45 Jahren unbeanstandet als das Atomgewicht des Wolframs gegolten hat. Dieselbe hatte inzwischen (1859) noch eine gewichtige Bestätigung durch Dumas²⁾ erfahren. Acht von Dumas mit sehr sorgfältig gereinigter Wolframsäure angestellte Reductionsversuche ergaben im Mittel fast genau $W = 92$ (184). — Dass deutsche Chemiker bereits lange vor ihm dieselbe Zahl gefunden hatten, — dieses Umstandes bei seiner bez. Veröffentlichung gebührend Erwähnung zu thun, hat Dumas befremdlicher Weise weder für angezeigt noch für geboten erachtet. Gegenüber diesem geflissentlichen Todtschweigen hält der Verf. es für sein gutes Recht, bei der sich hier darbietenden Gelegenheit für die Ermittlung der Zahl $W = 184$ die Priorität ausdrücklich für sich in Anspruch zu nehmen.

Nach langer Pause sind die Verhandlungen über das Atomgewicht des Wolframs neuerdings wieder aufgenommen worden durch zwei Arbeiten, von denen die eine die Herren M. E. Pennington und E. F. Smith³⁾, die andere die Herren E. F. Smith und E. D. Desi⁴⁾ zu Verfassern hat.

Anknüpfend an die Thatsache, dass nach neueren Untersuchungen in manchen der natürlichen wolframsauren Salze geringe (bisweilen sogar etwas grössere) Mengen von Molybdänsäure enthalten sind und dass folglich auch die aus jenen natürlichen Verbindungen abgeschiedene Wolframsäure unter

¹⁾ Ann. Chem. 77, 261. Briefliche Mittheilung an Wöhler.

²⁾ Compt. rend. 45, 709 u. Ann. chim. phys. [3] 55, 129; im Ausz. Ann. Chem. 105, 85 u. 113, 23.

³⁾ Zeitschr. f. anorg. Ch. 8, 198—204.

⁴⁾ Das. S. 205—206; im Ausz. Ber. 28, Ref. 224.

Umständen der Gefahr einer Verunreinigung durch Molybdänsäure ausgesetzt sein kann, haben die Herren Pennington und Smith für den Zweck der Atomgewichts-Bestimmung zunächst mit grosser Sorgfalt völlig molybdänfreie Wolframsäure, resp. metallisches Wolfram dargestellt.

Das von ihnen angewandte Reinigungsverfahren war im Wesentlichen das auch vom Verf. gewählte, mit dem Unterschiede jedoch, dass sie die zuerst erhaltene, von Eisen und Mangan befreite Wolframsäure nach dem zuerst von Péchard¹⁾ angewandten Verfahren bei 150°—200° der Wirkung von trockenem Chlorwasserstoffgas aussetzten, um die noch darin enthaltene Molybdänsäure unter der Form der von Debray²⁾ entdeckten Verbindung $\text{MoO}_3 \cdot 2\text{HCl}$ vollständig zu entfernen. — Die dann noch weiter durch mehrmaliges Umkrystallisiren ihres Ammoniaksalzes gereinigte Wolframsäure wurde endlich in einem „grossen“ Platintiegel nach dem Verfahren von v. d. Pfordten³⁾ durch Wasserstoff reducirt.

Das so erhaltene Metall wurde behufs der Atomgewichts-Bestimmung durch vorsichtiges, langsam gesteigertes Erhitzen in Porzellantiegeln, die (zur Abhaltung reducirender Gase) in eng anschliessende Asbestringe eingesetzt waren, zu Wolframsäure oxydirt. Das Erhitzen wurde in jedem einzelnen Falle 10 Stunden lang fortgesetzt. Um zu prüfen, ob hierbei Wolframsäure verflüchtigt werde, war in der Entfernung von $\frac{1}{2}$ Zoll über dem Tiegel ein Porzellandeckel von grösserem Durchmesser angebracht.

Die directen Versuchsergebnisse wurden auf den luftleeren Raum reducirt.

In neun Oxydationsversuchen, bei denen die angewandten Wolframmengen zwischen 0,428228 Grm. bis 1,080973 Grm. schwankten, ergab sich das Atomgewicht im

¹⁾ Compt. rend. 114, 175.

²⁾ Das. 46, 1098; auch Ann. Chem. 108, 255.

³⁾ Ann Chem. 222, 148; auch Ber. 17, 731. Diese von v. d. Pfordten vorgeschlagene Methode kann nicht besonders empfohlen werden, theils weil sie nur ziemlich geringe Substanzmengen auf einmal zu behandeln gestattet, theils weil der Platintiegel bei der Gebläsehitze durch das red. Wolfram einen empfindlichen Angriff erleidet (s. w. unten).

