

## Zur Frage der Erhaltung des Gewichtes.

Von

C. Zenghelis, Athen.

(Eingegangen am 2. 11. 08.)

Zweifel über die absolute Gültigkeit des Grundsatzes, „dass die Materie unzerstörbar ist“, sind schon von Stas aufgeworfen, hervorgerufen durch die Gewichtsverluste, welche er bei der Verbindung des Silbers mit Jod oder Brom bemerkt hatte. Die Frage ist in neuerer Zeit von Heydweiller<sup>1)</sup> und besonders von Landolt<sup>2)</sup> wieder aufgenommen. Letzterer bespricht in seiner zweiten Mitteilung über dieses Thema ausführlich alle bis jetzt geschehenen bezüglichen Untersuchungen, daher ist es für uns überflüssig, bei diesem Thema zu verweilen.

Das Resultat derselben ist, dass in einigen Fällen Ab- und Zunahmen am Gewicht während der chemischen Reaktionen innerhalb der Fehlergrenzen der angewandten experimentellen Methode bemerkt wurden, während bei andern Fällen Gewichtsabnahmen, und zwar nur solche, welche die Versuchsfehler bedeutend überstiegen, eintraten.

Zu ähnlichen Resultaten ist auch Heydweiller gekommen. In letzterer Zeit<sup>3)</sup> schenkt Landolt manchen seiner ersten Versuche, bei welchen sich gerade die allergrössten Abnahmen des Gewichtes zeigten, weniger Vertrauen. In seiner zweiten Mitteilung versucht Landolt, indem er in diesen Fällen die Gewichtsabnahme als eine Tatsache und normale Erscheinung annimmt, dieselbe zu erklären, und er findet eine mögliche Erklärung durch die Annahme, dass bei einigen Reaktionen infolge der starken Erschütterung, welche die Atome erleiden, ein partieller Atomzerfall stattfinden kann, und die entstandenen kleinen Bruchstücke der Materie durch die Wandungen des Glasgefässes austreten.

Für diese letztere Annahme spricht auch die bekannte Tatsache, dass Helium bei gewöhnlicher Temperatur in Glas eindringen kann, und der von Bunsen beobachtete Umstand, dass Kohlendioxydgas das Glas durchdringt, während die Beobachtung Quinckes, dass Wasser-

<sup>1)</sup> Drud. Ann. 5, 394 (1901).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 1 (1893); 55, 589 (1906).

<sup>3)</sup> Sitzungsber. der preuss. Akad. der Wissensch. 16, 371 (1908).

stoff selbst bei einem Druck von 40 bis 126 Atm. durch eine dünne Glasröhre nicht hindurchgehen kann, dem entgegen steht<sup>1)</sup>.

Neuerdings gibt Landolt eine andere Erklärung an, auf welche wir später zurückkommen werden.

Betreffend solchen Materienzerfalles ist die Sache sehr schwer zu beweisen, während es vielleicht nicht unmöglich wäre, die minimalen Mengen der Gase oder Dämpfe nachzuweisen, die das Glas durchdrangen.

Es muss noch besonders bemerkt werden, dass bei Wiederholung des Landoltschen Versuches in Glasgefässen, deren innere Wandung gut paraffiniert wurde, keine Gewichtsabnahmen zu konstatieren waren.

Wenn man die äusserst sorgfältige Ausführung dieser experimentellen Untersuchungen in Betracht zieht, bei welchen alle möglichen Vorsichtsmassregeln getroffen waren, um die Fehlergrenzen bei der Gewichtsbestimmung auf ein Minimum von höchstens 0.03 mg bei Gewichten von über 300 g zu beschränken, so bleibt nichts anderes übrig, als irgendwelche Verluste an Materie durch die Glaswandung anzunehmen. Dieselbe kann man entweder auf das Ablösen von minimalen Massenteilchen aus den Atomen bei den chemischen Reaktionen zurückführen oder einfach auf das Durchgehen von Dampf- oder Gasteilchen von dem Inhalt der Reaktionsgefässe.

Erstere Annahme stützt sich vorläufig wenig auf Erfahrung, da man bei chemischen Reaktionen noch keinen Materienzerfall beobachtet hat. Landolt selbst hat durch speziell aufgestellte Versuche negative Resultate erzielt.

Es wäre auch bei unsern heutigen Kenntnissen betreffs eines solchen Materienzerfalles die Sache sehr schwer zu beweisen, während es vielleicht nicht unmöglich wäre, die minimalen Gase oder Dämpfe nachzuweisen, die das Glas durchdrangen.

Da ich bei meinen frühern Versuchen: „Über die Verdampfung fester Körper bei gewöhnlicher Temperatur“<sup>2)</sup>, am metallischen Silber ein ausgezeichnetes Mittel zur Nachweisung minimaler Mengen von Metall- und andern Dämpfen fand, so gedachte ich, dasselbe Reagens auch zu benutzen, um zu finden, ob solche Dämpfe im allgemeinen und bei den Reaktionen, bei welchen Landolt bemerkbare Gewichtsabnahmen fand, durch die Gefässwandungen hindurchgehen können.

Ich habe zu diesem Zweck mit verschiedenen Körpern Versuche angestellt und auch mit denen, bei welchen Landolt die grössten Gewichtsabnahmen bemerkt hatte.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 621 (1906).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 219 (1905); 57, 90 (1906).

Auf eine Glasscheibe stellte ich einen Porzellantiegel von 6 cm Höhe und legte den zu untersuchenden Körper, fein zerrieben, auf ein über den Tiegel gelegtes Uhrglas. Darüber stülpte ich einen Glasbecher, dessen Ränder durch Paraffin fest mit der Glasscheibe verklebt wurden.

In gleicher Höhe mit der Substanz befeuchtete ich die äusserste Glaswandung des Bechers durch einen Pinsel ringsherum mit destilliertem Wasser und legte auf diese Stelle einen Ring von Silberblättchen. Das Ganze bedeckte ich mit einem grössern Glasbecher von 2 Litern Inhalt, dessen untere Ränder ebenfalls durch Paraffin luftdicht mit der Glasscheibe verklebt wurden. Wäre jetzt das Silberblatt angegriffen worden, so würde dies ein Beweis dafür sein, dass der im Innern befindliche Körper in Dampfform durch die Glaswand drang und das Silber angriff unter der Voraussetzung, dass diese Dämpfe nicht etwa durch das Paraffin gegangen seien.

