

**351. H. Landolt: Untersuchungen über etwaige Änderungen des Gesamtgewichtes chemisch sich umsetzender Körper.**

[Vorgetragen vom Verfasser in der Sitzung vom 15. Mai d. J.]

(Auszug aus der in den Sitzungsberichten der Königl. preuss. Academie der Wissenschaften. Jahrg. 1893 S. 301, und in der Zeitschrift für physikalische Chemie, 12, 1 veröffentlichten vollständigen Abhandlung.)

Bekanntlich gilt die alte Prout'sche Hypothese, nach welcher die Atomgewichte aller Elemente ganze Vielfache desjenigen des Wasserstoffs sein sollen, durch die Arbeiten von Stas und Marignac, sowie durch manche neuere Atomgewichtsbestimmungen als vollständig widerlegt. Die Abweichungen von den nächstliegenden ganzen Zahlen sind oft sehr gross, wie bei Chlor (35.364), Brom (79.763), Jod (126.557), Silber (107.668), Platin (194.34), bei andern Elementen, wie Lithium (7.012), Kohlenstoff (11.973), Stickstoff (14.006), Natrium (22.995), Schwefel (31.983), Kalium (39.038) dagegen nur klein, aber selbst in den letzteren Fällen übersteigen die Differenzen stets die Versuchsfehler, indem letztere höchstens  $\pm 0.004$  betragen.

Dass somit die durch Analyse oder Synthese ermittelten Werthe für die Atomgewichte stets mit Decimalen behaftet sind, zu deren Streichung man nicht berechtigt ist, steht unzweifelhaft fest, aber es lässt sich die Frage aufwerfen, ob nicht Ursachen vorhanden sein könnten, welche die Abweichungen von ganzen Zahlen hervorbringen. Dieser Gedanke wurde schon im Jahre 1865 von Marignac<sup>1)</sup> ausgesprochen, und zwar hält Letzterer es nicht für unmöglich, »dass man Prout's Gesetz neben die Gesetze von Mariotte und Gay-Lussac stellen und die Existenz einer wesentlichen Ursache anerkennen könne, auf Grund deren alle Atomgewichte einfache Verhältnisse zeigen müssten, sowie ferner secundärer Ursachen, welche leichte Störungen in diese Verhältnisse bringen«.

Eine Vermuthung über die mögliche Art solcher störender Einflüsse ist ebenfalls bereits geäussert worden. Dieselbe stammt von Lothar Meyer<sup>2)</sup>, welcher in seinen »Modernen Theorien der Chemie« sagt: »Es ist wohl denkbar, dass die Atome aller oder vieler Elemente doch der Hauptsache nach aus kleinern Elementarteilchen einer einzigen Urmaterie, vielleicht des Wasserstoffes, bestehen, dass aber ihre Gewichte darum nicht als genaue Vielfache von einander erscheinen, weil außer den Theilchen dieser Urmaterie etwa noch grössere oder geringere Mengen der vielleicht nicht ganz gewichtslosen den Weltraum erfüllenden Materie, welche wir als Lichtäther zu bezeichnen pflegen, in die Zusammensetzung der Atome ein-

<sup>1)</sup> Ann. d. Chem. Suppl. Bd. 4, 206.

<sup>2)</sup> II. Aufl. (1872) S. 293. V. Aufl. (1884) S. 135.

gehen. Es ist das eine Hypothese, die nicht unzulässig erscheint und obwohl sie zur Zeit weder erwiesen noch widerlegt werden kann, doch in weiterer Ausführung vielleicht zukünftig lohnende Früchte zu tragen vermag, wenn sich auch für den Augenblick die Gewinnung solcher noch nicht erwarten lässt.«