Mittel = 184,92, also um etwa 0,9 höher, als dasselbe bisher angenommen wurde.

Die Verf. sind geneigt, diese Erhöhung ausschliesslich auf die völlige Entfernung des Molybdäns aus dem von ihnen benutzten Wolframmetall zurückzuführen. Andere Gründe für die Erhöhung, so namentlich die Occlusion von Wasserstoff in dem reducirten Wolfram halten sie in Uebereinstimmung mit den Angaben von Waddell¹⁾ (und wohl mit Recht) für unwahrscheinlich. Auch glauben sie, dass trotz des 10stündigen Erhitzens ein Verlust nicht eingetreten sein könne, da sich an dem $\frac{1}{2}$ Zoll über dm Tiegel angebrachten Porzellandeckel keine Wolframsäure in sichtbarer Gestalt angesetzt habe.

Bei den Reductionsversuchen der Herren Smith und Desi wurde gleichfalls Wolframsäure angewandt, die nach dem obigen Verfahren dargestellt und gereinigt war.

Der benutzte Wasserstoff wurde durch eine Reihe von Waschgefässen mit übermangansaurem Kali, alkalischer Bleilösung, Silbernitratlösung²⁾, kaustischem Kali und Schwefelsäure, dann durch eine Chlorcalciumröhre und endlich durch eine mit blank polirtem Eisendraht gefüllte Röhre von 23 Cm. Länge geleitet.

Das Erhitzen der Wolframsäure erfolgte auf Platinschiffchen. Das gebildete Wasser wurde in einer Chlorcalciumröhre aufgefangen und aus dem Gewichte desselben das Atomgewicht des Wolframs berechnet.

Die angewandten Wolframsäuremengen betrugen 0,911974 Grm. bis 1,008074 Grm. Als Mittel aus sechs Versuchen ergab sich das Atomgewicht zu 184,70.

Die im Vorstehenden besprochenen Versuche haben also für das Atomgewicht des Wolframs Werthe ergeben, welche die bisher als richtig angenommene Zahl (184) um etwa 0,8 übersteigen. Obgleich diese Differenz bei der Höhe der Zahlen, um die es sich hier handelt, nicht gerade als eine sehr erhebliche bezeichnet werden kann, hat der Verf. als der einzige

¹⁾ Am. Chem. J. 8, 280.

²⁾ Sollte nicht aus Gründen, die kaum der näheren Erörterung bedürfen, eine Silbersulfatlösung in diesem Falle den Vorzug verdient haben?

Ueberlebende von denen, die die Zahl 184 mit ihrem Namen zu vertreten haben, sich doch für verpflichtet gehalten, seine älteren Bestimmungen einer sorgfältigen Revision zu unterwerfen, zugleich aber auch zu prüfen, ob das bei den neueren Bestimmungen eingehaltene Verfahren völlig einwandfrei und beweiskräftig genug sei, um ernste Zweifel an der Richtigkeit der älteren Zahl begründen zu können.

Die vom Verf. bei seinen früheren Bestimmungen benutzte Wolframsäure war aus *Wolfram von Zinnwald* dargestellt. Während in manchen Wolframsorten kleine Mengen von Tantalsäure und Niobsäure, bisweilen auch Spuren von Thallium und Indium beobachtet worden sind, ist — soviel bekannt — Molybdänsäure niemals darin nachgewiesen worden, wenigstens finden sich in den dem Verf. zugänglichen litterarischen Quellen keine sicheren und verbürgten Angaben darüber. Das schliesst nun freilich nicht aus, ja es hat nach neueren Untersuchungen einige Wahrscheinlichkeit für sich, dass bei den älteren analytischen Methoden kleinere Mengen von Molybdänsäure übersehen sein könnten; dass indess bei den zahlreichen Analysen, denen gerade der Wolfram von Zinnwald unterworfen worden ist, grössere Mengen dieser Substanz sich der Beobachtung entzogen haben sollten, musste von vornherein als unwahrscheinlich erachtet werden.

Im vorliegenden Falle aber kommt noch besonders in Betracht, dass bei dem vom Verf. sowie auch von Marchand und von Dumas eingehaltenen Verfahren, nach welchem die Wolframsäure abgeschieden und gereinigt wurde, Bedingungen¹⁾ vorlagen, unter denen der etwa vorhandene Gehalt der Wolframsäure an Molybdänsäure jedenfalls bedeutend herabgemindert, wenn nicht ganz zum Verschwinden gebracht werden musste.

