

ganz richtig wiedergegeben ist), um endlich an der der Thür gegenüberliegenden Seite auszutreten.

Die Temperatur im Inneren des Kastens ist ausserordentlich gleichmässig, wozu auch die gute Wärmeleitung des Aluminiums das Ihrige beiträgt. Mit zwei Paar Brennröhren, deren eines je 6, das andere je 22 Flämmchen giebt, kann man Temperaturen zwischen etwa  $70^{\circ}$  und  $330^{\circ}$  C. erzeugen und beliebig lange constant erhalten. Die Röhrenpaare lassen sich leicht gegen einander auswechseln. Das mit je 6 Löchern giebt in seiner tiefsten Stellung etwa  $70 - 80^{\circ}$ , in der höchsten ungefähr  $170^{\circ}$ ; das mit 22 Löchern in der tiefsten Stelle und mit verkleinerten Flammen  $160^{\circ}$ , in der höchsten  $300 - 330^{\circ}$ . Natürlich muss der Gasdruck durch einen Regulator constant erhalten werden.

Der Apparat ist vom Mechaniker Edmund Bühler hier zu beziehen.

Tübingen, 11. October 1894.

### 510. Lothar Meyer und Karl Seubert: Ueber das Verhältniss der Atomgewichte des Wasserstoffs und des Sauerstoffs.

(Eingegangen am 13. October.)

Vor etwa einem halben Jahre hat Hr. Julius Thomsen Versuche mitgetheilt<sup>1)</sup>, durch welche er das Verhältniss der Aequivalentgewichte von Ammoniak und Chlorwasserstoff bestimmte. Er fand für dasselbe im Mittel den Werth:

$$\text{NH}_3 : \text{HCl} = r = 0.467433,$$

d. i. eine um etwa 0.056 pCt. kleinere Zahl, als die sich aus den Atomgewichtsbestimmungen von Stas ableitende. Denn es ist nach diesen:

$$\text{NH}_3 : \text{HCl} = 17.01 : 36.37 = 0.467693^2).$$

Bei der sehr guten Uebereinstimmung der verschiedenen von Thomsen ausgeführten Versuche darf aus ihnen, vorausgesetzt dass sie keinen constanten, allen gemeinsamen Fehler enthalten, wohl gefolgert werden, dass bisher entweder das Aequivalentgewicht des Ammoniaks ein wenig zu gross, oder das der Salzsäure zu klein angenommen wurde, während freilich die Ergebnisse der vorliegenden Atomgewichtsbestimmungen eher das Umgekehrte

<sup>1)</sup> Zeitschr. f. physikal. Chem. 13, 398.

<sup>2)</sup> wenn  $\text{H} = 1$  und  $\text{O} = 15.96$ ; für  $\text{H} = 1$  und  $\text{O} = 16$  erhält man 0.467479.

vermuthen liessen. So hat z. B. Stas durch Vergleichung von Chlorammonium und Silber die Verhältnisszahl

$$\text{NH}_4 : \text{HCl} = 17.03 : 36.37 = 0.4682$$

gefunden, die um 0.2 pCt. grösser ist, als die aus Thomsen's Versuchen abgeleitete.

Es hat nun aber Hr. Thomsen aus seinen Versuchen eine weitergehende Folgerung gezogen, indem er sie zur Berechnung des Verhältnisses der Atomgewichte von Sauerstoff und Wasserstoff verwertete und zu dem Schlusse gelangte, dass

$$\text{H} : \text{O} = 0.99946 : 16,$$

also innerhalb der Grenzen der unvermeidlichen Fehler gleich 1 : 16 sei.

Es muss dieses Ergebniss gerade gegenwärtig überraschen, wo zahlreiche neuere Bestimmungen fast durchweg für dieses Verhältniss Werthe ergeben haben, die zwischen 15.88 und 15.96 liegen und daher deutlich gegen die vielfach verfochtene Ansicht sprechen, dass die der Prout'schen Regel genügende Zahl 16.00 das wirkliche Verhältniss der beiden Atomgewichte genau wiedergebe.

Eine nähere Prüfung lässt nun principielle Bedenken gegen die von Hrn. Thomsen aus seinen Berechnungen gezogenen Folgerungen aufsteigen.

Um das Atomgewichtsverhältnis O : H bis auf eine Einheit der zweiten Decimale (d. i. der vierten Ziffer) festzustellen, wie dies wünschenswerth erscheint, sind Beobachtungen erforderlich, deren Fehler sich nicht bis in diese Stelle erstrecken, also kleiner sind als

$$0.01 : 15.96 = 0.06 : 100;$$

mit anderen Worten: der mögliche Fehler darf ein halbes Tausendstel des zu bestimmenden Werthes nicht überschreiten. Dieser Forderung genügen aber die Thomsen'schen Bestimmungen nicht, und zwar aus Gründen rechnerischer Art.

Die von ihm gewählte Methode ist eine indirecte und leidet wie alle solche an dem Uebelstande, dass alle experimentellen Fehler im Resultate mit verstärktem Gewichte erscheinen. Im vorliegenden Falle liegt nun die Unsicherheit, das ermittelte Verhältniss r als fehlerfrei angenommen, in den bei der Ausrechnung benutzten Zahlenwerthen der Atomgewichte von Chlor und Stickstoff, wie dies Hr. Thomsen (a. a. O. S. 404—406) ja selbst erörtert. Aber er scheint uns den möglichen Einfluss dieser Fehlerquelle, angesichts der grossen principiellen Bedeutung der zu entscheidenden Frage, doch zu gering anzuschlagen.

Hr. Thomsen berechnet das Atomgewicht des Wasserstoffes aus der Gleichung:

$$\text{H} = \frac{r \text{Cl} - \text{N}}{3 - r},$$

indem er in dieselbe den von ihm ermittelten Werth von  $r$  und die auf  $O = 16.00$  bezogenen Atomgewichte des Chlors und des Stickstoffs einsetzt. Er erhält so, unter Annahme der Atomgewichte  $Cl = 35.457$  und  $N = 14.041$ , für  $H$  eine Zahl, welche der Einheit sehr nahe kommt:

$$H = \frac{0.467433 \cdot 35.457 - 14.041}{3 - 0.467433} = \frac{16.575 - 14.041}{2.532567} = \frac{2.534}{2.532567} = 1.0005.$$

Es sind aber die Zahlenwerthe der Atomgewichte  $Cl$  und  $N$  schon in der vierten Ziffer (der zweiten Decimale) unsicher, folglich ist auch im Zähler des Bruches, d. i. in der Differenz  $r Cl - N$ , die zweite Decimale, also schon die dritte Ziffer unsicher. Ein Fehler von einer Einheit in dieser Ziffer macht aber hier, bei der Kleinheit der Differenz schon ein halbes Procent des Werthes aus, während zur bejahenden Entscheidung der Streitfrage, ob das Atomgewichtsverhältniss von Sauerstoff und Wasserstoff eine ganze Zahl sei, mindestens eine bis auf ein halbes Tausendstel reichende Genauigkeit verlangt werden muss.

Zur Verdeutlichung des Gesagten diene nachstehendes Beispiel, in welchem, was innerhalb der Fehlergrenzen der Beobachtungen geschehen kann, die benutzten Atomgewichtszahlen um nur je eine halbe Einheit der unsicheren zweiten Decimale, also um  $0.005$ , grösser oder kleiner angenommen sind.

Man erhält dann, wenn  $Cl = 35.457 \pm 0.005$  und  $N = 14.041 \pm 0.005$ :

$$H = \frac{r \cdot 35.452 - 14.046}{2 \cdot 532567} = \frac{16.5718 - 14.046}{2.532567} = \frac{2.5258}{2.532567} = 0.9972$$

oder

$$H = \frac{r \cdot 35.462 - 14.036}{2.532567} = \frac{16.5761 - 14.036}{2.532567} = \frac{2.5401}{2.532567} = 1.0029.$$

Für  $H = 1$  giebt erstere Annahme  $O = 16.044$  und die zweite  $O = 15.954$ .