#### I. Versuch.

##### Erster Körper: $SnS_2$ .

Nach zehn Tagen war kein Angriff, nach 18 Tagen ein sehr schwacher, durch goldige Farbe des Silbers nur an den untersten Teilen (2 bis 5 mm unter dem im Innern befindlichen Körper) zu konstatieren, welcher sich nach einem Monat fast über den ganzen untern Teil des Silberblättchens erstreckte.

##### Zweiter Körper: $MgCO_3$ .

Der erste Angriff wurde an einem nicht fest an dem Glase anliegenden, ziemlich entfernten Teil eines Blättchens nach 18 Tagen bemerkbar. In einem Monate zeigten sich noch andere Stellen angegriffen, welche nach und nach eine intensivere goldähnliche Farbe annahmen, so dass im Laufe von acht Monaten überall die Bildung dieser goldigen Legierung zu sehen war.

##### Dritter Körper: $NaNO_3$ .

Ein schwacher Angriff nach zehn Tagen, welcher an einer bestimmten Stelle im Laufe von sechs Monaten stärker wurde.

##### Vierter Körper: $HJO_3$ .

Schon in drei Tagen erschien ein merklicher Angriff. Da aber eventuell die Joddämpfe durch das Paraffin hindurch getreten sein könnten, welches selbst im Innern angegriffen erschien, so wiederholte

ich den Versuch, indem ich den innern Glasbecher durch einen zugeschmolzenen Kolben ersetzte. In einem Monat war nichts zu sehen, obschon der Kolben im Innern mit Joddämpfen gefüllt war. Im Laufe von vier Monaten war ein ziemlich verbreiteter, goldähnlicher Angriff bemerkbar. Zwei Monate später wurde der Angriff auch an andern Stellen sichtbar.

#### Fünfter Körper: $CrO_3$ .

An einem hoch gelegenen Rande zeigte sich nach zehn Tagen ein Angriff, welcher nach einem Monat sehr lebhaft wurde. In vier Monaten wurde der Angriff überall sehr stark.

#### II. Versuch.

Bei der folgenden Reihe von Versuchen setzte ich in den kleinern Becher zwei kleinere, ineinander gesetzte Becher, die in bezug auf die Weite fast genau ineinander passten. Diese Becher wurden aufrecht gestellt. Die übrige Anordnung blieb unverändert. In diese zwei Becher brachte ich zwei verschiedene Lösungen, deren Mischung eine chemische Umsetzung hervorrufen konnte, und zwar solche, bei welchen Landolt eine Gewichtsabnahme bemerkt hatte.

In dem einen Becher hatte ich eine Lösung von 10 g  $KJ$ , in dem andern von 11 g  $HJO_3$ . Beide Gläser waren bis gerade über die Ränder des innern Bechers mit den Lösungen gefüllt, so dass die Reaktion nach und nach stattfand.

Innerhalb zwei Tagen erschien das Paraffin im Innern des kleinern Glasbechers schon angegriffen. Deswegen wiederholte ich den Versuch auf andere Weise, so dass ich statt der zwei kleinern Glasbecher einen zugeschmolzenen Kolben benutzte. Im Innern desselben befanden sich zwei ineinander passende Reagensgläser, die in obiger Weise gefüllt waren. Durch Veränderung der Stellung des Kolbens mischten sich die beiden Lösungen in den Reagensgläsern.

Um den Kolben wurden Silberblätter in gleicher Weise befestigt, und der Kolben dann auf einer Glasplatte mit einer Glocke überdeckt, deren Ränder durch Paraffin luftdicht verklebt wurden.

Schon nach sieben Tagen waren einige Ränder, welche über dem Kolben schwebten, sichtlich angegriffen, nach 16 Tagen erschien der Angriff bedeutend stark (goldige Farbe), nach einem Monat war der Angriff rotgelblich und erstreckte sich auf alle Silberblättchen. Die stark angegriffenen Silberblättchen nahm ich nach vier Monaten heraus. Sie wogen 0.0634 g. Durch Erwärmung mit verdünnter Salpetersäure

wurde der nicht angegriffene Teil gelöst, während rund 0.0005 g ungelöst blieben, die sich als Jodsilber erwiesen.

Ferner löste ich in dem einen Glasbecher 10 g Silbernitrat, in dem andern äussern 16 g  $FeSO_4$ . Beide Becher wurden wie oben angefüllt. Nach zehn Tagen glaubte ich, einen leichten Angriff an dem Rand eines oben liegenden Silberblättchens zu bemerken, was ich nach und nach dann als sicher feststellen konnte. Er zeigte sich bald überall, so dass in einem Monat die meisten Blätter, welche über dem Rand des innersten kleinen Bechers, und alle, welche unterhalb desselben lagen, äusserst stark und gründlich angegriffen waren. Sie zeigten schliesslich eine weisse, glanzlose Oberfläche. Der Angriff war dann nach vier Monaten vollständig, die Silberblätter wurden weiss und durchsichtig wie Zigarettenpapier. Die am meisten angegriffenen gingen an schwarz zu werden. Sie wurden herausgenommen und mit warmem Wasser behandelt. In der Lösung wurde Silber als Chlorsilber und Schwefelsäure als Baryumsulfat bestimmt. Es wurden 0.013 g Chlorsilber und 0.004 g Baryumsulfat gefunden.