Es könnte sich also in der bei den älteren Versuchen benutzten Wolframsäure höchstens um einen ganz geringen

¹⁾ Es wird genügen, an die Schwerlöslichkeit des wolframsauren Ammoniaks, an die Löslichkeit der Molybdänsäure in starken Säuren, sowie an ihre Flüchtigkeit bei anhaltendem, heftigem Glühen an der Luft (am Besten im Luftstrome) zu erinnern.

Gehalt an Molybdänsäure gehandelt haben, und es erscheint mehr als fraglich, ob daraus allein die Differenz zwischen den Ergebnissen der älteren und der neuesten Bestimmungen erklärt werden kann. Man wolle erwägen, dass, um das Atomgewicht des Wolframs um 0,7—0,8 herabzudrücken, in der bei den Reductionen benutzten Wolframsäure *ein volles Procent Molybdänsäure* enthalten gewesen sein müsste. Nach Allem, was der Verf. bei seiner früheren Untersuchung beobachtet hatte, konnte von einer *so starken* Verunreinigung *auch nicht entfernt* die Rede sein.

Sollte, wie die Herren Pennington und Smith vermuthen, das sehr geringe Sublimat, der bei den ersten Reductionsversuchen des Verf. sich am Ende der Reductionsröhre gezeigt hatte, wirklich in Molybdänsäure bestanden haben, — was übrigens nicht als ausgemacht anzusehen ist, — so würde auch dadurch die Genauigkeit des Endresultates nicht beeinträchtigt worden sein, da nur diejenigen Versuche als gültige betrachtet wurden, bei denen jener Sublimat entweder (wie bei Versuch IV und V) nur in verschwindend geringer Menge oder (wie bei Versuch VI, VII und VIII) nicht einmal in Spuren aufgetreten war.¹⁾

Trotz alledem und um es an einer immerhin sehr beachtenswerthen Controle nicht fehlen zu lassen, hat der Verf. geglaubt, vor Wiederaufnahme seiner Bestimmungen das von der früheren Untersuchung noch vorhandene, sorgfältig aufbewahrte Material einer Behandlung nach dem Verfahren von Debray und Péchard (a. a. O.) unterwerfen zu sollen.

Zu diesem Zweck wurde der ganze Vorrath von metallischem Wolfram in Wolframsäure verwandelt und diese $1\frac{1}{2}$ —2 Stunden lang bei Temperaturen zwischen 150° — 200° der Wirkung eines Stromes von trockenem Chlorwasserstoffgas ausgesetzt. Da sich hierbei im vorderen Theile des Rohrs nicht

¹⁾ Die zu Versuch IV und V benutzte Wolframsäure war kurz zuvor noch einmal heftig und anhaltend über dem Gebläse ausgeglüht worden.

Für den Zweck der letzten drei Versuche wurde eine grössere, nicht genau gewogene Menge Wolframsäure (unter völliger Verflüchtigung eines dabei auftretenden geringen Sublimats) reducirt und das reducirte Metall durch langsam gesteigertes Erhitzen im unglasirten Porzellantiegel in Wolframsäure zurückverwandelt.

das geringste Sublimat zeigte, so war erwiesen, dass die zu den früheren Versuchen benutzte Wolframsäure *keine Molybdänsäure* enthalten hatte.

Obgleich somit der gegen die Zahl $W = 184$ erhobene Haupteinwand gefallen war und obgleich kaum erwartet werden konnte, dass mit demselben Material angestellte neue Versuche zu einem anderen Ergebniss führen würden als die früheren, hat der Verf. doch einige Bestimmungen ausgeführt, zu denen die mit Chlorwasserstoffgas behandelte Wolframsäure benutzt wurde, nachdem sie zuvor einige Male mit Salzsäure, dann ebenso oft mit Salpetersäure ausgekocht, vollständig ausgewaschen und nach dem Trocknen anhaltend im trocknen Luftstrome ausgeglüht worden war.

Was zunächst die Ausführung der Reductionsversuche betrifft, so sprach kein triftiger Grund dagegen, das früher angewandte Verfahren — wenn auch nicht ohne kleine Abänderungen — im Wesentlichen beizubehalten. Demgemäss sind die Reductionen in Röhren aus schwerst schmelzbarem böhmischen Glase ausgeführt worden, von denen bei richtiger Behandlung die zur völligen Reduction der Wolframsäure erforderliche hohe Temperatur eben noch ausgehalten wird, ohne dass sie zusammensinken oder sonst eine wesentliche Gestaltsveränderung erfahren.¹⁾

Das Reductionsrohr wurde in einem Liebig'schen Verbrennungsofen so placirt, dass der zu erhitzende Theil desselben in einer mit Platinblech ganz ausgelegten Rinne von starkem Eisenblech auf einer dünnen Lage von pulverisirtem Magnesit²⁾ aufruhte. Als obere Schutzdecke für das Reductionsrohr diente eine Rinne von starkem Platinblech von solcher

¹⁾ Die Angabe von Dumas (a. a. O.), wonach alle Chemiker, die vor ihm das Atomgewicht des Wolframs bestimmt hatten, sich bei der Reduction der Wolframsäure eines Platinschiffchens bedient haben sollten, beruht also nachweislich auf einem Irrthum.