Diese Zahlen weichen von einander um  $0.6$  pCt. ihres Werthes ab, womit wohl erwiesen ist, dass aus den besprochenen, an sich sehr dankenswerthen Versuchen das Verhältniss der Atomgewichte  $O : H$  nicht mit dem Grade der Sicherheit abgeleitet werden kann, dass ihnen gleiches Gewicht wie den unmittelbaren Bestimmungen dieses Werthes zukäme.

Die Schwierigkeiten einer sicheren experimentellen Entscheidung dieser Frage sind freilich sehr gross, da zur Erzielung einer die vierte Ziffer einschliessenden Genauigkeit  $10-20$  g oder  $110-220$  L Wasserstoff gewogen werden müssten. Stas trug sich, wie er dem Einen von uns einmal mittheilte, mit dem Plane, ein ganzes Liter Wasser elektrolytisch zu zersetzen und den Wasserstoff an einer sehr grossen Platinkathode abzuschneiden. Er ist zur Ausführung dieser

Riesenarbeit nicht mehr gekommen; vielleicht ermöglichen die heute in grossen Städten so leicht zu habenden mächtigen elektrischen Kräfte anderen Forschern die Ausführung derselben. Auch die von Keiser benutzte Palladiummethode kann bei einer Ausführung in grossem Massstabe, wie sie ihr Urheber jetzt plant, die von uns nicht am wenigsten ersehnte Entscheidung dieser theoretisch so wichtigen und interessanten Streitfrage bringen.

Wir dürfen die Hoffnung hegen, dass der von uns stets mit Entschiedenheit vertretene Standpunkt, dass die einzige logisch zulässige Einheit der Atomgewichte das des Wasserstoffs sein muss, auch bei unseren Fachgenossen sich mehr und mehr wieder Bahn bricht <sup>1)</sup>).

### 511. Otto Fischer: Zur Kenntniss der Orthodiamine. III.

[Mittheilung aus dem chem. Laboratorium der Universität Erlangen.]

(Eingegangen am 15. October.)

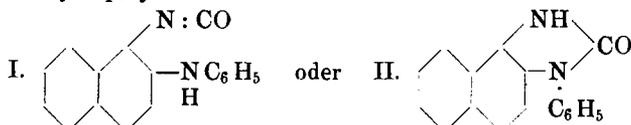
Die hier mitgetheilten Versuche bilden einige Ergänzungen zu den früheren Abhandlungen <sup>2)</sup>).

#### 10. Ueber $\beta$ -Phenyl- $\sigma$ -naphtylendiamin

(bearbeitet von A. Stoye).

Bei Fortsetzung der von Fr. Schuckmann (diese Berichte 25, 2828) sowie von E. Franck (diese Berichte 26, 188) angestellten Untersuchung wurden noch einige Beobachtungen gemacht, welche die aus Aldehyden, Säuren, Phosgen u. s. w. entstehenden ringförmigen Körper dieses Diamins betreffen.

$\beta$ -Phenylnaphtylenharnstoff. 2 Mol. Diamin wurden in absolutem Alkohol gelöst und mit 1 Mol. Phosgen in Benzollösung versetzt. Es scheidet sich alsbald ein Krystallbrei ab, welcher neben dem salzsauren Diamin den Harnstoff enthält. Letzterer wurde durch Aether vom salzsauren Salz getrennt und aus Alkohol krystallisirt. Der  $\beta$ -Phenylnaphtylenharnstoff



<sup>1)</sup> So hat neuerdings zu unserer Genugthuung Fr. W. Clarke (Amer. Chem. Journ. 16, 3) die Zahl 16.0 für O als eine vorläufige, willkürliche bezeichnet, von der man in nicht zu ferner Zeit wohl auf die philosophisch begründete  $H = 1$  übergehen könne.

<sup>2)</sup> Diese Berichte 26, 187, 338; 23, 3798.