Anstatt eine chemische Bindung des Aethers anzunehmen, hat man sich auch vorgestellt, dass die Atome von einer Schicht äusserst stark verdichtetem und dadurch wägbarem Aether umgeben seien. Diese Ansicht ist namentlich von dem Botaniker C. v. Nägeli in seiner Schrift<sup>1)</sup>: »Kräfte und Gestaltungen im molecularen Gebiet« entwickelt worden. Die Urmaterie soll aus kleinsten Theilchen, sogenannten Ameren, bestehen, welche sich zu Gruppen von wesentlich verschiedener Grössenordnung zusammenballen. Anhäufungen einer ungeheuren, Billionen betragenden Zahl von Ameren bilden die Atome der chemischen Elemente. Agglomerationen von weit geringerer Dichtigkeit erscheinen als sogenannter Schweräther oder wägbarer Aether, welcher die Atome als Hülle umgibt. Dieser geht in weiterer Entfernung von den Atomen über in den noch dünneren sogenannten Zwischenhülläther, der auch die Moleküle des Körpers umgibt und den Durchgang des Lichtes vermittelt.<sup>2)</sup> Gruppen von wenigen Ameren oder vielleicht auch die letztern allein sind endlich der Leichtäther, welcher mit dem freien Lichtäther oder Weltäther identisch ist. — Macht man nun auf Grund dieser Nägeli'schen Anschauungen die zulässige Annahme, dass die Schwerätherhüllen der verschiedenen chemischen Atome ungleich dicht sein werden, so muss, wenn in dem Molekül einer Verbindung ein Element sich durch ein anderes ersetzt, an der eintretenden Gewichtsänderung auch die veränderte Menge des wägbaren Aethers Anteil haben. Somit könnte der Fall eintreten, dass bei sehr genauer Wägung das Gesamtgewicht zweier Körper vor und nach ihrer chemischen

<sup>1)</sup> Zuerst erschienen als Anhang zu C. v. Nägeli's Mechanisch-physiologischer Theorie der Abstammungslehre, 1884.

<sup>2)</sup> An die Wägbarkeit des in einem Körper vorkommenden, der Lichtschwingungen fähigen Aethers ist nicht zu denken. Seine Dichte  $D$  lässt sich bekanntlich aus der zuerst von Fresnel aufgestellten Beziehung  $D = n^2 d$  ableiten, wobei  $n$  der Brechungsindex der Substanz und  $d$  die Dichtigkeit des Aethers im freien Raum bedeutet. Für letztere kann nach L. Graetz (Wied. Ann. 25, 165) angenähert der Werth  $10^{-17}$ , bezogen auf Wasser = 1, genommen werden. Hiernach berechnet sich z. B. für Schwefelkohlenstoff mit dem mittlern Brechungsexponent  $n = 1.628$  und dem specifischen Gewicht 1.263, dass der in einer Million Kubikmeter dieser Flüssigkeit befindliche Aether 0.027 mg wiegt, oder dass 50000 Millionen Kilogramme Schwefelkohlenstoff 1.3 mg Aether enthalten.

Umsetzung nicht völlig gleich gefunden wird, indem eine gewisse Menge ponderablen Aethers aus- oder eingetreten ist. Das Gleiche wäre möglich, wenn der Aether von den Atomen chemisch aufgenommen würde.

Eine andere Vermuthung, welche sich aufstellen liesse, wenn in der That solche Gewichtsdifferenzen nachweisbar wären, ist die, dass die Schwere nicht auf alle Substanzen mit völlig gleicher Intensität wirkt. Wie schon Bessel 1833 bemerkt hat, kann die Frage nicht absolut sicher entschieden werden, sondern nur mit einer Genauigkeit, welche von der zeitweiligen Präcision der Instrumente und Beobachtungsmethoden abhängt. Die mit verschiedenen Metallen sowie Mineralien angestellten Pendelversuche Bessels<sup>1)</sup> hatten ergeben, dass der fragliche Unterschied kleiner sein muss als  $1/60\,000$  der gemessenen Grösse (Länge des Secundenpendels). Durch neuere von R. v. Eötvös<sup>2)</sup> mit Torsionswaagen angestellte Versuche ist diese Grenze indess viel weiter hinausgerückt worden. Dieselben zeigten, dass wenn überhaupt eine Differenz in der Schwere der Körper von gleicher Masse aber verschiedener Substanz vorhanden ist, diese zwischen Luft und Messing weniger als  $1/100\,000$ , und hinsichtlich Messing, Glas, Antimonit und Korkholz weniger als  $1/20\,000\,000$  beträgt. Auf das Gewicht eines Kilogrammes bezogen, würde die erste Zahl dem Unterschiede von 10 mg, die zweite einem solchen von 0.05 mg entsprechen.