²⁾ Es diente hierzu ein sehr reiner Magnesit von Frankenstein. Derselbe hat vor gebrannter Magnesia den Vorzug grösserer Dichtigkeit voraus und bietet ausserdem den Vortheil, dass die beim Erhitzen sich daraus entwickelnde Kohlensäure nach Art einer Isolirschrift dem Anhaften der Magnesia am Glase entgegenwirkt.

Weite, dass sie (mit nach oben gekehrter Wölbung) in die untere Rinne wenig unterhalb des Randes bequem eingesetzt werden konnte.

Das Erhitzen (bis zur hellen Rothgluth) wurde erst dann unterbrochen, wenn sich in dem 10—12 Cm. aus dem Ofen hervorragenden, zur Stärke einer dünnen Federpose ausgezogenen Theile der Reductionsröhre nicht der geringste Wasserbeschlag mehr zeigte. — Ein mechanischer Verlust an Wolframsäure durch Verstäuben, wie es bei den Versuchen von Dumas (a. a. O.) angeblich beobachtet wurde, fand durchaus nicht statt, vorausgesetzt, dass der Wasserstoffstrom dauernd in gleichmässigem und langsamem Gange erhalten wurde. — Auch das Auftreten eines flüchtigen Sublimates im vorderen Theile der Röhre wurde in keinem Zeitpunkte der Reductionen beobachtet.

Von besonderer Wichtigkeit für das Gelingen und die Genauigkeit der Versuche war es, dass die benutzten Glasröhren nach der Reduction — abgesehen von einer geringen Abflachung — äusserlich keine wesentliche Veränderung erkennen liessen, — dass sie namentlich ihre ursprüngliche Glätte unverändert beibehalten hatten und von anhaftender Magnesia frei waren. — Die innere Röhrenwand erschien zwar — jedoch nur über der Reductionsstelle — wie mit einem dünnen Hauch bekleidet, in der unmittelbaren Umgebung des reducirten Wolframs sogar stark weissgetrübt, — offenbar die Folge eines oberflächlichen Angriffs der Glassubstanz durch die während der Reduction aufgetretenen heissen Wasserdämpfe; doch war von diesen Erscheinungen ein nachtheiliger Einfluss auf das Versuchsergebniss umso weniger zu fürchten, als sich im vorderen Röhrentheil nicht die geringsten Beschlagserscheinungen gezeigt hatten und also nachweislich (ausser dem Wasser) nichts Flüchtiges aus der Röhre entwichen war.¹⁾

Nach dem hier besprochenen Verfahren sind die Reductionsversuche I und II (s. unten) ausgeführt worden.

Mit gleicher Sicherheit wie im Glasrohr kann die Reduction der Wolframsäure auf dünnwandigen, unglasirten Porzellan-

¹⁾ Bei den Wägungen wurde eine dünnwandige Glasröhre von passender Grösse und Gestalt als Gegengewicht angebracht.

schiffchen im unglasirten Porzellanrohr bewirkt werden, — ein Verfahren, das zugleich gestattet, die Versuche in etwas grösserem Maassstabe auszuführen, als im Glasrohr angängig ist. Hierbei erscheint indess eine Vorsichtsmaassregel angezeigt, deren Nichtbeachtung leicht einen empfindlichen Fehler nach sich ziehen kann. Das Nähere darüber siehe in der Note.¹⁾

¹⁾ Nach den bei den Reductionen im Glasrohr beobachteten Beschlagserscheinungen lag die Vermuthung nahe, dass, wie dort das Glas, so hier das Porzellan an den mit der Wolframsäure in unmittelbarer Berührung befindlichen Stellen unter der Einwirkung der während der Reduction (bei heller Rothgluth) auftretenden heissen Wasserdämpfe einen schwachen, oberflächlichen Angriff erfahren und dass dieser auch hier von geringen Beschlagserscheinungen im Innern des Porzellanrohrs begleitet sein könne.

Da indess die innere Rohrwand der directen Beobachtung unzugänglich war und da auch das Rohr selbst wegen seiner Schwere nicht wohl mitgewogen werden konnte, so waren besondere Vorrichtungen nothwendig, um der Gefahr eines möglichen Verlustes vorzubeugen. Verf. hat daher, um in die die Reduction begleitenden Erscheinungen Einsicht zu gewinnen, folgenden Vorversuch angestellt.