### III. Versuch.

Von drei Destillierkolben aus Resistenzglas von 320 ccm Inhalt füllte ich bei gewöhnlicher Temperatur den ersten mit Chlor, den zweiten und den dritten mit der äquivalenten Menge Brom, resp. Jod und liess die Kolben zuschmelzen. Auf der äussern Wandung befestigte ich wie oben Silberblätter durch Befeuchtung und stellte jeden Kolben unter eine drei Liter fassende Glasglocke, welche ebenfalls durch Paraffin luftdicht abgeschlossen wurde. Die Dicke dieser Kolben, welche ich auch in meinem spätern Versuche benutze, war, mit dem Mikrometer gemessen, in verschiedenen Stellungen folgende:

0.51 mm

0.59 „

0.55 „

0.71 „

0.61 „

im Mittel 0.594 mm.

Beim Chlor war während  $1\frac{1}{2}$  Monaten überhaupt nichts zu sehen. Erst nach 50 Tagen konnte ich, aber immer noch unsicher, einen leichten Angriff an einigen oben liegenden Rändern bemerken, welcher aber in etwa drei Monaten deutlich wurde. Nach 105 Tagen zeigten auch die unten liegenden Blätter einen allgemeinen leichten Angriff. Nach 50 Tagen wiesen die Silberblätter teilweise einen Angriff auf. Beim Brom fand ein analoger Angriff statt, welcher sich weiter ver-

breiterte, so dass in 135 Tagen die Blätter zwar leicht, doch allgemein angegriffen waren. Nach sieben Monaten habe ich die Blätter analysiert, sie wogen 0.0375 mg. In chlorfreier, verdünnter Salpetersäure aufgelöst, liessen sie als unlöslichen Rückstand 0.003 g Bromsilber.

Beim Jod wurde schon in drei Tagen an einer vorstehenden Spitze ein goldiger Angriff sichtbar, welcher sich in wenigen Tagen nach und nach verstärkte. Ihm folgte auch an den andern Rändern nach drei Wochen ein leichter Angriff. In etwa zwei Monaten erschien dieser an den mehr oder weniger entfernten Rändern sehr stark, während auch die andern Ränder leicht goldgelb erschienen. Der Angriff verstärkte sich nach und nach analog weiter.

#### IV. Versuch.

Ich wiederholte die obigen drei Experimente, wobei ich aber die Kolben in einen Vakuumexsikkator stellte und alle zwei Tage das Vakuum erneuerte, welches sich auf  $\frac{1}{3}$  Atm. belief.

Im allgemeinen wurde das Silber bei dieser Reihe von Versuchen viel schneller und stärker angegriffen, wie es auch zu erwarten war. So zeigte sich beim Chlor ein leichter Angriff schon am vierten Tage, am sechsten war derselbe schon allgemeiner und lebhafter und am 40. sehr stark. Ähnliches wurde beim Brom innerhalb einer Woche erzielt.

Beim Jod trat schon in etwa 40 Stunden ein goldiger, sehr lebhafter Angriff auf, welcher immer stärker wurde. Nach 40 Tagen nahm ich verschiedenartig gefärbte und teilweise geschwärzte Blätter heraus, setzte sie während fünf Stunden  $110^{\circ}$  aus und wog dann. Sie wogen 0.0972 g. Bei der Lösung in verdünnter Salpetersäure, welche sonst die Silberblätter vollständig auflöste, blieb ungelöstes Jodsilber 0.0025 g zurück.

#### V. Versuch.

Ähnliche Kolben füllte ich ganz in derselben Weise mit Chlor, resp. Brom und Jod und stellte sie unter einem geräumigen Glasbecher auf eine Glasplatte, indem ich den Becher durch Fischleim luftdicht abschloss.

Diese Versuche hatten die Konstatierung des Einflusses der Temperatur zum Zweck. Die drei Kolben behielt ich drei Wochen lang bei  $70-75^{\circ}$  in einem Luftbad. Beim Chlor war nichts, beim Brom in der dritten Woche und beim Jod in der zweiten Woche ein sehr leichter Angriff bemerkbar. Im allgemeinen hatte die Temperatur keinen merklichen Einfluss gezeigt. Dasselbe konstatierte ich auch bei meinen frühern Versuchen<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 50, 219 (1905).

## VI. Versuch.

Bei dieser Reihe von Experimenten suchte ich zu finden, welcher Einfluss der Wandstärke der Glasgefäße zuzuschreiben sei. Ich verfertigte mir dazu einige sehr dünnwandige Kolben von etwa 50—70 ccm Inhalt, tat verschiedene Substanzen hinein, schmolz sie zu und verfuhr wie früher, und zwar mit folgenden Körpern: Chlor, Brom, Jod, Ammoniumchlorid und Zinnsulfid. Ich hätte nun einen stärkern Angriff erwartet, fand aber dagegen einen schwächern, ja sogar gar keinen.

So war nach drei Monaten beim Chlor, Brom und Jod keine Veränderung am Silber zu bemerken. Es war doch eine solche bei zwölf Monaten konstatiert. Sie war beim Brom sehr deutlich, beim Chlor sehr und beim Jod äusserst schwach. Beim Ammoniumchlorid fand ich nach 25 Tagen an einigen dicht über dem Salz liegenden Blättchen einen leichten Angriff. Er lag jedoch in der Nähe des zusammengeschmolzenen Teiles des Kolbens, welcher nach der Schmelzung kristallinisch erschien.

Es ist auffallend, dass auch einige Silberblättchen, welche auf den Boden des äussern Bechers, auf dessen oberm Rande der kleine Rundkolben umgekehrt ruhte, gefallen waren und etwa 4 cm tiefer als die zugeschmolzene Öffnung des Kolbens mit dem Salz lagen, goldfarbig erschienen. Ich habe dann alle diese Blätter herausgenommen und an ihre Stelle neue eingelegt. Innerhalb eines Monats bildete sich recht deutlich die goldfarbige Verbindung wieder an den neuen Blättchen dicht unter dem Salz. Nach zwölf Monaten habe ich die Silberblättchen analysiert. Sie wogen 0.0288 g. Nach der Lösung in chlorfreier, verdünnter Salpetersäure hinterblieb ein unlöslicher Rückstand von Silberchlorid, welcher 0.006 g wog. In der Lösung konstatierte ich ferner die Existenz von Spuren von Ammonium durch das Nesslerische Reagens, sowie nach Verjagung mittels Alkali durch Reagenspapier.