Greift man zur gewöhnlichen Waage und stellt Versuche in der Weise an, dass man Substanzen, welche in einem hermetisch geschlossenen Gefässe sich befinden, chemisch umwandelt, so müsste eine dabei beobachtete Gewichtsänderung von einer verschiedenen Wirkung der Schwere herrühren, wenn die Annahme gemacht wird, dass die Gesammtmasse der Stoffe vollständig gleich geblieben sei. Setzt man anderseits voraus, die Gravitation wirke auf alle Körper absolut übereinstimmend, so müsste der Gewichtsunterschied davon herrühren, dass die Masse zu- oder abgenommen hat. Dies liesse sich nur denken, wenn die oben erwähnte Vorstellung von der Existenz eines wägbaren Aethers adoptirt wird und man annimmt, derselbe könne durch die Wandung des Gefäßes ein- oder austreten. Die letztere Erklärungsweise würde in den Fällen die wahrscheinlichere sein, wo die Versuche ergeben sollten, dass die Änderung des Gewichtes mehr beträgt, als nach den genannten Erfahrungen einer

---

<sup>1)</sup> Bessel, Versuche über die Kraft, mit welcher die Erde Körper von verschiedener Beschaffenheit anzieht. — Schumacher's astronomische Nachrichten 10, 97. (1833).

<sup>2)</sup> R. v. Eötvös, Versuche über die Anziehung der Erde auf verschiedene Substanzen. Math. u. naturwissensch. Berichte aus Ungarn. 8, 65. (1891).

etwaigen Verschiedenheit in dem Einfluss der Schwere entsprechen kann.

Genaue experimentelle Prüfungen der Frage, wie nahe das Gewicht einer chemischen Verbindung mit der Summe der Gewichte ihrer Bestandtheile übereinstimmt, sind bereits von J. S. Stas und in neuester Zeit von D. Kreichgauer ausgeführt worden. Bei der directen Synthese der Jodsilbers hatte Stas<sup>1)</sup> bekanntlich stets einige Milligramme dieses Körpers weniger erhalten als der Summe des abgewogenen Silbers und Jods entsprach, und zwar betrug der Verlust  $\frac{1}{20\,000}$  bis  $\frac{1}{12\,000}$  der Gesammtmasse, im Mittel aus fünf Versuchen  $\frac{1}{40\,000}$  oder 0.0025 pCt. Dasselbe zeigte sich bei den Synthesen des Bromsilbers<sup>2)</sup>. Die Differenzen konnten indess sehr wahrscheinlich Folge der angewandten complicirten Operationen sein, indem das Silber in Silbersulfat, das Jod in Jodwasserstoffsäure übergeführt und der nach dem Vermischen der Lösungen entstandene Niederschlag von Jodsilber durch Decantation mit Wasser ausgewaschen wurde. Zwei weitere Versuche, welche Stas<sup>3)</sup> über die Zersetzung des Silberjodates (angew. ca. 98 und 157 g) in Jodsilber und Sauerstoff angestellt hatte, wobei der letztere von einer gewogenen Menge erhitzen Kupfers aufgenommen wurde, lieferten noch kleinere und zugleich entgegengesetzte Abweichungen, indem in dem einen Falle die Summe der Gewichte der Zersetzungspredkte 1.4 mg = 0.0014 pCt. mehr, in dem andern 2.0 mg = 0.0013 pCt. weniger betrug, als das Gewicht der ursprünglichen Substanz.

Mit Ausschluss aller durch chemische Operationen verursachten Fehler, nämlich unter Anwendung zugeschmolzener Glasgefässe, in denen zwei Substanzen erst getrennt und sodann nach ihrer chemischen Vereinigung gewogen wurden, sind die Versuche angestellt, welche D. Kreichgauer<sup>4)</sup> im Jahre 1891 veröffentlicht hat. Er wandte für jeden derselben zwei gleich beschickte Gefässe A und B an, deren Volumendifferenz zur Berechnung des Gewichtes der verdrängten Luft bestimmt worden war, und ermittelte den nur wenige Milligramme betragenden Gewichtsunterschied nach den Methoden der Präzisionswägung. Zwei Versuche, bei welchen Quecksilber mit Brom und mit Jod (Gesammtgewicht 160 und 170 g) verbunden wurde, liessen folgende höchst geringe Änderungen jenes Unterschiedes erkennen:

<sup>1)</sup> Stas. Nouv. Recherches sur les lois des proportions chimiques. 1865. S. 152. Uebersetzung v. Aronstein S. 152.