Ein dünnes, gewogenes Platinblech, dessen Breite etwa $\frac{2}{3}$ vom inneren Umfange des Porzellanrohrs betrug und welches etwa doppelt so lang war als das Porzellanschiffchen, wurde cylindrisch zusammengebogen und bis in den mittleren Theil des Rohrs so eingeschoben, dass es die innere Wand des letzteren bis auf das zur Aufnahme des Schiffchens bestimmte untere Drittel völlig überkleidete. Darauf wurde das mit etwa 5 Grm. Wolframsäure beschickte Schiffchen soweit in das Rohr eingeführt, dass es etwa unter die Mitte der Platinbekleidung zu stehen kam und dann zur Reduction geschritten.

Nachdem diese beendet war, zeigte sich das dem Rohr entnommene Platinblech in der oberen Wölbung — jedoch nur auf der mittleren Strecke, während die Endsichten blank geblieben waren — mit einem äusserst dünnen, weisslichen Hauch bekleidet. Dieser bestand aus einer minimalen, nur wenige Milligramme betragenden Menge von Kieselsäure, die, in dem während der Reduction gebildeten Wassergase (von der inneren Schiffchenwand) verdampft, sich in Folge ihrer geringen Flüchtigkeit alsbald an der das Schiffchen überwölbenden Platinbekleidung des Rohrs wieder angesetzt hatte, ohne von dem langsamen Wasserstoffstrome weiter fortgeführt zu werden. Es waren denn auch während der ganzen Reduction in der dem Porzellanrohr angefügten Glasröhre nicht die geringsten Beschlagserscheinungen bemerkbar geworden.

Die Gewichtszunahme des Platinblechs ergab die Menge des Beschlages; diese war dem Gewicht des Schiffchens, dem der Beschlag offenbar entstammte, hinzuzufügen.

Dies Verfahren hat bei dem Reductionsversuche III (s. unten) Anwendung gefunden.

Die mit dem reducirten Wolfram angestellten Oxydationsversuche sind unter Beobachtung derselben Cautelen wie früher ausgeführt worden, und es darf daher in dieser Hinsicht auf die frühere Abhandlung verwiesen werden. Nur das sei kurz bemerkt, dass bei den Wägungen für den Versuchstiegel stets ein dünnwandiger Tiegel von nahezu gleicher Gestalt und Grösse als Gegengewicht angebracht und dass nach der letzten Wägung das Gewicht des Versuchstiegels genau controlirt wurde.

Die Versuchsergebnisse waren die folgenden:

Reductionsversuche.

Versuch:	Angew. Wolfram- säure:	Erhalt. Wolfram:	Wolfram in Proc.:	Sauerstoff in Proc.:	Atom- gewicht (0=16):
I.	2,0738	1,6450	79,323	20,677	184,14
II.	4,0853	3,2400	79,309	20,691	183,98
III.	6,1547	4,8811	79,307	20,693	183,96
Mittel:			79,313	20,687	184,03.

Oxydationsversuche.

Versuch:	Angew. Wolfram:	Erhalt. Wolfram- säure:	Wolfram in Proc.:	Sauerstoff in Proc.:	Atom- gewicht (0=16):
I.	1,5253	1,9232	79,311	20,689	184,00
II.	3,1938	4,0273	79,304	20,696	183,92
III.	4,7463	5,9848	79,314	20,686	184,04
Mittel:			79,310	20,690	183,99.

Das Mittel aus sämmtlichen Bestimmungen ist demnach = 184,01.

Die nahe Uebereinstimmung der vorstehenden Zahlen mit den vom Verf. selbst früher erhaltenen, sowie mit den von Marchand und von Dumas gefundenen berechtigt wohl zu dem Schlusse, dass das Atomgewicht des Wolframs wirklich

Nach dem bei diesem Vorversuche eingehaltenen Verfahren ist dann der Reductionsversuch III (s. oben) ausgeführt worden. Verf. hat Grund zu glauben, dass derselbe an Genauigkeit den Versuchen I und II nicht nachsteht.

durch die Zahl **184** ausgedrückt ist. Es liegt demnach, obgleich die neueren Versuche der Herren Pennington, Smith und Desi zu einem etwas höher liegenden Werthe geführt haben, zur Zeit kein triftiger Grund vor, von der bisher allgemein angenommenen Zahl abzuweichen.