Ähnliches, doch in ausgesprochenerer Weise, geschah auch mit dem Zinnsulfid. Innerhalb 15 Tagen zeigte sich schon ein wahrnehmbarer Angriff der Blättchen in der Höhe des Salzes, welcher sich nach und nach verbreiterte. Nach Verlauf von zwei Monaten wurden aber auch die auf den Boden gefallen Blättchen angegriffen. Nach vier Monaten nahm ich dieselben heraus. In einem Teil derselben konnte ich Zinn durch die sehr empfindliche Molybdänblaureaktion<sup>1)</sup>, in dem andern Schwefel durch Überführung in Schwefelsäure nachweisen.

Dass bei diesen kleinen Kolben kein besonders lebhafter Angriff

<sup>1)</sup> Ber. d. d. chem. Ges. 34, 10, 2047.

durch die sehr dünnen Wände der Becher zu konstatieren war, ist vielleicht der Kleinheit des Raumes zuzuschreiben, was, wie ich in meiner frühern Mitteilung betont habe, eine grosse Rolle spielt<sup>1)</sup>.

Aus diesem Grunde nahm ich, anstatt Kolben mit schwachen Wänden herzustellen, Destillierkolben von Resistenzglas von 320 ccm Inhalt, deren Wände ich an einigen Stellen dünner machte, und zwar auf folgende Weise. An vier symmetrisch um die Mitte des Kolbens liegenden Punkten erhitze ich ihn sehr stark auf dem Gebläse und blies an, so dass sich eine Art von kleinen, dünnwandigen Buckeln von der Grösse kleiner Wallnüsse bildete. Im übrigen verfuhr ich wie oben.

Ich habe auf diese Weise mit Chlor, Brom, Jod und Arsentrisulfid Versuche gemacht. Der Angriff wurde, wie ich vermutete, in diesen Fällen bedeutend stärker, doch zeigte sich im allgemeinen der Angriff nicht gerade bei den an den dünnwandigen Buckeln befindlichen Silberblättchen, sondern bei den dicht darunter befindlichen.

Beim Chlor war erst in drei Tagen auf einem Silberblättchen, welches dicht auf dem Glase auflag, ein schwacher Angriff bemerkbar. In 20 Tagen waren schon mehrere Ränder angegriffen; in zwei Monaten verstärkte sich der Angriff und erschien auf einigen Rändern in Form von kleinen Flecken.

Beim Brom wurde der Angriff erst in zehn Tagen streifenartig 5 cm unterhalb der Buckel, und zwar in einem abgegrenzten Teile, sichtbar.

Nach und nach wurde dieser Angriff sehr stark, so dass die angegriffenen Teile in etwa zwei Monaten schwarz erschienen. Beim Jod trat der Durchgang durch die dünnen Glaswände sehr lebhaft auf, so dass das Jod in vier Tagen schon das Silberblatt angefressen hatte, und dasselbe dünn und fast durchscheinend wie Zigarettenpapier erschien. Dasselbe nahm, nachdem es einige Stunden dem Licht ausgesetzt war, eine gelblichrote bis schwarze Farbe an. In 20 Tagen hatte das Jod sogar das Paraffin der äussern Glasglocke angegriffen. Beim Arsentrisulfid zeigte sich erst in 70 Tagen ein schwacher Angriff an einem Rande.

## VII. Versuch.

Bei diesem Versuch wurden die Silberblätter in den Kolben hineingelegt, der Kolben ausgepumpt und während des Pumpens zugeschmolzen. Das Ganze wurde unter eine Glasglocke gesetzt, welche auf einer Scheibe durch Paraffin luftdicht befestigt war. Auf der Scheibe befand sich

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 57, 105 (1906).

pulverisiertes Jod. In einigen Tagen konnte man schon einen leichten Angriff des Silberblättchens bemerken, welcher in einigen Wochen nach und nach stärker wurde.

Einen ähnlichen Versuch machte ich auch ohne Vakuum, und zwar mit einem geräumigen, zwei Liter fassenden Kolben. Die im Innern desselben befindlichen Silberblättchen zeigten schon in drei Tagen einen äusserst leichten Angriff, welcher sich innerhalb zwei Monaten auf mehrere Ränder verbreitete.

### VIII. Versuch.

Da einerseits bei der Reaktion Silbernitrat-Ferrosulfat eine von den grössten Gewichtsabnahmen bei Landolts Versuchen beobachtet wurde, anderseits, wie ich beim II. Versuch bemerkte, die aus der Reaktion etwa entwichenen Dämpfe durch die Glaswandung leicht hindurchgehen und die Silberblättchen schnell und lebhaft angreifen, wollte ich mich überzeugen, ob das aus der Reaktion entstehende Produkt Ferrisulfat in festem Zustand leicht Dämpfe aussendet. Zu dem Zweck tat ich folgendes:

1. Unter eine Glasglocke, immer mit Paraffin luftdicht auf einer Glasscheibe befestigt, legte ich ein wenig festes Ferrisulfat. Das Salz wurde durch Versetzung von den berechneten Mengen Schwefelsäure zum Ferrosulfat, Oxydation mit Salpetersäure und Erhitzung bis zum Trocknen hergestellt. In einem Abstand von 3—5 ccm wurden Silberblättchen aufgehängt.

2. Ich legte Ferrisulfat wieder in einen 320 ccm fassenden Destillierkolben, welchen ich zuschmolz, mit Silberblättchen von aussen belegte und das Ganze unter eine Glocke stellte. Beim ersten Experiment konnte ich erst in sieben Tagen einen schwachen Angriff konstatieren, welcher jedoch innerhalb  $2\frac{1}{2}$  Monaten äusserst stark wurde, und zwar in umgekehrtem Verhältnis des Abstandes der Blättchen. Beim zweiten Experiment erwiesen sich viele Silberblätter am siebenten Tage schon durch die goldige Farbe als angegriffen, und zwar da, wo im Innern des Kolbens Salz anlag. In drei Wochen waren schon die meisten Ränder ganz deutlich goldig.