<sup>2)</sup> Nouv. Rech. S. 171 — Aronstein S. 170.

<sup>3)</sup> Nouv. Rech. S. 189 u. 190 — Aronstein S. 196 u. 197.

<sup>4)</sup> D. Kreichgauer. Einige Versuche über die Schwere. Verh. d. physik. Gesellsch. zu Berlin. Sitzung vom 23. Jan. 1891. Jahrg. X. No. 2. S. 13.

	Hg und Br	Hg und J
Vor der Vereinigung . . . . .	9.310 mg	1.490 mg
Nach der Vereinigung in Gefäß A . . . .	9.334 »	1.467 »
»   »   »   »   »   B . . . .	9.326 »	—

Kreichgauer zieht aus diesen Versuchen, zu welchen noch ein mit Natriumacetat (flüssig als übersättigte Lösung und erstarrt) angestellter hinzukommt, den Schluss, »dass bei den verwendeten Körpern eine Änderung durch die Anziehung der Erde in Folge chemischer Kräfte unterhalb  $\frac{1}{2000000}$  der ganzen Anziehung bleiben müsste.«

Veranlasst durch die anfangs erwähnten Vorstellungen hatte ich vor drei Jahren begonnen, mich ebenfalls mit der Prüfung der fraglichen Gewichtsänderungen zu beschäftigen, und zwar in erster Linie um zu entscheiden, ob, wenn solche sich überhaupt feststellen lassen, sie von einer derartigen Grösse sind, dass dadurch eine wesentliche Beeinflussung der Atomgewichte stattfindet. Es musste, wenn möglich, mit Bestimmtheit festgestellt werden, ob die Chemiker wirklich mit einem wägbaren Aether zu rechnen haben oder nicht. Die wenigen Versuche von Stas, welche zu jener Zeit allein vorlagen, gaben noch keine genügende Auskunft; es ging aus denselben nur hervor, dass man sich auf die Bestimmung sehr kleiner Gewichtsdifferenzen gefasst machen musste und ferner sichere Resultate nur zu erwarten sind, wenn man die chemischen Umsetzungen in zugeschmolzenen Glasgefässen vornimmt. Inzwischen erschienen die Untersuchungen Kreichgauer's, welche bereits auf diese Weise ausgeführt waren; aber dieselben konnten mich nicht hindern, die begonnene Arbeit fortzusetzen, da ich wesentlich andere Reactionen, und zwar auf nassem Wege verlaufende, in Anwendung zog. Dieselben waren folgende:

1. Umsatz von Silbersulfat und Ferrosulfat in Silber und Ferrisulfat. Es wurde schwefelsaures Silber und nicht salpetersaures aus dem Grunde angewandt, weil Stas das erstere zu Atomgewichtsbestimmungen des Silbers benutzt hatte und es sich darum handelte, eine etwa gefundene Gewichtsänderung zur Correction dieser Analysen zu verwenden.

2. Umsetzung von Jodsäure und Jodwasserstoff in Jod und Wasser.

3. Ueberführung von Jod in Jodnatrium mit Hilfe von Natriumsulfit.

Diese beiden letzteren Reactionen stehen annähernd in umgekehrtem Verhältniss zu einander, insofern bei der einen sich Jod in festem Zustande abscheidet, bei der andern dagegen verschwindet. Man konnte daher erwarten, dass die Gewichtsänderungen im entgegengesetzten Sinne auftreten werden.

4. Umsetzung von Chloralhydrat und Aetzkali in Chloroform und Kaliumformiat.

Hält man an der Vorstellung des wägbaren Aethers fest, so muss, wenn bei diesen Reactionen eine Zu- oder Abnahme des Gewichts eintritt, diese davon herrühren, dass die zwei neu gebildeten Substanzen einen andern Aethergehalt besitzen als die beiden ursprünglichen. Bleibt das Gewicht unverändert, so könnte dies allerdings davon herrühren, dass bei dem chemischen Umsatz nur eine andere Vertheilung des Aethers stattfindet und die Summe desselben in den vor und nach der Reaction vorhandenen Körpern die gleiche bleibt. Bei der grossen Verschiedenheit der betreffenden Substanzen ist jedoch dieser Fall wenig wahrscheinlich.