Nach diesen Vorausschickungen erübrigt endlich noch, der Frage näher zu treten, woraus es sich erklären mag, dass die genannten Chemiker das Atomgewicht des Wolframs etwas höher als 184 gefunden haben. Dass sie ein sehr reines Material zu ihren Versuchen verwendet haben, steht nach dem von ihnen Mitgetheilten ausser Zweifel. Dagegen giebt das Detail der von ihnen gewählten Methoden in mancher Hinsicht Anlass zu nicht unbegründeten Bedenken.

Zunächst muss es in hohem Grade befremden, dass sie zwei der vornehmsten Grundsätze, die bei Atomgewichts-Bestimmungen befolgt zu werden pflegen und deren Befolgung nach allseitigem Urtheil dringend geboten erscheint, unberücksichtigt gelassen haben: sie haben ihre Bestimmungen — und dies gilt sowohl für die Oxydations- als für die Reductionsversuche — mit *ungewöhnlich kleinen Substanzmengen* ausgeführt und sie haben ferner — so ganz besonders bei den Reductionsversuchen — diese *Substanzmengen nur innerhalb ungewöhnlich enger Grenzen variiert*.

Es muss dies umsomehr auffallen, als sie in anderer Hinsicht unverkennbar bemüht gewesen sind, ihren Bestimmungen den Stempel höchster Genauigkeit aufzuprägen. Sie haben sich dadurch, wie dem Verf. scheint, in einen gewissen Widerspruch mit sich selbst gestellt. Denn es bezeichnet doch wohl einen Widerspruch, wenn einerseits die Gewichte der angewandten und der gefundenen Substanz *bis auf Tausendstel von einem Milligramm* (d. h. bis in die sechste Decimale) genau angegeben, wenn ferner die Wägungsergebnisse auf den luftleeren Raum reducirt werden und wenn andererseits gerade diejenigen für Atomgewichts-Bestimmungen geltenden Grundsätze unbeachtet bleiben, deren Befolgung am ehesten ein genaues Resultat zu verbürgen vermag, deren Ausserachtlassung dagegen leicht Fehler nach sich ziehen

kann, die den Werth *von ganzen Milligrammen* erreichen, wenn nicht übersteigen.

Wie oben angegeben, haben die Herren Pennington und Smith ihre Oxydationsversuche mit 0,428228 Grm. bis 1,080973 Grm. Wolfram ausgeführt. Sollten die genannten Herren nicht erwogen haben, dass bei Anwendung so geringer Substanzmengen schon der kleinste Beobachtungsfehler einen erheblichen Rückschlag auf die gesuchte Atomgewichtszahl ausüben muss, — einen Rückschlag, den alle Empfindlichkeit der benutzten Wage und alles feinere Calcül weder zu verhindern noch auszugleichen vermag?¹⁾ So würde z. B. bei der Umwandlung von 0,5 Grm. Wolfram in Wolframsäure ein Verlust von je $\frac{1}{4}$ Milligrm. schon eine Hinaufrückung des Atomgewichts um je 0,35 bedingen.

Und gerade von *Verlusten* waren allem Anschein nach die Oxydationsversuche der Herren Pennington und Smith in erster Reihe bedroht. Diese Chemiker haben nämlich das metallische Wolfram behufs Ueberführung desselben in Wolframsäure *im offenen Tiegel* erhitzt und zwar, um einer vollständigen Oxydation sicher zu sein, in jedem einzelnen Falle *10 Stunden lang*.²⁾ Daraus, dass sich hierbei an dem in

¹⁾ In dem vortrefflichen, auch heute noch sehr lesenswerthen Artikel über „Atomgewichte“ von Strecker (Handwörterb. 2. Aufl. 2, 1. Abtheil. S. 465) heisst es in Bezug auf die bei Atomgewichts-Bestimmungen zu beobachtenden Cautelen ausdrücklich: „Es muss hierzu *eine grössere Quantität* (Substanz) angewendet werden, damit die unvermeidlichen Wägungsfehler und die Differenzen im Gewichte der Apparate möglichst wenig Einfluss erhalten.“

Diesen Grundsatz haben alle Chemiker, die sich in älterer und neuerer Zeit eingehend mit Atomgewichts-Bestimmungen beschäftigt haben, stets befolgt, es sei denn, dass ganz besondere Umstände es unräthlich oder unthunlich erscheinen liessen, grössere Substanzmengen in Arbeit zu nehmen.

²⁾ Der Verf. ist ohne jede gewaltsame Beschleunigung der Oxydation in weit kürzerer Zeit zum Ziele gelangt. Selbst bei dem Oxydationsversuche III (s. oben), bei welchem fast 6 Grm. Wolframsäure erhalten wurden, betrug (nach häufig wiederholter Zurückziehung der Flamme) die eigentliche Erhitzungsdauer bis zum Eintritt constanter Wägungen etwa $2\frac{1}{2}$ Stunden. Dabei blieb der Tiegel nur in der ersten Periode (während das Wolframpulver verglimmte) zum kleineren Theil unbedeckt, wurde aber beim späteren Erhitzen stets ganz bedeckt gehalten.

der Entfernung von $\frac{1}{2}$ Zoll über dem Tiegel angebrachten grösseren Porzellandeckel kein bemerkbarer Beschlag angesetzt hatte, haben sie geschlossen, dass ein Verlust an Wolframsäure nicht stattgefunden habe.