### IX. Versuch.

Folgende Experimente hatten den Zweck, zu zeigen, ob die Verdampfung und infolgedessen der Angriff während des Verlaufes der Reaktion lebhafter würde.

In einen 300 ccm fassenden, durchlöcherten konischen Becher<sup>1)</sup> brachte

<sup>1)</sup> Z. f. anal. Chemie 1908, 759.

ich 20 ccm einer 90 %igen Lösung von Silbernitrat, und in den Mund des Bechers setzte ich einen Trichter, dessen Röhre ich mit Watte fest verstopft hatte. In den Trichter goss ich 20 ccm Ferrosulfatlösung in der entsprechenden Konzentration. Durch die zwei Löcher um den Hals des Bechers kreuzten sich zwei seidene Fäden, und auf diesen lagen Silberblättchen in einem Abstand von  $3\frac{1}{2}$  cm über der Oberfläche der Silbernitratlösung. Das Ganze befand sich unter einer Glocke wie oben.

So brauchte die Ferrosulfatlösung 16 Tage, bis sie durch die Watte durchfloss. Das zweite Experiment machte ich in umgekehrter Weise. Es befanden sich nämlich die Silbernitratlösung auf dem Trichter und die Ferrosulfatlösung in dem Kolben. Die Nitratlösung brauchte 18 Tage, um durch die Watte in den Kolben zu dringen. Das dritte Experiment war ganz analog, nur war die Watte nicht so fest gedrückt, so dass die Nitratlösung schon in einer Viertelstunde durchfloss. Bei keinem von diesen Experimenten war innerhalb 18 Tagen irgend ein Angriff bemerkbar, so dass man vermuten kann, es finde bei der chemischen Reaktion zwischen Lösungen keine besondere Verdampfung der Reaktionsprodukte statt.

#### X. Versuch.

Bei dieser Reihe von Experimenten wollte ich den Durchgang durch das Glas auch durch andere Reagenzien ausser dem Silber nachweisen.

Die Anordnung des Versuches zu diesem Zweck war folgende:

Die zu untersuchende Substanz wurde in ähnliche, 320 ccm fassende, zugeschmolzene Kolben eingeschlossen, der Kolben wurde in einen Vakuumexsikkator gelegt, welcher oben einen zweimal durchbrochenen Gummipfropfen trug. Durch das eine Loch desselben ging eine Glasröhre bis fast zum Boden des Exsikkators, während sie aussen mit einer Röhre verbunden war, in welche Watte fest eingedrückt wurde. Diese Röhre kommunizierte mittels einer Natriumhydroxydlösung enthaltenden Waschflasche mit der Luft. Durch das andere Loch ging eine andere Röhre, welche sich ausserhalb des Exsikkators befand und mit Watte angefüllt war, welche mit der Lösung des geeigneten Reagenses durchtränkt war, während sie ferner mit einer Waschflasche kommunizierte, welche dieselbe Lösung enthielt und mit einer kräftigen Pumpe in Verbindung stand.

Die Watte wurde so fest in die erstere Röhre hineingetan und die Pumpe so reguliert, dass in dem Exsikkator immer ein um etwa 10 cm Quecksilbersäule verminderter Druck vorhanden war. Auf diese Weise stellte ich folgende drei Versuche an.

1. Der zugeschmolzene Kolben war mit Chlor gefüllt, die Watte

mit Kaliumjodid und Stärkelösung durchtränkt, und die Waschflasche, welche mit der Pumpe in Verbindung stand, enthielt dieselbe Lösung.

Nach dem Verlauf von etwa zwei Stunden wurde die Watte durch das Chlor schon leicht dunkel gefärbt, in 24 Stunden erschien der Angriff sehr deutlich.

2. Ganz auf dieselbe Weise geschah der Versuch mit Brom und gab mehr oder weniger dieselben Ergebnisse.

3. Auf den Boden des Kolbens legte ich Antimontrisulfid und führte eine mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure bis zur Hälfte gefüllte Reagensröhre ein. Nach dem Zuschmelzen wurde durch Umdrehen des Kolbens die Säure mit dem Salz in Berührung gebracht und Schwefelwasserstoff entwickelt, dabei war die Watte mit Bleinitratlösung getränkt, und die Waschflasche enthielt wieder dieselbe Lösung. Selbst nach Verlauf von mehrern Stunden konnte ich keine Bräunung der Watte sicher feststellen. Erst nach 24 Stunden liess sich eine solche konstatieren.

Diese experimentelle Arbeit war fast abgeschlossen, als eine dritte Mitteilung von Professor Landolt<sup>1)</sup> erschien. Betreffs derselben muss ich hier einige Bemerkungen machen.

Diese Mitteilung erklärte Landolt für den Abschluss seiner langjährigen Untersuchungen, in denen er in meisterhafter Weise das Prinzip der Erhaltung des Gewichtes auf bestimmte Reaktionen gründlich nachgeprüft hat.

Um die beobachteten regelmässigen Gewichtsabnahmen bei den meisten der untersuchten Reaktionen zu erklären, ist Landolt in dieser Arbeit zu solchen Annahmen gekommen, welche sich gerade nicht überall in Einklang mit seinen erstern Annahmen befinden, gemäss deren er die Gewichtsabnahmen stets nur durch irgendwelchen Austritt eines Teiles der Masse durch die Wandungen seiner Glasgefässe für erklärlich betrachtete<sup>2)</sup>.

Seine neuen Versuche ergaben nun, dass die durch die Wärmeentwicklung bei den vorgenommenen Reaktionen bewirkte Ausdehnung der Gefässe nur innerhalb 10 bis 20 Tagen zurückgegangen war. Infolgedessen, da er gewöhnlich die Wägung nur drei bis vier Tage nach Vollendung der Reaktion fortsetzte, so hatte das Gefäss sein ursprüngliches Volumen noch nicht wieder erhalten, und die Gewichtsabnahmen wurden auf diese Weise grösser. Unter Berücksichtigung dieser „thermischen

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. 16, 354 (1908).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 621 (1906).