**Angewandte Methoden.**

Die beiden in der Ueberschrift bezeichneten Publicationen enthalten eine ausführliche Beschreibung der benutzten Apparate, des Wägungsverfahrens und sämmtlicher in Betracht kommenden Fehlerquellen. An dieser Stelle mögen folgende Andeutungen genügen.

Zur Aufnahme der Substanzen dienten Ω-förmige Glasgefässe mit etwa 18 cm langen und 5 cm weiten Schenkeln, welche oben ein seitliches Röhrchen zum Einfüllen besassen. Nachdem zuerst die äussere Glasoberfläche durch Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure und heissem Wasser alkaliärmer und dadurch weniger hygroskopisch gemacht worden war, wurden für jeden Versuch zwei Apparate von nahe übereinstimmender Grösse ausgesucht, die Schenkel mit den Substanzen sowie den nötigen Wassermengen beschickt und sodann die Einfüllröhrchen zugeschmolzen. Um bei den Wägungen die Correction für die verdrängte Luft umgehen zu können, bestimmte man das äussere Volum der beiden Gefässe auf hydrostatischem Wege und fertigte zu dem kleineren sowie leichteren aus einer Glaskugel einen Zusatzkörper, welcher den Unterschied an Volum auf weniger als 0.05 cm und denjenigen an Gewicht auf einige Milligramme ausglich.

Nunmehr wurde durch Präzisionswägung die Gewichtsdifferenz der beiden Apparate A und B bestimmt, und zwar I. im ursprünglichen Zustande, II. nach Vornahme der Reaction in A, und III. in B. Ergab sich zwischen den Wägungen I und II eine Abnahme der Differenz A — B, so musste zwischen II und III eine Zunahme eintreten; jeder Versuch war somit ein doppelter. Bei der Ausführung der Reaction liess man die Flüssigkeit aus dem einen Schenkel portionenweise in den anderen überfließen, um jede stärkere Erwärmung zu vermeiden. Zu den Gewichtsbestimmungen dienten zwei für Belastungen bis zu 2 kg construirte, mit Spiegelablesung versehene Waagen von P. Stückrath in Berlin und A. Rueprecht

in Wien, und es wurde dabei stets das Gauss'sche Wägungsverfahren mit zweimaligem Umtausch der Belastungen und viermaliger Empfindlichkeitsbestimmung befolgt. Jede Wägung ist 3 bis 15 mal, und zwar an verschiedenen Tagen unter sehr abweichenden Temperatur- und Luftdichteverhältnissen wiederholt worden. Aus den zahlreichen Beobachtungen ergab sich, dass bei jeder Wägungsreihe betrug:

1. Die grösste Differenz zwischen zwei Einzelwägungen: 0.021 bis 0.094 mg.

2. Der wahrscheinliche Fehler der aus einer Wägungsreihe abgeleiteten Gewichtsbestimmung:  $\pm 0.002$  bis 0.011 mg.

Die Untersuchung der möglicherweise ins Spiel kommenden Fehlerquellen zeigte, dass die Abweichungen zwischen den einzelnen Wägungen wohl hauptsächlich von ungleicher Temperatur der beiden Balkenarme der Waage herrührten, wogegen verschiedene mit den Apparaten vorgenommene Manipulationen, wie vorangegangene Erwärmung auf 30—40°, Abwischen mit einem Tuche, sowie wiederholtes, nicht völlig gleiches Aufsetzen auf die Waageschalen von keinem wesentlichen Einflusse waren. Dagegen trat bei der Ausführung von 32 Wägungsreihen 5 mal der gefährliche Umstand auf, dass die Gewichtsdifferenz zwischen zwei Apparaten, welche längere Zeit nur um hundertstel Milligramme geschwankt hatte, plötzlich eine Aenderung um 0.1 selbst 0.2 mg erlitt, deren Ursache in der Waage selbst, möglicherweise in einer sprungweisen Verstellung der Pfannen der Gehänge gegen die Endschneiden liegen musste. Solche gestörte Wägungsreihen wurden selbstverständlich verworfen.