Dass Wolframsäure sich verflüchtigt haben sollte, ist allerdings bei der grossen Beständigkeit dieser Verbindung selbst in hoher Hitze nicht wahrscheinlich. Konnten aber nicht *während des 10 stündigen Erhitzens im unbedeckten Tiegel* schon durch die bei schwankender Temperatur im Innern des Tiegels unausbleiblich eintretende schwache Luftströmung minimale Substanzmengen mechanisch fortgeführt werden und unmittelbar über dem Tiegelrande entweichen, ohne die untere Fläche des grösseren Porzellandeckels zu erreichen?

Ausserdem haben die genannten Herren, soweit sich aus ihren Mittheilungen erschen lässt, nicht die Vorsicht gebraucht, bei den Wägungen für den Versuchstiegel ein Gegengewicht von etwa gleicher Grösse und Oberfläche anzubringen, um den unvermeidlichen Wägungsfehler möglichst zu beschränken. — Auch wird der Nachweis dafür vermisst, dass die angewandten Tiegel nach 10stündigem Erhitzen nicht die geringste Gewichtsveränderung erfahren hatten.

Alle diese Bedenken werden nicht übertrieben und unberechtigt erscheinen, wenn man in Betracht zieht, *wie klein* in jedem einzelnen Falle die angewandte Substanzmenge und *wie gross* daher der nachtheilige Einfluss war, den selbst sehr geringe Verluste auf das Ergebniss der Bestimmungen auszuüben vermochten.

Bei der Beurtheilung der von den Herren Smith und Desi ausgeführten Reductionsversuche kann man einiges Befremden darüber nicht unterdrücken, dass diese Chemiker ihre sämtlichen Bestimmungen mit fast gleich grossen Substanzmengen ausgeführt haben; diese zeigen in der That keine grössere Differenz, als durch die Zahlen 0,911974 Grm. bis 1,008074 Grm. ausgedrückt ist.

Mit Rücksicht hierauf kann die nahe Uebereinstimmung, welche die erhaltenen Resultate unter einander zeigen, nicht ohne Weiteres als ein Beweis für deren Richtigkeit gelten,

denn es liegt auf der Hand, dass — die Anwendung stets nahezu gleicher Substanzmengen und die Einhaltung stets gleicher Versuchsbedingungen vorausgesetzt — jeder etwa in der Methode liegende constante Fehler sich in nahezu gleicher Höhe und unbemerkt auf jede einzelne Bestimmung übertragen musste.

Der Verf. kann nicht umhin, bei dieser Gelegenheit nochmals — wie schon einmal bei früherem ähnlichen Anlass — die folgenden, sehr beachtenswerthen Worte von Dumas (a. a. O. S. 135) in Erinnerung zu bringen:

„Enfin, pour se mettre à l'abri de ces causes d'erreur constantes, qui, les circonstances étant identiques, exercent une influence toujours la même et conduisent à des résultats qui n'en sont pas moins inexacts quoique toujours semblables, j'ai évité de faire usage d'un même poids d'argent pour chacune de mes expériences. Dans la première j'ai opéré environ sur 5 grammes, dans la deuxième sur 10 et dans la troisième sur 20. Cet artifice, dont je recommande de nouveau l'emploi aux chimistes pour toutes les expériences délicates, est le plus sûr que je connaisse pour découvrir et mettre en évidence les causes d'erreur constantes que renferme une expérience donnée.“

Es spricht nicht eben zu Gunsten der von den Herren Smith und Desi gefundenen Zahl, dass bei der Ermittlung derselben auf eine der schärfsten Controlen für ihre Richtigkeit von vornherein verzichtet worden ist.

Ferner fällt es auf, dass die genannten Chemiker anstatt direct das bei der Reduction der Wolframsäure hinterbliebene Metall zu wägen, was doch das Einfachste und Nächstliegende gewesen wäre, das bei der Reduction gebildete Wasser im Chlorcalciumrohr aufgefangen und aus dem Gewichte desselben das Atomgewicht des Wolframs berechnet haben. Wenn kein anderer, so war mit diesem Verfahren doch der Nachtheil verbunden, dass die Zahl der nöthigen Wägungen, die man bei Atomgewichts-Bestimmungen aus naheliegenden Gründen möglichst zu beschränken sucht, um eine erhöht wurde.