Nachwirkung“ machte Landolt neue Korrekturen an seinen alten Ergebnissen, so dass von seinen 48 Versuchen 25 eine leichte Abnahme, 23 eine leichte Zunahme des Gewichtes fast immer innerhalb der Fehlergrenzen erkennen liessen. Auf diese Weise kam Landolt zu dem Resultat seiner Versuche, dass bei den vorgenommenen 15 chemischen Umsetzungen eine Änderung des Gesamtgewichtes der Körper sich nicht hat feststellen lassen, und dass die beobachteten Abweichungen von der völligen Gewichtsgleichheit auf äussern physikalischen Ursachen beruhen und nicht durch die chemische Reaktion veranlasst sind. Es kommt tatsächlich aus diesen mit wunderbarer Geduld und musterhafter Präzision ausgeführten Versuchen von Landolt dieses für die chemische Wissenschaft äusserst wichtige Schlussresultat heraus.

Doch die Erklärung der Gewichtsabnahmen durch diese „thermische Nachwirkung“ bei den Glasgefässen<sup>1)</sup> genügt meiner Ansicht nach nicht bei allen den versuchten Fällen, und der Verfasser sucht sozusagen gezwungen alle Fälle auf diese einzige Weise zu erklären, indem er dabei ohne Anlass das ungeteilte Vertrauen zu der absoluten Richtigkeit aller seiner frühern Versuche ohne Ausnahme abschwächt, sowie die Resultate, welche er in seiner zweiten Mitteilung aus seinen Versuchen hergeleitet hatte.

Um nun näher auf die Resultate dieser neuesten Mitteilung einzugehen, werde ich mich zunächst kurz mit der Art der gebrachten Korrektur und ihrer Anwendung auf die frühern Resultate beschäftigen.

Landolt erwärmte seine etwa 400 ccm fassenden Gefässe im Luftbade während ein bis zwei Stunden um 10, 20, 40° und kam aus diesen Versuchen zu dem Ergebnis, dass, wenn die Temperatur der Gefässe wegen der Reaktion um etwa 20° z. B. während zwei Stunden gestiegen war, und die Wägungen zwischen dem dritten bis sechsten Tag nach der Reaktion vorgenommen wurden, eine Gewichtsänderung um etwa 0.025 mg zu niedrig konstatiert wurde. Diese Differenz wurde früher nicht in Betracht gezogen. Vor allem muss ich dazu bemerken, dass der Vergleich nicht vollkommen ist, da bei den Versuchen die Erhitzung des Gefässes in einem Luftbad als andauernd gleichmässig auf alle Teile des Gefässes wirkte, während, wie die Bestimmung der Temperatursteigerung bei den verschiedenen Reaktionen<sup>2)</sup> ausgeführt war, die beobachtete Temperatursteigerung nur bei einem beschränkten Teil stattfand. Nämlich da, wo die Substanzen reagierten, und jedesmal auf

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. 16, 386 (1908).

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. 16, 379 (1908).

kurze Zeit. So war die Temperaturerhöhung des Gefässes dadurch keine gleichmässige und im Mittel sicher viel kleiner als die durch das in die Reaktionsflüssigkeit getauchte Thermometer angegebene. Infolgedessen war auch die Ausdehnung, resp. die thermische Nachwirkung kleiner. Auf diese Weise kann die bei manchen Reaktionen beobachtete allmähliche Zunahme des Gewichtes nach dem Verlauf einiger Tage nicht immer durch die thermische Nachwirkung erklärt werden.

So zeigt sich z. B. bei der Wiederholung der Reaktion  $Ag_2SO_4 + 2FeSO_4$  eine Zunahme von 0.015 mg zwischen den in den fünf ersten Tagen nach der Reaktion und 15 bis 40 Tage später geschehenen Messungen, während sich die Temperatur bei der Reaktion um nicht mehr als  $2^\circ$  erhöhte. Bei einer so kleinen Temperaturerhöhung würde eine Volumenvergrösserung der Gefässe ungefähr ein Zehntel derjenigen betragen, die Landolt bei einer Erhitzung derselben Gefässe auf  $20^\circ$  konstatierte, und infolgedessen höchstens eine Gewichts Differenz von 0.0024 mg. Ein zweiter Versuch<sup>1)</sup> ergab eine merklich viel kleinere Differenz als der erste, nämlich 0.005 mg.

Diese Wiederholung des Versuches also konnte keine bemerkenswerten Änderungen auf die früher erhaltenen verschiedenen Zahlen erbringen.

Über andere Reaktionen waren keine neuern Versuche angestellt.

Von seinen ältern Versuchen, die Landolt alle kurz erwähnt, bespricht er die Reaktion Silbernitrat-Ferrosulfat zuerst und verbreitet sich ausführlich darüber. Bei dieser Reaktion waren früher zwei Reihen von Versuchen angestellt worden. Der erste 1899—1900 mit grossen, 800 ccm fassenden  $\Omega$ -Röhren, bei welchen eine bedeutende Gewichtsabnahme bemerkt wurde (0.079—0.199 mg), und der zweite 1902 mit kleinern  $\Omega$ -Gefässen von 400 ccm Volumen, deren innere Glasfläche mit einer Schicht von festem Paraffin<sup>2)</sup> überzogen war.

Dieser Fall spricht jedoch ganz zugunsten meiner Beobachtungen, dass Massenteilchen durch die Glaswandung durchtreten, was durch die Paraffinschicht verhindert wird.

Allerdings hilft die Berechnung der theoretischen Nachwirkung sehr wenig zur Erklärung der grossen Differenz, welche zwischen den beiden Experimenten mit und ohne paraffinierten Glaswandungen bemerkt wurde, weil bei der Reaktion die Temperatur nur um  $2-3^\circ$  erhöht wurde<sup>3)</sup>, während, um eine Gewichts Differenz von rund 0.2 mg oder

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. 16, 369 (1908).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 609 (1906).

<sup>3)</sup> Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. 19, 372 (1908).

bei dem Experiment mit halb so grossem Gefäss um 0.1 mg zu rechtfertigen, den Beobachtungen Landolts gemäss wenigstens um das Zehnfache hätte steigen müssen.