Die beiden ausführlichen Abhandlungen enthalten das Beobachtungsmaterial in vollem Detail, und zwar in Bezug auf die oben erwähnten 5 Reactionen. An dieselben schliesst sich noch ein weiterer Versuch an, welcher bezweckte zu prüfen, ob möglicherweise ein Zusammenhang besteht zwischen den bei den chemischen Umsetzungen gefundenen Zu- oder Abnahmen des Gewichtes und den Aenderungen, welche gleichzeitig die mittlere Dichte der gesamten Reactionsmasse erfährt. Solche Dichteänderungen treten auch schon beim Lösungsprocess fester Körper auf, so z. B. von Chloralhydrat in Wasser, wo sich eine starke Abnahme zeigt. In den einen Schenkel eines Apparates wurden 312 g gepulvertes Chloralhydrat (spec. Gew. 1.9093), in den anderen 104 g Wasser gebracht, wonach die mittlere Dichte des Inhaltes 1.5557 betragen musste. Nach dem Lösen besass die Flüssigkeit des spec. Gew. 1.4787, es tritt also dabei eine Verminderung der Dichte um 0.0770 oder 4.95 pCt. ein. Die zwei vorgerichteten Apparate zeigten nun vor dem Lösungsprocess der Gewichtsdifferenz 5.711 mg, und

nachher 5.708 mg; die geringe Verschiedenheit liegt innerhalb der Wägungsfehler.

Somit können die bei den chemischen Reactionen beobachteten Ab- und Zunahmen des Gewichtes nicht von blossen Dichteänderungen der Körper herrühren. Dieses Resultat ist auch in Bezug auf die bekannten Aetherstosstheorien der Schwere von Interesse. Nach denselben müsste, wenn die Dichtigkeit einer Masse sich ändert, deren gravitirende Wirkung hierdurch beeinflusst werden. Diese Frage ist bis jetzt experimentell nicht entschieden, der obige Versuch spricht gegen jene Hypothesen.

#### Resultate.

Die folgende Tabelle enthält zunächst eine Zusammenstellung der erhaltenen Versuchszahlen:

Reaction	Versuch	I	II	III	IV	V
		Gewicht des Apparates g	Gewicht der Reactions- Masse g	Beobach- tete Ge- wichts- Änderung mg	Wahr- scheinl. Fehler der Wägungen mg	Gewichts- Änderung für 100 g React.- Masse mg
Silbersulfat und Eisenvitriol	I a	922	114.2	— 0.167	± 0.014	— 0.146
	I b	"	"	— 0.131	± 0.020	— 0.115
	II	927	171.3	— 0.130	± 0.012	— 0.076
Jodsäure und Jodwasser- stoff	I a	721	127.6	— 0.047	± 0.015	— 0.037
	I b	"	"	— 0.114	± 0.009	— 0.089
	II a	757	157.2	— 0.103	± 0.009	— 0.066
	II b	"	"	— 0.102	± 0.011	— 0.065
	III a	987	314.5	— 0.177	± 0.008	— 0.056
	III b	"	"	— 0.011	± 0.009	— 0.003
Jod und Natriumsulfit	I a	919	157.0	+ 0.105	± 0.006	+ 0.067
	I b	"	"	— 0.031	± 0.012	— 0.020
	II a	914	192.0	+ 0.002	± 0.014	+ 0.001
	II b	"	"	— 0.127	± 0.012	— 0.066
Chloralhy- drat und Aetzkali	a	670	201.0	+ 0.012	± 0.016	+ 0.006
	b	"	"	+ 0.007	—	+ 0.003
Chloralhy- drat u. Wasser		699	416	— 0.003	± 0.009	—

Aus dieser Tabelle lassen sich nachstehende Ergebnisse ableiten:

1. Die Reaction zwischen Silbersulfat und Eisenvitriol hat bei allen drei Versuchen eine Gewichtsabnahme von 0.130 bis 0.167 mg ergeben, welche den wahrscheinlichen Fehler der Wägungen um das 6 bis 12fache übersteigt. Trotzdem kann das Auftreten einer solchen Gewichtsänderung noch keineswegs als sicher festgestellt erachtet

werden, denn es ist die Möglichkeit nicht ausgeschlossen, dass vielleicht in jedem dieser drei Fälle eine der früher erwähnten plötzlichen Versetzungen der Waage bei dem Herausnehmen des Apparates stattgefunden hat. Wie ferner die bei Jod und Natriumsulfit Vers. Ia und IIb (Col. III) beobachteten Gewichtsänderungen von + 0.105 mg und - 0.127 mg zeigen, kann der bei einem Versuch auftretende Gesammtfehler bis über 0.1 mg hinausgehen. Endlich ist noch der Umstand verdächtig, dass die bei der Abscheidung von Silber stattgefundenen Gewichtsabnahmen sich nach Col. V nicht proportional den angewandten Reactionsmassen erweisen. Aus diesen Gründen wären noch mehrfache Wiederholungen des Versuches nötig, um die Frage mit Sicherheit zu entscheiden.

