

Werk

Titel: Brauner, Bohuslav: Experimental-Untersuchungen über das periodische Gesetz. I. Th...

Autor: A.

Ort: Braunschweig

Jahr: 1890

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0005|log9

Kontakt/Contact

Digizeitschriften e.V.
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

durch Leitung fortzuschaffen, es sammeln sich daher unter dem Drucke der äusseren elektromotorischen Kraft allmählig Elektrizitätsmengen in dem Uebergangsstadium an, welches von der primären dielektrischen Verschiebung zu dem Endresultat der Umwandlung in Wärme führt. Diesem Uebergangsstadium kann kein homogener Zustand entsprechen, vielmehr muss sich ein Theil mehr der dielektrischen Verschiebung, ein anderer mehr der Wärme anlehnen; in den verschiedenen Diëlektrica sind diese in allen Stadien vorhandenen Uebergänge in verschiedenen Proportionen enthalten, und daher sind die Veränderungen der Stromstärke mit der Zeit keine gleichen.

Ist die Rückstandsbildung beendet, dann tritt die wahre Leitung ein; dieselbe kann erst beobachtet werden, wenn die Stromstärke einen constanten Werth angenommen hat, weil nur dann die in jedem Zeittheilchen zugeführte Elektrizitätsmenge genau der in Wärme umgesetzten gleich ist. Die Zeit, welche bis zum Eintritt dieses Zustandes verstreicht, ist verschieden, je nach der Substanz und den Versuchsbedingungen, am längsten bei grosser Elektrodenabstand, weil die Rückstandsmenge der Dicke des Diëlektriums proportional ist.

Die übrigen untersuchten Diëlektrica ergaben Zahlenwerthe, welche mit den der beiden eingehender discutirten dem Sinne nach vollständig übereinstimmen und die hier erörterten Verhältnisse weiter illustrierten. Die specifischen Widerstände der einzelnen Substanzen zeigten Mittelwerthe, welche für die Oele zwischen 2 und 2000×10^{15} S. E. lagen, Wasser hatte 10×10^8 , Alkohol und Aether 200×10^8 ; Glas und Guttapercha hatten Werthe von 10 bis 100×10^{18} und Ebonit, Hartgummi und Paraffin über 10^{22} .

Was nun die erste Frage nach der Ursache der Abweichungen der beobachteten Diëlektricitätsconstanten vom Quadrate der Brechungsexponenten betrifft, so sind dieselben, nach der vorliegenden Untersuchung, mit dem Leitungsvermögen nicht in Zusammenhang zu bringen, vielmehr ist auf die beobachtete Diëlektricitätsconstante mehr die Art der Rückstandsbildung von Einfluss; erst das Studium dieser Rückstandsbildungen kann die Abweichungen von der Maxwell'schen Regel erklären.

Bohuslav Brauner: Experimental-Untersuchungen über das periodische Gesetz. I. Theil. (Sitzungsber. d. Wiener Akademie d. Wissenschaften, 1889, Bd. XCVIII, Abth. IIb, S. A.)

Lässt man die chemischen Elemente nach der Grösse ihres Atomgewichtes auf einander folgen und ordnet die so erhaltene Reihe in bestimmter Weise an, so gelangt man bekanntlich zu dem so genannten periodischen System der Elemente, in welchem die Elemente zu natürlichen Familien und Gruppen geordnet erscheinen. Da die Stelle, welche ein Element

in diesem System angewiesen erhält, lediglich von der Grösse seines Atomgewichtes abhängt, so ist naturgemäss die denkbar genaueste Bestimmung der Atomgewichtszahlen aller Elemente die unerlässliche Vorbedingung für die Aufstellung eines solchen Systemes; durch fehlerhafte Atomgewichtszahlen wird die richtige Reihenfolge der Elemente gestört, und der Zusammenhang der einzelnen Gruppen zerrissen. In der That traten bei der ersten Aufstellung des Systemes die Gesetzmässigkeiten, welche sich in ihm offenbaren, durchaus nicht mit der Schärfe zu Tage, wie dies heute der Fall ist, da einem grossen Theil der Elemente damals noch Atomgewichte zugeschrieben wurden, welche sich nicht in das periodische System einfügten. Indessen lieferte in nahezu allen Fällen — es handelte sich um mehr als 20 Elemente — eine sorgfältige Neubestimmung der Atomgewichte wirklich Werthe, wie sie von der durch das periodische System ausgedrückten Theorie verlangt wurden, so dass jede dieser Bestimmungen eine neue, glänzende Bestätigung für die Richtigkeit jener Theorie erbrachte.