Noch weniger sind Versuch 4 und 5, mit O-förmigen Apparaten und der neuen Rueprechtschen Wage ausgeführt, zu vernachlässigen. Landolt hatte speziell diese Art von Gefässen mit Dewarschem Doppelmantel versehen, damit das äussere Volumen derselben ganz unberührt von der Reaktionswärme bleibe.

Infolgedessen war jede thermische Nachwirkung bei diesem Experiment ausgeschlossen. Da nun der mögliche Wägungsfehler dadurch noch viel geringer als höchstens 0.03 mg<sup>1)</sup> zu schätzen ist, so übersteigen die beobachteten Gewichtsabnahmen die Wägungsfehler bedeutend, und die durch diese Apparate erhaltenen Resultate dürfen nicht im Sinne der neusten Versuche Landolts korrigiert werden, d. h. der Versuche, welche Landolt bezüglich der infolge der eingetretenen Reaktionswärme stattgehabten Volumenänderungen des Gefässes angestellt hatte. Die obigen Bemerkungen über die Reaktionen mit den grössern, 800 ccm fassenden Gefässen sind im allgemeinen auch bei allen andern erwähnten, mit ähnlichen Gefässen ausgeführten ältern Versuchen gültig, welche nach Landolt unberücksichtigt bleiben können.

Was die andern, mit kleinern Gefässen und bei Benutzung der Rueprechtschen Wage ausgeführten Versuche betrifft, so zeigen sie fast alle, einige wenige ausgenommen<sup>2)</sup>, bei Anwendung der neuen, von Landolt gebrachten Korrektion, welche die beobachteten Gewichtsabnahmen bis zu 0.025 mg herabmindern, geringere Werte als die minimalen Wägungsfehler. Bei manchen wechseln selbst die Zahlen das Vorzeichen und werden positiv.

Endlich muss ich einiges über eine andere Fehlerquelle bemerken, über welche Landolt spricht, und die nur durch die Annahme der Verdampfung und des Durchgehens der reagierenden Substanzen im Dampfzustand durch die Gefässwandungen erklärlich ist.

In seiner ersten Versuchsreihe hat nämlich Landolt in vier Fällen<sup>3)</sup> vor dem Beginn der Reaktion abnorme Gewichtsab-, resp. -zunahmen konstatiert, welche sich bis auf 0.25 mg beliefen.

„Ferner,“ sagt Landolt weiter, „machte ich einmal die Beobachtung, dass bei einer mehrere Wochen hindurch fortgesetzten Wägungsreihe

<sup>1)</sup> Landolt schätzt denselben in seiner zweiten Abhandlung 0.609 mg [Zeitschr. f. physik. Chemie 55, 608 (1906)].

<sup>2)</sup> Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. 16, 382 (1908).

<sup>3)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 14 (1893).

die Gewichts-differenz zweier Apparate täglich um einige Hundertstel Milligramm zunahm; hier lässt sich vermuten, dass in dem Glase des einen Gefässes entweder ein kleiner Sprung oder ein von einer Blase herrührender Kanal vorhanden war, durch welchen Flüssigkeit verdunstete<sup>1)</sup>.“

Die Existenz solcher unsichtbarer Durchgänge im Glas ist zwar durchaus nicht unmöglich, es scheint mir aber nicht wahrscheinlich, dass durch dieselben eine Flüssigkeit, nämlich Wasser, verdunsten kann, weil die auf der äussern Fläche des Gefässes ruhende Wasserhaut eine weitere Verdunstung des Wassers ohne Temperaturerhöhung doch wohl verhindern würde.

Ausserdem ist, wie aus der angeführten Tabelle<sup>2)</sup> hervorgeht, dieser Fall gerade bei den Körpern in auffallender Weise bemerkt worden, bei welchen ich auch ein grösstes Verdampfen und Durchgehen durch das Glas beobachtete, nämlich beim Jod (zwei Versuche Landolts) und Jodsäure (ein Versuch Landolts). Mit Chloroform (vierter Versuch Landolts) habe ich nicht experimentiert, doch ist es selbstverständlich, dass es durch solche Durchgänge durchgehen könnte.

Diese Versuche verwarf Landolt natürlich, weil dieser Nachteil des Glases äusserst klar war. Wenn man nun einmal die Existenz solcher unsichtbaren Kanäle im Glas entdeckt, so ist natürlich auch anzunehmen, dass es solche unsichtbare Durchgänge in vielen, wenn nicht in allen Gläsern geben kann. Gewöhnlich sind dieselben sehr klein, und ihre Existenz kann gar nicht durch solche auffallende Gewichtsabnahme sichtbar werden, so dass diese Fehlerquelle als eine normal auftretende zu betrachten sei, und man Rücksicht darauf nehmen müsse.

Die Möglichkeit des Vorhandenseins solcher Durchgänge, durch welche manche von den Reaktionskörpern in Dampfform durchgehen können, halte ich gemäss meiner Versuche als erwiesen. Auch die Beobachtungen Landolts, besonders diese letzterwähnten Fälle, kommen mir bei dem Beweis dieser Tatsache zu Hilfe.

Dass diese Durchgänge ganz unsichtbar sind und manchmal im Glase in grösserm Masse vorkommen, geht ferner auch aus vielen meiner Beobachtungen hervor. Wahrscheinlich sind sie nichts anderes, als die Poren des Glases.

Der gleichen Ursache, der Verdampfung, muss man auch manche

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 14 (1893).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 12, 15 (1893).

positiv fallenden Gewichtsunterschiede zuschreiben, da die Substanzen so vielleicht vor der Reaktion leichter verdampfen und im Dampfzustand durch das Glas hindurchgehen können, als nach der Reaktion.

Ich führe beispielsweise die bei den Messungen der Reaktion mit Jod und Natriumsulfit im Jahre 1890 erhaltenen Ergebnisse an<sup>1)</sup>.

Es wurde nach der Reaktion im Gefäss im Durchschnitt eine Zunahme von 0.105 mg gefunden, während sich nach dem sogleich darauffolgenden Versuch im Gefäss B eine kleine Abnahme innerhalb der Fehlergrenzen zeigte.