Ein bestimmtes Resultat kann indessen schon jetzt aus diesen Beobachtungen gezogen werden: Nimmt man die erhaltene Gewichtsabnahme als wirklich stattfindend an, so lässt sich prüfen, ob dieselbe auf das Atomgewicht des Silbers einen solchen Einfluss ausübt, dass dadurch dessen Abweichung von einer ganzen Zahl erklärliech wird. Wie bekannt hat Stas eine Reihe von Atomgewichtsbestimmungen des Silbers mittels Reduction von Silbersulfat durch Wasserstoff ausgeführt, und wenn auch dieser Process nicht völlig mit dem bei Anwendung von Eisenvitriol vor sich gehenden übereinstimmt, so hat man doch in beiden Fällen den Uebergang von Silbersulfat in metallisches Silber. In der folgenden Tabelle enthält Col. I sowie II die von Stas<sup>1)</sup> angegebenen Versuchszahlen, III das aus denselben mit Zugrundelegung von O = 16 und S = 32.074 abgeleitete Atomgewicht des Silbers und IV das letztere berechnet unter der Annahme, dass je 100 g aus Silbersulfat abgeschiedenen Silbers um 0.32 mg zu leicht gefunden werden. Diese Zahl folgt als Mittel aus den oben mitgetheilten drei Gewichtsabnahmen.

Versuch von Stas	I	II	III	IV
	Angewandtes Silbersulfat Nr.	Erhaltenes Silber g	Atomgewicht des Silbers	Atomgewicht mit Correction
1	72.137	49.919	107.9289	107.9298
2	60.251	41.692	9133	9194
3	81.023	56.071	9468	9477
4	83.115	57.523	9727	9737
5	55.716	38.5595	9641	9650
6	63.922	44.2355	9392	9401

Wie ersichtlich, wird durch die Correction das Atomgewicht des Silbers nur um 0.0009 vergrößert, während die aus den verschiedenen

<sup>1)</sup> Die Zahlen finden sich in den älteren »Recherches sur les rapports reciproques des poids atomiques« von J. S. Stas, sowie in der Aronstein-schen Uebersetzung der »Nouvelles recherches etc.« S. 218.

Analysen sich ergebenden Werthe schon in der zweiten Decimale um mehrere Einheiten von einander abweichen; es übt somit die fragliche Gewichtsänderung, wenn sie wirklich auftreten sollte, keinen irgendwie in Betracht kommenden Einfluss aus. Wenn das Atomgewicht sich auf 108 ( $O = 16$ ) erhöhen sollte, müsste bei der Abscheidung von 100 g Silber aus dem Sulfate eine Gewichtsabnahme von 25.28 mg stattfinden. Setzt man mit Zugrundelegung der Wasserstoffeinheit  $Ag = 107.668$ , so würde sogar eine Verminderung um 118 mg erforderlich sein.

2. Bei der Reaction zwischen Jodsäure und Jodwasserstoff haben die sechs Versuche sämmtlich eine Gewichtsabnahme ergeben. Dieselbe ist jedoch zweimal (Vers. Ia und IIIb) so klein (0.047 und 0.011 mg) ausgefallen, dass sie dem wahrscheinlichen Fehler der Wägung sehr nahe steht und man daraus auf ein völliges Constantbleiben des Gewichtes bei der chemischen Umsetzung schließen kann. In den vier andern Fällen übersteigt die Gewichtsänderung von 0.102 bis 0.177 mg die Wägungsfehler sehr bedeutend, und sie zeigt sich auch, wie aus Col. V ersichtlich, annähernd proportional der Reactionsmasse. Bedenkt man aber, dass, wie aus den bei Jod und Natriumsulfit erhaltenen positiven und negativen Zahlen hervorgeht, der mögliche Fehler eines Versuches über 0.1 mg betragen kann, so wird man auch hier die beobachtete Gewichtsabnahme noch durchaus nicht als sicher constatirt ansehen dürfen. Immerhin bleibt es auffallend, dass nie eine Gewichtsvermehrung gefunden wurde.