Eine auffallende Anomalie bildet bis auf den heutigen Tag das Tellur. Seinem chemischen Verhalten nach kommt dem Tellur in dem natürlichen System der Elemente zweifellos der Platz zwischen dem Antimon und dem Jod zu. Nach den neusten und genauesten Bestimmungen ist das Atomgewicht des Antimons 119,96, das des Jods 126,86; man sollte also erwarten, dass das Tellur ein Atomgewicht besitzt, welches etwa 123 bis 124 beträgt, jedenfalls aber kleiner als 126,86 ist. Nun hat aber bereits Berzelius (1832) das Atomgewicht des Tellurs zu 128,3 bestimmt, während v. Hauer im Jahre 1857 den Werth 127,9 fand, so dass man für das Atomgewicht des Tellurs rund die Zahl 128 setzen konnte. Darnach müsste das Tellur seinen Platz hinter dem Jod erhalten, was mit dem periodischen Gesetz unvereinbar ist. Um diesen Widerspruch aufzuklären, unterwarf schon vor einer Reihe von Jahren (1879) Herr Wills das Atomgewicht des Tellurs einer erneuten Prüfung. Aus den Werthen, die er nach verschiedenen Methoden erhielt, gelangte er indessen zu dem Schluss, dass in der That das Atomgewicht des Tellurs grösser als das des Jods sei.

Die von Herrn Wills gewonnenen Zahlen zeigten jedoch keine gute Uebereinstimmung unter einander, und so entschloss sich denn, in Anbetracht der Wichtigkeit dieser Frage, Herr Brauner dazu, nochmals das Atomgewicht des Tellurs mit dem äussersten Grad von Genauigkeit, der sich überhaupt zur Zeit erreichen lässt, zu bestimmen. Nach sechsjährigen, überaus mühevollen und sorgfältigen Arbeiten ist Herr Brauner nunmehr zu Ergebnissen gelangt, welche die vorliegende Frage zwar noch nicht endgültig entscheiden, aber doch eine überraschende Lösung derselben in Aussicht zu stellen scheinen. Es kann natürlich hier nicht auf die experimentellen Einzelheiten der ausgedehnten Untersuchung eingegangen werden; es möge genügen auf die Endergebnisse derselben hinzuweisen.

Zu allen seinen Versuchen verwandte Herr Brauner ein Tellur, welches er auf langwierigem Wege in den Zustand höchster Reinheit übergeführt hatte. Dasselbe verflüchtigte sich im Wasserstoffstrom ohne Rückstand, und auch auf andere Weise liessen sich keine Beimengungen fremder, bereits bekannter Elemente nachweisen, so dass dieses Product nach unseren Begriffen das Prädicat chemisch rein verdiente.

Mit diesem Materiale suchte nun Herr Brauner nach möglichst viel verschiedenen Methoden das Atomgewicht des Tellurs zu bestimmen. Das Tellur wurde einmal mit Salpetersäure, ein anderes Mal mit Königswasser oxydirt, und aus dem Verhältniss $\text{Te} : \text{TeO}_2$ das Atomgewicht des Tellurs berechnet. Die gefundenen Zahlen schwankten im ersten Falle zwischen $\text{Te} = 124,8$ bis $127,6$, im anderen zwischen $\text{Te} = 125,0$ bis $126,4$. Des weiteren wurde einerseits Tellurdioxyd, andererseits metallisches Tellur in basisches Sulfat übergeführt, und das experimentell bestimmte Verhältniss $\text{Te}_2\text{O}_4 : \text{Te}_2\text{SO}_7$ bzw. $\text{Te}_2 : \text{Te}_2\text{SO}_7$ der Berechnung zu Grunde gelegt. Es ergaben sich Werthe, welche zwischen $\text{Te} = 125,0$ bis $136,4$ bzw. $\text{Te} = 124,6$ bis $130,0$ lagen. Auch mit Hilfe der Synthese des Tellursilbers, Tellurkupfers und Tellurgoldes suchte Herr Brauner das Atomgewicht des Tellurs festzustellen. Die letzte der drei erwähnten Methoden erwies sich jedoch als gänzlich ungeeignet für diesen Zweck; die anderen beiden lieferten die Werthe $\text{Te} = 125,6$ bis $128,1$ bzw. $\text{Te} = 126,1$ bis $130,2$.

Wie man aus den mitgetheilten Zahlen ersieht, erhielt Herr Brauner zwar vielfach Werthe, welche kleiner waren als das Atomgewicht des Jods, daneben aber auch solche, welche erheblich grösser waren, und die Unterschiede selbst der Zahlen, welche nach ein und derselben Methode erhalten wurden, unter einander sind sehr beträchtlich. Es liegt dies daran, dass die erwähnten Methoden Fehlerquellen enthalten, welche sich selbst bei sorgfältigsten Arbeiten nicht vermeiden lassen; die auf diesen Wegen gewonnenen Zahlen können also zur Entscheidung der Frage nach dem wahren Atomgewicht des Tellurs nicht in Betracht gezogen werden.

Erheblich genauer erwies sich eine andere Methode, nämlich die Analyse des Telluroxyds. Dieselbe konnte derart durchgeführt werden, dass dem Resultate ein erheblicher Grad von Sicherheit zukam. Auf diesem Wege wurde das Atomgewicht des Tellurs zu $\text{Te} = 127,5$ gefunden. Mit vollster Schärfe endlich konnte Herr Brauner den gesuchten Werth durch die Analyse des Tellurtetrabromids ermitteln. Sowohl die Reindarstellung dieser Substanz, wie ihre Analysen wurden mit aller erdenklichen Sorgfalt und peinlichster Genauigkeit ausgeführt: das zu diesen Versuchen nöthige Brom und Silber wurden genau nach den Vorschriften von Herrn Stas dargestellt, die Fällung des Bromids und die Titrirung wurden in dunklen Apparaten, die nur für kurze Zeit mit gelbem Licht erleuchtet wurden, vorgenommen, und viele andere Vorsichtsmaassregeln mehr wurden beobachtet. Die auf diesem Wege,

gewichtsanalytisch (1), wie maassanalytisch (2 bis 5) gewonnenen Zahlen mögen hier folgen:

1. $\text{Te} = 127,61$
 2. $\text{Te} = 127,60$
 3. $\text{Te} = 127,63$
 4. $\text{Te} = 127,59$
 5. $\text{Te} = 127,63$
- Mittel $127,61$

Das Endergebniss der gesamten Versuchsreihe ist mithin, dass in der That das Atomgewicht des Tellurs nicht kleiner, sondern um $0,75$ grösser ist als das Atomgewicht des Jods.

Angesichts dieses unerwarteten Ergebnisses drängte sich die Frage auf, wie dasselbe wohl zu erklären sei. An eine fehlerhafte Bestimmung des Atomgewichtes ist nicht zu denken; diese Annahme wird durch die Sorgfalt der Arbeiten und die vorzügliche Uebereinstimmung der mitgetheilten auf gewichts- wie maassanalytischen Wege erhaltenen Werthe ausgeschlossen. Ueberdies hat Herr Brauner noch durch besondere Versuche nachgewiesen, dass sein Tellurtetrabromid wirklich ein vollkommen reiner Körper, vor allem frei von Oxybromid war.

Es blieben daher nur zwei Möglichkeiten übrig, entweder das periodische System ist nicht allgemein gültig, oder aber das, was wir für chemisch reines Tellur ansehen, ist kein einheitliches Element, sondern enthält Beimengungen unbekannter Elemente von höherem Atomgewicht, durch deren Anwesenheit naturgemäss der Werth des Tellur-Atomgewichtes scheinbar erhöht wird.

Die experimentelle Prüfung dieser letzteren Hypothese, welche sich, die Allgemeingültigkeit des periodischen Systems vorausgesetzt, mit Nothwendigkeit ergibt, hat Herr Brauner bereits in Angriff genommen. Auf Grund einer grösseren Anzahl von Versuchen gelangt derselbe dabei zu folgendem Ergebniss: „Sublimirt man das auf welch immer für eine Weise dargestellte Tellur im Wasserstoffstrome, so erhält man durch Analyse des sublimirten Bromids stets das im Mittel $127,64$ betragende Atomgewicht. Wird aber das Tellur nur im Strome eines indifferenten Gases geschmolzen und das Bromid nicht sublimirt, so erhält man (bei der Fractionirung des Tellurs) höhere Zahlen.“ Diese höheren Zahlen sind $\text{Te} = 129,63$, $137,72$ und $128,88$. Zu ähnlichen, hohen Werthen gelangte Herr Brauner auch bei der Untersuchung des Telluridibromids.

Nach der Ansicht des Verfassers folgt aus diesen Beobachtungen, dass unser Tellur in der That kein einfacher Körper ist, sondern ihm ein oder mehrere noch unbekannte Elemente von höherem Atomgewicht beigemengt sind. Bei der Sublimation des Tellurs im Wasserstoffstrome gehen diese Bestandtheile zum Theil verloren, und daher wird das Atomgewicht des sublimirten Tellurs niedriger gefunden als das des nicht sublimirten.

Ob sich diese Anschauungen bewahrheiten, müssen erst weitere Untersuchungen zeigen, mit denen Herr