Nach meinen Versuchen wurde die Erklärung folgende: Bei der ersten Messung wurde die Verdampfung im Gefäss B, in welchem der leicht durch das Glas durchgehende Joddampf war, grösser als im Gefäss A, welches nach der Reaktion kein freies Jod enthielt. Beim zweiten Fall befand sich in keinem Gefäss Joddampf, infolgedessen zeigte sich auch keine bemerkenswerte Zu- oder Abnahme des Gewichtes.

### Schlussresultate.

Aus meinen obigen Ausführungen geht hervor:

1. Dass viele Gase oder Dämpfe von festen Körpern selbst bei gewöhnlicher Temperatur in geringem Grade die Fähigkeit besitzen, durch das Glas durchzugehen.

2. Diese Fähigkeit steht nicht immer im Verhältnis zu der Verdampfbarkeit der Körper. So geht z. B. Jod leichter als Chlor oder Brom durch das Glas.

3. In einem zugeschmolzenen Gefäss wird der Durchgang durch Verminderung des äusseren Druckes sehr erleichtert.

4. Die Temperatur zeigt, wenigstens bei mässiger Erhöhung, keine merkliche Einwirkung.

5. Der Durchgang, resp. der Angriff der Silberblätter wird durch ein grosses Volumen des Gefässes erleichtert. Diese Beobachtung steht im Einklang mit meinen über die Verdampfbarkeit der festen Körper bei gewöhnlicher Temperatur gemachten Versuchen<sup>2)</sup>. Vielleicht kommt es daher, dass die Dämpfe einer nachträglichen Dissociation unterliegen und um so leichter das Glas durchdringen, je verdünnter sie sind. Für diese Verdünnung wirkt ein grösserer Raum günstig.

6. Es hängt natürlich sehr viel von der Beschaffenheit und der Dicke der Wandungen des Gefässes ab. Durch sehr dünnes Glas gehen diese Dämpfe äusserst leicht.

<sup>1)</sup> Sitzungsber. d. preuss. Akad. d. Wissensch. 16, 383 (1908).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 105 (1905).

7. Ob dieser Durchgang sozusagen mechanisch durch die Poren des Glases oder auf andere Weise geschieht, das bleibt unentschieden. Allerdings führt die Tatsache, dass die Kathodenstrahlen, welche eine äusserst kleine Masse besitzen, ganz ungehindert durch das Glas gehen, während die  $\alpha$ -Strahlen, welche eine bedeutend grössere Masse besitzen, sich eines sehr geringen Durchdringungsvermögens erfreuen, uns zu einer solchen Annahme. Es müssen dann die durch das Glas durchdringenden Partikelchen eine äusserst kleine Masse besitzen. In diesem Fall ist wieder anzunehmen, dass die entstehenden Dämpfe einer nachträglichen Dissociation unterliegen, wie ich für die Erklärung des eigenartigen Angreifens des Silbers durch Dämpfe, welche die festen Körper aussenden, zuerst angenommen habe<sup>1)</sup>.

Viele Erscheinungen und Tatsachen, die ich früher erwähnte<sup>2)</sup>, sprechen zugunsten einer solchen Annahme.

Dazu erwähne ich weiter das Vorgehen von Dalters<sup>3)</sup>, welcher die Existenz von Ionen in festem Zustand als sicher annimmt, die Arbeiten von Longinescu<sup>4)</sup>, welche in Einklang mit den Beobachtungen anderer Forscher, wie Guye, Lorenz usw., dafür sprechen, dass bei den flüssigen und selbst den festen Körpern einige wenige Moleküle eine partielle Dissociation erleiden. Der Durchgang des Heliums durch das Glas, welches aus solchen Aussendungen von kleinen Partikelchen entstehen kann, weiter der Durchgang durch Eisen, welcher, wie Ramsay als wahrscheinlich annimmt<sup>5)</sup>, im ionisierten Zustand das Metall durchdringt usw., stehen im Einklang mit dieser Annahme.

8. Was nun die Erklärung der bei den Landoltschen Versuchen beobachteten Gewichtsabnahmen durch die Annahme eines Durchgehens der Materie durch die Wände der Gefässe speziell betrifft, so sprechen dafür viele Beobachtungen.

Erstens das Zusammentreffen, dass gerade die Substanzen, bei denen die grössten Abnahmen bei den gemachten Versuchen beobachtet wurden ( $HJO_3$ ,  $AgNO_3$ ,  $FeSO_4$  usw.) ein grösseres Durchgangsvermögen durch das Glas gezeigt haben. Zweitens die Beobachtung, dass bei den voluminösen Gefässen ein leichterer Durchgang, sowie eine relativ grössere Abnahme bemerkt wurde, drittens die von Landolt gemachte Beobachtung, dass die im Innern mit Paraffin belegten Gefässe keine

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 107 (1905).

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. physik. Chemie 52, 107—109 (1905).

<sup>3)</sup> Z. f. Elektroch. 14, 552 (1908).

<sup>4)</sup> Journ. Chim. Phys. (6) 7, 560 (1908).

<sup>5)</sup> Moderne Chemie II, 193 (deutsch von Max Huth).

merkliche Gewichtsabnahme zeigten, während die unter ähnlichen Verhältnissen gemachten Versuche mit nicht paraffinierten Gefässen eine solche zeigten.

Auf diese Weise sind alle Gewichtsabnahmen, welche grösser als 0.04—0.05 g waren, bei den Landoltschen Versuchen durch den Durchgang von Dämpfen in äusserst verdünntem Zustand (vielleicht Ionenzustand) zu erklären. Die wegen der thermischen Nachwirkung stattgefundene Volumenänderung, resp. Gewichtsverminderung, durch welche Landolt die bemerkten Gewichtsabnahmen erklärt, kann nur zur Erklärung für diejenigen Abnahmen genügen, welche bei unter bedeutender Wärmeentwicklung stattfindenden Reaktionen beobachtet wurden.

Athen, Chemisches Universitätslaboratorium.

---