Ob aus den vom Hrn. Ref. in den Ber. 28, Ref. 224 angedeuteten Gründen bei diesen Reductionen die Gefahr eines geringen Wasserverlustes vorgelegen habe, mag hier dahingestellt bleiben.

Dagegen könnte durch die Anwendung von Platinschiffchen bei der Reduction möglicher Weise ein geringer Verlust herbeigeführt worden sein. Wie schon Dumas (a. a. O.) beobachtet hat, vereinigt sich bei hoher Hitze das reducirte Wolfram mit dem Platin zu einer grauen, spröden, krystallinischen Verbindung; diese aber dürfte, eben weil sie nach dem Erkalten krystallinisch erscheint, sich in der Hitze — wenigstens oberflächlich — im Zustande beginnender Erweichung befunden haben. Verf. hält nun die Möglichkeit nicht für ausgeschlossen, dass von dieser Verbindung kleine, noch nicht völlig reducirte Theilchen von Wolframoxyd umhüllt und der weiteren Einwirkung des Wasserstoffs entzogen werden konnten.¹⁾

So erscheinen auch die Reductionsversuche der Herren Smith und Desi nicht völlig einwandfrei und es fallen die dagegen geäußerten Bedenken umsomehr ins Gewicht, als auch bei dieser Versuchsreihe nur verhältnissmässig geringe, um den Werth von *einem einzigen Gramm* schwankende Substanzmengen verwendet wurden. — Und auch hier — ebenso wie bei den oben erwähnten Oxydationsversuchen — spricht die Wahrscheinlichkeit dafür, dass die einzelnen Bestimmungen von *Verlusten* getroffen wurden, die, wenn auch an sich gering, doch eine bemerkbare *Erhöhung des Atomgewichts* zur Folge haben mussten. Vielleicht darf hierin der Grund dafür gesucht werden, dass die genannten Chemiker bei ihren Untersuchungen zu einem die Zahl 184 etwas übersteigenden Werthe geführt worden sind.

Es ist gewiss dringend wünschenswerth, ja es ist nothwendig, dass die zur Zeit geltenden Atomgewichtszahlen, von denen viele sicher noch der Berichtigung bedürfen, immer von neuem revidirt werden, um dieselben in dem Maasse, in welchem unsere Untersuchungs-Methoden und unsere Apparate sich vervoll-

¹⁾ Es könnte sich damit möglicher Weise ähnlich verhalten wie mit der Anwendung glasierter Porzellanschiffchen. Darüber sagt Dumas (a. a. O.): „Glasirtes Porzellan begünstigt die Reduction der Wolframsäure zu einem Oxyd, welches der Glasur fest anhaftet und auf welches Wasserstoff keine weitere Wirkung ausübt.“

kommen, mehr und mehr der Wahrheit anzunähern. Soll sich aber in dieser Richtung ein wirklicher Fortschritt vollziehen, so können nur solche Methoden in Betracht kommen, die, ohne die für Atomgewichts-Bestimmungen geltenden allgemeinen Grundsätze unbeachtet zu lassen, sich als möglichst einwandfrei und den früher angewandten an Genauigkeit und Zuverlässigkeit überlegen erweisen.

Dass die von den Herren Pennington, Smith und Desi gewählten Methoden diesen Anforderungen in jeder Hinsicht entsprächen, wird man bei aller Anerkennung der Mühe und Sorgfalt, welche die genannten Herren auf die Ausführung ihrer Versuche verwendet zu haben scheinen, nicht wohl behaupten können.

Berlin, im Januar 1896.

Ueber zwei isomere Ketodicarbonsäuren;

von

W. O. Emery.

Der vor einigen Jahren bekannt gewordenen α -Acettricarballylsäureester¹⁾ und der β -Acettricarballylsäureester²⁾ sowie mehrere analog zusammengesetzte, noch nicht beschriebene Ketotricarbonsäureester bilden das Ausgangsmaterial zur Darstellung einer Reihe Ketodicarbonsäuren, welche sehr interessante Verhältnisse bei der Anhydridbildung zeigen.

Nach Analogie der Einwirkung von Mineralsäuren auf Acetessigester und substituirte Acetessigester liesse sich aus dem α -Acettricarballylsäureester und dem β -Acettricarballylsäureester bei der Verseifung mit Salzsäure die Entstehung von zwei isomeren Ketonsäuren, die Acetonylbernsteinsäure und die β -Acetglutarsäure voraussehen, und zwar gemäs folgenden Gleichungen:

¹⁾ Ber. 23, 3756.

²⁾ Das. S. 3755.