3. Die vier Versuche betreffend die Umsetzung zwischen Jod und Natriumsulfit haben zweimal eine Zunahme und zweimal eine Abnahme des Gewichtes ergeben und zwar in Bträgen, welche sich nahezu aufheben. Hiernach muss bei dieser Reaction eine völlige Unveränderlichkeit des Gewichtes als höchst wahrscheinlich angenommen werden.

4. Bei der Zersetzung des Chloralhydrats durch Aetzkali liessen die zwei Versuche keine Gewichtsänderung erkennen, denn die aufgetretenen Differenzen bleiben unterhalb der Wägungsfehler.

5. Beim Auflösen von Chloralhydrat in Wasser ist das Gewicht völlig unverändert geblieben.

Das Endresultat der Untersuchung ist somit, dass bei keiner der angewandten Reactionen sich eine Gewichtsänderung mit Bestimmtheit hat constatiren lassen. Wenn solche dennoch bestehen sollten, so sind sie, wie die Versuche über die Abscheidung von Silber und von Jod gezeigt haben, von einer derartigen Kleinheit, dass dadurch die stoechiometrischen Rechnungen in keiner Weise beeinflusst werden. Demzufolge ist auch die der ganzen Arbeit zu Grunde gelegte Frage, ob die Abweichungen der Atomgewichte von ganzen Zahlen etwa davon herühren, dass bei den chemischen Umsetzungen der Körper eine gewisse

Menge wägbaren Aethers aus- oder eintritt, im verneinenden Sinne entschieden. Damit schliesst sich der letzte Ausweg, welcher der Prout'schen Hypothese noch offen geblieben war.

Eine weitere Fortsetzung dieser Versuche schien mir nicht mehr nothwendig zu sein, besonders da das Ergebniss derselben mit demjenigen übereinstimmt, welches schon Stas sowie Kreichgauer bei Anwendung ganz anderer Reactionen erhalten hatten. Wenn sich auch die Genauigkeit der Gewichtsbestimmungen noch günstiger gestalten lässt, namentlich durch völliges Constanthalten der Temperatur des Waagenzimmers, so ist es doch zweifelhaft, ob man bei der Wägung von Glasgefassen, welche ungefähr 1 Liter Volum und 1 kg Gewicht besitzen, jemals dazu gelangen wird, kleinere Unterschiede als 0.1 mg mit Sicherheit festzustellen. Aber selbst im Falle dies gelänge, würden wie schon oben bemerkt, die etwa beobachteten Gewichtsänderungen ihres minimalen Betrages wegen für die Chemie doch von keiner reellen Bedeutung sein. In physikalischer Hinsicht dürfte es dagegen wohl Interesse bieten, die nicht genügend aufgeklärten Gewichtsabnahmen, welche sich bei der Reduction von Silber und Jod stets gezeigt haben, durch eine Reihe weiterer Versuche auf ihr wirkliches Bestehen zu prüfen, denn es herrscht immerhin keine vollständige Sicherheit darüber, dass dieselben sämmtlich auf Beobachtungsfehlern beruhen.

Berlin. II. Chemisches Institut der Universität.

### 352. Ludwig Wolff: Synthese des Pyrazins.

[Aus dem chemischen Laboratorium der Universität Jena.]

(Eingegangen am 13. Juli.)

Als ich vor mehreren Jahren die ersten experimentellen Anhaltungspunkte für die heute den Pyrazinen (Aldinen) beigelegte Constitution gefunden hatte, versuchte ich mit Hülfe der gleichen Reaction, die von der Bromlävulinsäure zum Tetramethylpyrazin führt, auch das Pyrazin selber darzustellen. Als Ausgangsmaterial wählte ich das damals noch unbekannte Acetalamin, das bei der Abspaltung der Alkoholgruppen unter vorübergehender Bildung von Amidoacetaldehyd eine Condensation zu Pyrazin erleiden konnte im Sinne der Gleichungen:

