

Auch der Beweis von Hennichs kann durch einfache Modellversuche widerlegt werden. Glüht man stickstoff-haltige Kohlen mit Eisen⁵⁾, so werden sie katalytisch wirksam, in gewissen Zeitgrenzen um so stärker, je länger man glüht. So kann man sich, je nach der Glühdauer, Kohlen verschaffen, die bei gleichem Eisen-Gehalt verschieden stark wirken. Läßt man andererseits, bei gleicher Glühdauer, den Eisen-Gehalt der Kohlen wachsen, so kommt man bei einem sehr niedrigen Eisen-Gehalt zu einem Maximum der katalytischen Wirksamkeit. Größere Eisen-Zusätze verderben den Katalysator, den man wieder aktivieren kann, indem man Eisen extrahiert. Dann sinkt der Eisen-Gehalt, während die Wirksamkeit steigt — der Fall der Hennichsschen Katalase-Versuche. Hennichs übersah, daß die Eigenschaften der Elemente je nach der Art ihrer Bindung verschieden sind, und daß man, wie man nicht Kohlenstoff = Kohlenstoff, so auch nicht Eisen = Eisen setzen darf.

Gegen die Schwermetall-Theorie führt Hennichs ferner an, daß Katalase-Präparate verschiedenen Eisen-Gehalts durch gleiche Konzentrationen an Blausäure inaktiviert werden. Dazu ist zu sagen, daß man dieselbe Erscheinung bei der Inaktivierung der eisen-haltigen Kohlen beobachtet, die trotz verschiedenen Eisen-Gehalts durch gleiche Konzentrationen an Blausäure inaktiviert werden. Kohlen von verschiedenem Eisen-Gehalt binden sogar im allgemeinen fast die gleichen Blausäure-Mengen, was daher rührt, daß immer nur ein kleiner Teil des an die Kohle gebundenen Eisens katalytisch wirksam ist und nur ein kleiner Teil des an die Kohle gebundenen Eisens mit Blausäure reagiert. Wie andere Reaktionen des Eisens, so ist auch die Reaktion des Eisens mit Blausäure von der Bindung des Eisens abhängig. Das Eisen des Methämoglobins reagiert mit Blausäure, das Eisen des Hämins nicht.

120. E. Moles: Über die Genauigkeitsgrenze bei den physiko-chemischen Atomgewichts-Bestimmungen.

[Aus d. Laboratorio de Investigaciones físicas, Madrid.]

(Eingegangen am 11. Februar 1926.)

In dem VI. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission¹⁾ hat der Referent des ersten Teiles, der die nach physiko-chemischen Verfahren ausgeführten Atomgewichts-Bestimmungen behandelt, eine Reihe zum Teil äußerst scharfe kritische Bemerkungen über einige neue, größtenteils im hiesigen Laboratorium ausgeführte Arbeiten gemacht. Ich halte diese Äußerungen für unbegründet und irreführend für den großen Leserkreis aus Gründen, die im Folgenden dargelegt werden sollen.

Zunächst sei das Liter-Gewicht und der Wert von $1 + \lambda$ für Sauerstoff besprochen. Die neuen ausgezeichneten Messungen des Liter-Gewichtes von Baxter und Starkweather²⁾ erwecken die Begeisterung des Referenten der Deutschen At.-Gew.-Kommission, die er mit folgenden Worten ausspricht: „Dieser Wert (1.42901) kommt dem ‚alten‘ von 1.42905 wieder viel näher als der von Moles. Die Verfasser berechneten aus ihm mit einem

⁵⁾ Bio. Z. **145**, 461 [1924].

¹⁾ B. **59**, A, S. II—XI [1926].

²⁾ Proc. Nat. Acad. Washington **10**, 476 [1924].

$1 + \lambda$ von 1.00097 das normale Mol-Volum zu 22.41 l ohne weitere Diskussion.

Es ist zweifellos, daß diese Messungen ausgezeichnet sind, und wenn man im Original die einzelnen Zahlen betrachtet, aus denen hervorgeht, wie mit dem Fortschreiten der Untersuchung die zufälligen Fehler sich allmählich bis zu ungeheuer kleinen Beträgen verkleinern — an systematische ist bei dem heutigen Grade der Durchforschung des Gebietes kaum noch zu denken —, so möchte man glauben, daß mit ihnen das letzte Wort gesprochen ist, bis wir einmal später irgendwie prinzipiell zu ganz neuen Genauigkeitsgraden gelangen werden.“

Ich habe überzeugend bewiesen³⁾, daß dem „alten“ Wert von 1.42905 keine Daseinsberechtigung mehr zukommt, und daß der wahrscheinlichste Wert für das Liter-Gewicht sich als Mittel aus 213 gut übereinstimmenden Messungen elf verschiedener Autoren, nach vier verschiedenen Methoden und mit Gas aus vier verschiedenen Quellen ausgeführt, zu

$$L = 1.42892 \pm 0.00003$$

ergibt. Der neue Wert von Baxter und Starkweather weicht vom obigen nur um 0.6×10^{-4} ab, was als eine wertvolle Bestätigung jenes Wertes zu betrachten ist. Wird er in die Mittelbildung mit einbezogen, so ergibt sich $L = 1.42893$, praktisch mit dem obigen identisch. Leider ist die Mitteilung von Baxter und Starkweather viel zu knapp, als daß man in alle Einzelheiten der Arbeitsmethode eindringen könnte. Es fehlt jede genauere Angabe über Volum der Kolben, Druck und Gewicht des Gases bei den einzelnen Versuchen usw.; angegeben werden nur die Endresultate, so daß es unmöglich wäre, eine Neuberechnung durchzuführen, wenn eine solche in Zukunft aus irgendwelchen Gründen notwendig werden sollte. Beim sorgfältigen Lesen der Original-Mitteilung ergeben sich aber folgende Bemerkungen:

Druckablesung: Im Original wird angegeben, daß die wahrscheinliche Genauigkeit 0.01 mm, d. h. $\frac{1}{76000}$ erreicht. Das ist aber nur die relative Genauigkeit; um die gleiche Grenze beim absoluten Wert (auf welchen es bei der Berechnung ankommt) zu erreichen, sollte man a) die Dichte des verwendeten Quecksilbers bis 0.0001 definiert haben, was von den Autoren nicht geschah (Moles und Gonzalez fanden $d_0 = 13.5956$, Guye und Batuecas 13.5955, der wahrscheinlichste Wert ist $d_0 = 13.5955$, Mittel aus den Resultaten von Marek und Scheel und Thiesen), b) den Beweis erbringen, daß beim Sauerstoff die Wirkung auf den unteren Quecksilber-Meniscus zu vernachlässigen ist (die Erfahrungen mehrerer Autoren sprechen dagegen)⁴⁾, c) zeigen, daß es möglich ist, mit dem McLeod-Manometer Drucke bis 0.01 mm beim Sauerstoff genau abzulesen, welche Genauigkeit gewöhnlich nicht erreicht wird⁵⁾.

Gaswägung: Nach der Methodik von Baxter und Starkweather werden die Ballons bis unter 0.005 mm evakuiert, erst mit einem feuchten,

³⁾ Journ. Chim. phys. **19**, 100 [1921]; B. **56**, A, S. VII [1923].

⁴⁾ siehe Palacios und Lasala, An. Soc. Esp. Fis. Quim. **20**, 505 [1922]; Batuecas, ebenda **21**, 259 [1923].

⁵⁾ siehe besonders Gaede, Ann. d. Phys. **41**, 289 [1913]; auch Dunoyer, La Technique du Vide, S. 75, Paris 1924; Travers-Estreicher, Unterss. v. Gasen, S. 164 [1905].

dann mit einem trocknen Leinentuch abgewischt und gewogen. Nach der Wägung werden die leeren Ballons ins Eisbad gebracht, langsam mit Sauerstoff gefüllt und nach mehreren Stunden der Druck abgelesen, die Glashähne sofort geschlossen und gewogen. Nach der Wägung wird wieder evakuiert (ohne Eisbad) und gewogen. Das Gewicht des Gases wird aus dem Mittelwert der Wägungen der entleerten Kolben vor und nach der Einföllung entnommen.

Baxter und Starkweather haben drei Kolben von etwa dem gleichen Inhalt (1 Liter) gebraucht. Der Vorteil, den der Gebrauch mehrerer Kolben verschiedenen Inhalts, somit verschiedener innerer und äußerer Oberfläche, mit sich bringt (etwaige durch Bildung der Gashaut sowie durch Auflösung des Glases im Kältebad bedingte Fehler zu kompensieren), bleibt vollständig aus, und die Methode kommt praktisch auf den Gebrauch eines einzigen Kolbens hinaus.

Beim Evakuieren der Kolben nicht im Eisbad, sondern bei Zimmertemperatur bis unter 0.005 mm wird die innere Gashaut sicher ganz zerstört. Das läßt sich leicht beweisen an Hand folgender Resultate Scheuers⁶⁾. Einerseits wird das Liter-Gewicht nach der gewöhnlichen Ballonmethode bestimmt, nur wird die Entleerung im Eisbad und bei Drucken zwischen 0.005 und 21 mm vorgenommen. Andererseits werden nach der Wägung die als Volumeter gebrauchten Kolben mit einem mit Cocosnußkohle geföllten und in flüssige Luft getauchten Gasverflüssiger verbunden, wobei das Gas zurückkondensiert wird, und die Dichte wieder bestimmt.

Gas	Sdp. (°)	Liter-Gewicht.		
		Ballon	Volumeter	$\Delta \times 10^{-4}$
O ₂	— 183	1.42909	1.42912	+ 0.2
NO	153	1.34007	1.34017	+ 0.75
ClH	— 85	1.63914	1.63923	+ 0.6
NH ₃	— 33.5	0.77088	0.770995	+ 1.5
SO ₂	— 10	2.92682	2.92755	+ 2.5

Das Liter-Gewicht ist somit bei der Volumeter-Methode immer höher, d. h. beim Evakuieren bei Zimmertemperatur und mit Kohle in flüssiger Luft wird die Gashaut zerstört, was die Gewichtszunahme bedingt⁷⁾. Diese Zunahme ist natürlich der Kondensierbarkeit des Gases proportional. Nun ist das systematische Evakuieren bis unter 0.005 mm mit dem Evakuieren mit Kohle in flüssiger Luft vergleichbar, so daß in diesem Falle das Liter-Gewicht auch systematisch etwas zu hoch ausfallen wird.

Es ist schon lange bekannt, daß die Kolben im Eisbad einen kleinen Gewichtsverlust durch die Löslichkeit des Glases erleiden. Dieser Verlust ist wahrscheinlich größer, wenn anstatt des fein zerstoßenen Eises ein aus Wasser und Eis bestehendes, ständig geröhrtcs Bad verwendet wird, wie es von Baxter und Starkweather geschah. Diese Forscher haben das Gasgewicht aus dem mittleren Gewicht des leeren Kolbens vor und nach der Föllung mit Gas bestimmt. Da aber die Föllung im Eisbad vorgenommen wird und das Evakuieren nicht, und da die Gegengewichte nicht in gleicher

⁶⁾ O. Scheuer, Sitzber. Wiener Akad. **123**, IIa, 373 [1914].

⁷⁾ siehe E. Moles, Ph. Ch. **115**, 76 [1925].

Manometern eine Genauigkeit von 0.01 mm; das dürfte auch für die Messungen bei $\frac{1}{3}$ Atm. ausreichen.“

Zunächst ist der alte Wert 1.00097 niemals von Leduc gefunden. Leduc und Sacerdote fanden $1 + \lambda = 1.00076$, also einen beträchtlich niedrigeren Wert; der alte Wert stammt von Jaquerod und Scheuer¹¹⁾ und wurde in Genf bestimmt. Folgende Bemerkung der Verfasser selbst soll hier wiedergegeben werden (S. 669): „Drei Einfüllungen und acht vollständige Messungen. Die Resultate stimmen aber in diesem Fall nicht so gut überein wie bei den zwei ersten Gasen. Das kommt wahrscheinlich davon, daß in Berührung mit Sauerstoff — mindestens mit dem nach unseren Angaben dargestellten Gas — der Quecksilber-Meniscus im schädlichen Raum abgeplattet wird, als ob eine leichte Oxydation stattfände. Das bringt mit sich eine Korrektur im Volum des schädlichen Raumes, der immer etwas unsicher ist, da es sehr schwer ist, die genaue Höhe des Meniscus abzumessen. Übrigens bringt diese Änderung der Krümmung noch eine Änderung in der Capillarniedrigung sicher mit sich, was die Unsicherheit noch größer macht.“

Der Sauerstoff wurde von Jaquerod und Scheuer einfach durch Zersetzung reinen käuflichen Permanganats in der Hitze dargestellt. Das Gas wurde im Vakuum nur über P_2O_5 geleitet. Ich habe seinerzeit bewiesen¹²⁾, daß der in dieser Weise dargestellte Sauerstoff mit CO_2 und Ozon verunreinigt war, was die von Jaquerod und Scheuer beobachtete Anomalie erklärt. (Als Liter-Gewicht fanden Jaquerod und Pintza 1.42917.) Die aus den drei Messungsreihen abgeleiteten Werte waren 1.001086, 1.00082, 1.00100. Dagegen ist der Wert von Guye und Batuecas das Mittel aus 23 verschiedenen Messungen, mit Gas aus drei verschiedenen Darstellungsmethoden ausgeführt, das chemisch gut gereinigt war und dann noch verflüssigt und fraktioniert wurde. Der mittlere Fehler im Mittelwert von Guye und Batuecas war 0.2×10^{-4} , bei dem Mittelwert von Jaquerod und Scheuer dagegen 0.85×10^{-4} . Welcher der beiden Werte den Vorzug verdient, kann auch jeder Laie entscheiden.

Wir wollen die Zusammenstellung sämtlicher Werte von $1 + \lambda$ wiedergeben¹³⁾:

	$1 + \lambda$
Leduc und Sacerdote (1898)	1.00076
Daniel Berthelot (1907)	1.00085
Lord Rayleigh (1905)	1.00094
Jaquerod und Scheuer (1908)	1.00097
K. Onnes (1912)	1.00095 ¹⁴⁾
Gray und Burt (1909)	1.00096
Guye und Batuecas (1912)	1.00085
Mittel: 1.00089,	

also rund 1.00090. Guye und Batuecas schlagen als wahrscheinlichsten Wert diese abgerundete Zahl 1.0009 vor. van Laar errechnet aus a_k und b_k den Wert 1.00091 in guter Übereinstimmung damit. Angesichts der anscheinend vortrefflichen Übereinstimmung zwischen den Werten von

¹¹⁾ Mémoires Soc. Phys. et d'Hist. nat. Genève **35**, 661 [1908].

¹²⁾ a. a. O. ¹³⁾ siehe Guye und Batuecas, a. a. O.

¹⁴⁾ unveröffentlicht; siehe van Laar: Die Zustandsgleichung, S. 36 [1924].

Rayleigh, Jaquerod und Scheuer, Gray und Burt und K. Onnes könnte man dem resultierenden Mittelwert 1.00095 den Vorzug geben. Diese Übereinstimmung ist aber nur zufällig. Wir haben schon oben den Fehler bei dem Wert von Jaquerod und Scheuer hervorgehoben. Andere Fehlerquellen sind auch in übrigen Arbeiten zu finden. Aber abgesehen davon, daß wir den $1 + \lambda$ -Wert zur Berechnung des normalen Molarvolums benutzen müssen, wird man der Wahrheit viel näher kommen, wenn in allen Fällen, wo die Werte vom Liter-Gewicht und von $1 + \lambda$ von demselben Autor vorliegen, die reduzierten Liter-Gewichte und die entsprechenden Werte für das normale Molarvolum einzeln berechnet werden. So ergibt sich folgende Zusammenstellung:

Liter-Gewicht		$1 + \lambda$ R = $\frac{32(1 + \lambda)_0}{L}$	
1. Leduc	1.42880	Leduc und Sacerdote ...	1.00076 22.4135
2. Rayleigh	1.42894	Rayleigh	1.00094 22.4151
3. Gray	1.42891	Gray und Burt	1.00096 22.4162
4. Jaquerod und Pintza ..	1.42917	Jaquerod und Scheuer	1.00097 22.4123
5. Moles und Batuecas ...	1.42890	Guye und Batuecas ...	1.00085 22.4139
6. Mittel	1.42892	Mittel	1.00090 22.4146
		Allgemeines Mittel (1): 22.4143	

Baxter und Starkweather berechneten aus dem gefundenen Liter-Gewicht mit der fehlerhaften Zahl 1.00097 den Wert 22.415 (nicht 22.41, wie irrtümlicherweise von dem Referenten der Deutschen At.-Gew.-Kommission angegeben wird). Die größte Abweichung zeigen unter den obigen Werten der von Gray und Burt¹⁵⁾ und, wie zu erwarten, der von Jaquerod und Scheuer, dem im VI. Bericht der Deutschen At.-Gew.-Kommission der Vorzug gegeben wird. Der allgemeine Mittelwert beim Weglassen dieser zwei Resultate stimmt mit obigem vollständig (22.4143) überein. Guye und Batuecas haben den gleichen Wert 22.414 abgeleitet. Angesichts der wahrscheinlichen Fehlerkompensierung in den nach dieser logischen Weise berechneten Werten scheint die Heranziehung sämtlicher Werte völlig berechtigt. Der mittlere Fehler in diesem Mittelwert ist 0.2×10^{-4} , oder 0.1×10^{-4} , wenn die Zahlen 3 und 4 nicht mit berücksichtigt werden, d. h. von gleicher Größenordnung wie im Liter-Gewicht. Somit ist die in meiner Arbeit über die fundamentalen Atomgewichte beanspruchte Übereinstimmung¹⁶⁾ völlig berechtigt.

Ich möchte aber nochmals daran erinnern, daß die gepriesene Genauigkeit von 0.01 mm in den Druckmessungen von Baxter und Starkweather nur relativ ist, wie oben angedeutet. Der absolute Wert ist möglicherweise um mehrere 0.01 mm systematisch unsicher.

Wegen der Verfeinerung und Vervollkommnung bei der Messung von $1 + \lambda$ möchte ich den Referenten der Deutschen At.-Gew.-Kommission auf die letzte Mitteilung von Burt und Howarth¹⁷⁾ verweisen. Burt,

¹⁵⁾ Die Abweichung in diesem Wert läßt sich auch damit erklären, daß der Sauerstoff, aus KMnO_4 erhalten, bei der Bestimmung des Liter-Gewichts (Gray) nur über Natronkalk und P_2O_5 gereinigt wurde; der Sauerstoff konnte also ozon-haltig sein. Dagegen haben Gray und Burt den Sauerstoff gleichen Ursprungs zunächst chemisch gereinigt, danach aber verflüssigt und fraktioniert.

¹⁶⁾ Ph. Ch. **115**, 61, **117**, 157 [1925]. ¹⁷⁾ Trans. Farad. Soc. **20**, 546 [April 1925].

der als der beste Spezialist in diesem Gebiet gelten kann, hat eine Vorrichtung erdacht, bei welcher nicht nur der Gasbehälter, sondern auch das Barometer nebst Rohrleitungen und dem schädlichen Raum auf 0° während der ganzen Messung gehalten werden. Die Einstellung der Menisken wird auf im Rohr eingeschmolzene Glasspitzen gemacht, so daß der Druck viel genauer als bei Einstellung auf die Skala gemacht wird. Somit ist die Temperaturkorrektion weder am Volum noch am Druck zu machen. Da das Volum durch Auswägen des Quecksilbers bestimmt wird, so reicht die Genauigkeit vollständig aus. Sämtliche Apparaturteile wurden genau studiert sowie etwaige Fehler durch Adsorption usw. Ich werde noch später auf diese mustergültige Arbeit zurückkommen.

Gültigkeit der Grenzdichte-Methode bei leicht kondensierbaren Gasen: Die Frage nach der Anwendbarkeit der Grenzdichte-Methode von D. Berthelot bei der Berechnung der Molargewichte leicht kondensierbarer Gase ist mehrfach aufgeworfen worden, insbesondere von Guey und von Wourtzell und neuerlich von Batuecas.

Im Grunde genommen handelt es sich dabei um die richtige Herleitung von $\tau + \lambda = (pv)_0 / (pv)_1$ und damit der Berechnung von $L_0 = \frac{L}{\tau + \lambda}$ (Grenzwert des Liter-Gewichtes). Wie schon angedeutet, ist das Molargewicht $M = R \cdot L_0$.

Bei den leicht kondensierbaren Gasen zeigt in einigen Fällen die pv-Isotherme besonders bei niederen Drucken eine leichte Krümmung, die die Extrapolation nach $(pv)_0$ für $p = 0$ etwas unsicher macht. Eine theoretische Deutung dieser Krümmung steht bis jetzt noch aus. Die genaue Bestimmung der Molargewichte bei leicht kondensierbaren Gasen hat aber eine große Bedeutung für die Kenntnis der Atomgewichte besonders solcher Elemente, die nur auf rein chemischem Wege bestimmt werden. Es hat sich praktisch Folgendes ergeben: Wird die Abweichung $\tau + \lambda$ aus den Messungen bei mehreren Druck-Intervallen, aber mit verschiedenen Gasmassen (wie das in den Apparaten mit nur zwei oder drei Glasbehältern vorkommt) erhalten, so ergibt sie sich fast streng als lineare Funktion von p . Nehmen wir als Beispiel SO_2 , dessen Siedepunkt bei -10° liegt. Aus den sehr genauen Messungen von Jaquerod und Scheuer¹⁸⁾ rechnete Wourtzell¹⁹⁾ folgende Werte:

Druck-Intervall: 810—414 mm.

$\tau + \lambda = 1.02416, 1.02414, 1.02394, 1.02401, 1.02388,$
im Mittel also: 1.02403.

Druck-Intervall: 400—200 mm.

$\tau + \lambda = 1.02407, 1.02395,$
im Mittel also: 1.02401.

Die Messungen von D. Berthelot²⁰⁾ am gleichen Gase ergaben

im Druck-Intervall: 1600—800 mm	$\tau + \lambda = 1.02429,$
„ „ 800—400 „	$\tau + \lambda = 1.02405,$
„ „ 400—200 „	$\tau + \lambda = 1.02425.$

¹⁸⁾ Mém. Genève **35**, 673 [1908]. ¹⁹⁾ Journ. Chim. phys. **18**, 142 [1920].

²⁰⁾ C. r. **145**, [1907].

Eine weitere Kontrolle liegt in den Messungen des Liter-Gewichtes von SO_2 bei verschiedenen Drucken (760, 518 und 311 mm) von Baume²¹⁾. Aus diesen Messungen ergibt sich $1 + \lambda = 1.02381$. Die Genauigkeit ist wegen der beschränkten Anzahl der Messungen bei den Werten von Berthelot und Baume viel geringer als bei Jaquero \ddot{u} und Scheuer, aber im Mittel ist das gefundene $1 + \lambda$ identisch, d. h. gleich 1.0240. Mit diesem Wert und dem genau bekannten Liter-Gewicht leitet man das Molargewicht

$$M = \frac{2.92672 \times 22.4143}{1.0240} = 64.063$$

ab und daraus $S = 32.063$, in bester Übereinstimmung mit dem nach rein chemischen Methoden abgeleiteten Atomgewicht.

Um noch ein Beispiel eines leicht kondensierbaren Gases zu bringen. das auch gleichzeitig sehr löslich ist, wählen wir Ammoniak. Aus den Messungen von Jaquero \ddot{u} und Scheuer leitet man ab:

im Druck-Intervall:	800—400 mm	$1 + \lambda = 1.01536$,
„	400—200 mm	$1 + \lambda = 1.01535$,

also wieder streng linear. Maverick fand neulich 1.01543 in guter Übereinstimmung mit dem obigen Wert.

Bei folgenden leicht kondensierbaren Gasen ist auch die Abhängigkeit der Abweichung (oder von pv) als $f(p)$ linear:

	$1 + \lambda$	
H_2Se	1.0105	Bruylants und Mitarbeiter
HBr	1.00932	Moles und Guye
CH_3F	1.0180	Moles und Batuecas
C_2H_2	1.0089	Howarth und Burt
H_2S	1.0104	Maverick
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	1.02694	Baume
NOCl	1.0239	Wourtzell.

Die aus diesen Werten sowie aus den entsprechenden Liter-Gewichten berechneten Molekular- bzw. Atomgewichte sind bekannt und sollen hier nicht wiedergegeben werden. Nur bei Acetylen steht diese Berechnung noch aus. In der ausgezeichneten Arbeit von Howarth und Burt, die in dem VI. Bericht der Deutschen At.-Gew.-Kommission nicht genannt wird, findet man die Werte von pv bei den Drucken 757, 554, 388, 254, 151 und 105 mm. Die daraus gezogene Isotherme ist eine Gerade ohne irgendein Zeichen von Krümmung. Mit $(pv)_0 = 6389.4$ und $(pv)_1 = 6332.9$ rechnet man $1 + \lambda = 1.00892$. Das Liter-Gewicht des Acetylens bei normalen Bedingungen ergibt sich als Mittel der Werte von Leduc und Bretschger $L = 1.17085$ und das Molargewicht

$$M = \frac{1.17085 \times 22.4143}{1.00892} = 26.012,$$

und daraus $C = 11.998$, in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem angenommenen Wert, der praktisch mit dem von Batuecas aus den Messungen mit Äthylen abgeleiteten $C = 12.000$ identisch ist.

Einen neuen Beitrag zur Kenntnis der Anwendbarkeit der Grenzdicthe-regel auf leicht kondensierbare Gase hat in neuester Zeit Batuecas durch

²¹⁾ Journ. Chim. phys. 6, 1 [1908].

die Messung des Liter-Gewichtes und der Isotherme von Methyläther und Methylchlorid geliefert. Bei der Bestimmung der Isotherme ergab sich das merkwürdige Resultat, daß die p -Werte als $f(p)$ eine starke Krümmung zeigen, daß also die abgeleiteten Werte immer kleiner werden. Wenn man aber den p -Wert aus dem Druck-Intervall 760—450 mm, also ganz nahe dem normalen Druck, extrapoliert, so ergeben sich $\tau + \lambda$ -Werte, die mit den nach anderen Methoden bestimmten übereinstimmen. So ergibt sich z. B. im Falle von $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ $\tau + \lambda = 1.0270$, während Baume (siehe oben) nach der Ballonmethode $\tau + \lambda = 1.02694$ fand²²⁾. Mit diesem Wert und dem neu bestimmten Liter-Gewicht rechnet man $C = 11.998$. Beim Methylchlorid ist der Sachverhalt ganz ähnlich; nur ist das von Baume bestimmte Liter-Gewicht sicher fehlerhaft. Mit dem neuen, etwas schwankenden Liter-Gewicht und dem in obiger Weise abgeleiteten $\tau + \lambda$ rechnet Batuecas den vorläufigen C -Wert 35.47:

Indem er sich auf einen falschen Standpunkt stellt, wendet sich der Referent in der Deutschen At.-Gew.-Kommission sehr energisch gegen obige Messungen; er schreibt u. a.: „Keinen Nutzen aber gewährt es mit den Apparaten, deren Exaktheit für die permanenten Gase eben hinreicht, leicht kondensierbare Verbindungen des Kohlenstoffs zu untersuchen, von denen ja eine Reihe geeigneter gasförmiger Verbindungen wertvolle Ergebnisse geliefert haben.“ Wie oben dargelegt, war das Ziel in den Arbeiten von Batuecas nicht, das gut bekannte Atomgewicht von C neu zu bestätigen, sondern klarzulegen, in welcher Weise die Methoden, die bei den schwer kondensierbaren Gasen gut erprobt waren, auch auf die leicht kondensierbaren anzuwenden sind. In dieser Richtung sind die Arbeiten Batuecas als willkommen zu begrüßen entgegen der Meinung des Referenten der Deutschen At.-Gew.-Kommission.

Was das abnorme Verhalten der Isotherme betrifft, so möchte ich Folgendes bemerken: Bei HCl fanden Burt und Gray²³⁾ eine sehr schwache Krümmung, besonders bei niederen Drucken. Dagegen ist bei C_2H_2 die Isotherme von Burt und Howarth geradlinig. Bei HCl ist $\tau + \lambda = 1.00748$, bei $\text{C}_2\text{H}_2 = 1.00892$, also ähnlich kompressibel. Wie oben dargelegt, zeigt sich SO_2 in seinem Verhalten ganz normal, $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ und CH_3Cl dagegen zum Teil abnorm. Die entsprechenden $\tau + \lambda$ -Werte sind für

SO_2	1.0240
$(\text{CH}_3)_2\text{O}$	1.0270
CH_3Cl	1.0247,

also wieder ganz ähnlich. Die Arbeitsmethoden waren in beiden Fällen identisch, jedoch sowohl Gray und Burt (HCl) wie Batuecas (CH_3Cl , $(\text{CH}_3)_2\text{O}$) haben als Gasbehälter runde, geblasene Gefäße (Batuecas hatte bis fünf davon) verwendet. Dagegen haben sowohl Jaquered und Scheuer wie Burt und Howarth zylindrische, starkwandige Gasbehälter gebraucht²⁴⁾.

²²⁾ In der Mitteilung von Batuecas, Journ. Chim. phys. **22**, 112 [1925], wird irrtümlicherweise 1.02728 angegeben, siehe Wourzel, a. a. O.

²³⁾ Soc. **95**, 1633 [1909].

²⁴⁾ In einer früheren Messungsreihe an Methyläther, Journ. Chim. phys. **22**, 112 [1925], wandte auch Batuecas zylindrische Gasbehälter an. Der gefundene Wert war etwas niedrig (Gas unrein?), aber in den Isothermen ist keine Andeutung einer Krümmung vorhanden.

Im ersten Fall ist, wie bekannt, die Adsorption sowie die Deformationsmöglichkeit viel größer als im zweiten, und deswegen möchte ich an eine methodische Anomalie denken. In der Tat sind die Werte normal bei hohen Drucken, d. h. bei kleiner Oberfläche und geringer Deformation. Diese Hypothese soll sehr bald experimentell geprüft werden, aber dadurch wird das Wesentliche nicht berührt, nämlich die Anwendbarkeit der Grenz-dichte-Methode auf leicht kondensierbare Gase.

Über Genauigkeit und Übereinstimmung: 1843 veröffentlichte Marignac²⁵⁾ die Resultate seiner scharfsinnigen Untersuchungen über die Verbindungsgewichte. Mit recht bescheidenen Mitteln, aber mit scharfen kritischen Überlegungen gelangte er zu Werten, die in der Folge meistens bestätigt worden sind. So fand er für N

aus der Analyse von AgNO_3 $N = 14.006$,
 aus dem Verhältnis $\text{AgNO}_3 : \text{KCl}$ $N = 14.030$,
 „ „ „ $\text{Ag} : \text{NH}_4\text{Cl}$ $N = 14.023$.

Marignac sagt aber ausdrücklich: „Mais je crois que la première détermination mérite plus de confiance que les deux autres.“

Einige Jahre später sind die weltberühmten Arbeiten von Stas²⁶⁾ erschienen. Stas hat verschiedene Bestimmungsreihen — bis zu fünf — über das Atomgewicht des Stickstoffs mit reichen Mitteln ausgeführt, nämlich:

Verhältnis $\text{KCl} : \text{KNO}_3$, woraus $N = 14.043$
 „ $\text{NaCl} : \text{NaNO}_3$, woraus $N = 14.048$
 „ $\text{LiCl} : \text{LiNO}_3$, woraus $N = 14.046$
 „ $\text{AgCl} : \text{AgNO}_3$, woraus $N = 14.045$
 „ $\text{Ag} : \text{AgNO}_3$ (1860), woraus .. $N = 14.041$
 „ „ (1865), woraus .. $N = 14.042$

Mittel: 14.044.

In seiner Abhandlung von 1865 kommt Stas zu der Ansicht, daß dieser Mittelwert mit solcher Genauigkeit festgestellt war, daß er die Wahrscheinlichkeit y der niedrigeren Werte berechnen konnte, wobei er fand:

für $N = 14.040$: Wahrscheinlichkeit $y = 0.31$
 „ $N = 14.030$: „ $y = 0.0357$
 „ $N = 14.020$: „ $y = 0.0105$
 „ $N = 14.010$: „ $y = 0.02051$
 und „ $N = 14.000$: „ $y = 0.03109$.

Er schließt, daß wenn 14.040 noch die Wahrscheinlichkeit 3 gegen 10 hat, der Wert 14.03 bereits sehr unwahrscheinlich ist, während 14.02 schon „tatsächlich ausgeschlossen“ erscheint²⁷⁾.

Die große Übereinstimmung der Werte von Stas hat eine so verlockende Wirkung auf die chemische Welt ausgeübt, daß sogar ein so ausgezeichnete kritischer Geist wie W. Ostwald in seinem Lehrbuch der Allgemeinen Chemie (Bd. I, S. 108) die Werte

$$N = 14.0410 \pm 0.0037$$

$$\text{Ag} = 107.9376 \pm 0.0037$$

mit vier Dezimalstellen als die sichersten angibt²⁸⁾ (!!). In der Folge zeigte sich dank der physiko-chemischen Untersuchungen von Rayleigh und

²⁵⁾ Oeuvres complètes I, 90. ²⁶⁾ Oeuvres (Brüssel 1894) I, 417, 441, 731, 814.

²⁷⁾ siehe besonders: Guye, Z. a. Ch. 64, 1 [1909].

²⁸⁾ Marignac teilte aber dieses große Vertrauen in die Resultate von Stas (siehe Oeuvres complètes, S. 693) nicht. Leider ist seine Meinung nicht beachtet worden.

Leduc, daß N wahrscheinlich nicht höher als 14.01 sein konnte. Die bahnbrechenden Arbeiten von Guye und Mitarbeitern haben endgültig bewiesen, daß der Stassche Wert um $\frac{1}{400}$ falsch und der Silberwert auch $\frac{1}{2000}$ zu hoch war, damit auch etwa $\frac{4}{5}$ der in der Internationalen Tabelle angegebenen Verbindungsgewichte fehlerhaft waren. Ein frappantes Beispiel, wie weit die größte Übereinstimmung von der Wahrheit entfernt sein kann. Es hat mehrere Jahre gedauert, bis die chemische Welt sich geneigt zeigte, die von Guye gefundenen Zahlen anzunehmen. Diese wurden auch nach rein chemischen Methoden bestätigt. Man vergißt aber oft solche Tatsachen sogar in den kritischen Berichten.

Um noch ein paar rein chemische Beispiele heranzuziehen, sei an die neuen Resultate über die Atomgewichte von Antimon und Scandium erinnert. Für Sb galt bis vor kurzem der Wert 120.2, aus den wunderschön übereinstimmenden Resultaten Cooks abgeleitet, obwohl mehrere Arbeiten für einen höheren Wert sprachen. Willard und Mc Alpine konnten aber zeigen (1921), daß grobe Fehler in Cooks Arbeit sich eingeschlichen hatten, und daß Sb = 121.77, also etwa 1.5% höher war. Diese Zahl ist in der Folge von Hönigschmid und Zintl, Weatherill und Schreiner²⁹⁾ völlig bestätigt worden. Ähnlich war es bei Scandium; das alte von Nilson bestimmte Atomgewicht Sc = 44.1 war in der Tabelle unverändert gelassen, obwohl die Untersuchungen von R. J. Meyer für einen höheren Wert sprachen. In der Tat fand Hönigschmid (1919), daß Sc = 45.1, also rund 2.2% höher war. Und so fort in anderen Fällen, wo die Übereinstimmung als Hauptkriterium für die Genauigkeit gehalten wurde.

Anmerkung während der Korrektur: In der zweiten Mitteilung über die Dichte und das Atomgewicht des Heliums (Proc. Nat. Acad. Washington 12, 20 [1926]) geben Baxter und Starkweather an, sie hätten in ihren Arbeiten über Sauerstoff und Helium einen falschen Wert der Schwerkraft für das Coolidge-Laboratory verwendet. Der richtige Wert sei $g = 980.399$, der zu 1.42898 für das Liter-Gewicht des Sauerstoffs führt. Wie man sieht, ist dieser Wert von dem unsrigen nicht mehr so verschieden. Sehr interessant ist auch die Zusammenstellung der $1 + \lambda$ -Werte mit den daraus abgeleiteten He-Atomgewichten (S. 21). Entgegen dem früheren Befund (vergl. VI. Bericht der Deutschen Atomgewichts-Kommission a. a. O.) entspricht jetzt dem wahrscheinlichsten Wert He = 3.9999 der von Guye und Batuecas vorgeschlagene $1 + \lambda$ -Wert = 1.00090 (siehe oben). Unsere Ausführungen erhalten damit eine schöne Bestätigung.

²⁹⁾ Ich möchte darauf hinweisen, daß weder im V. noch im VI. Bericht die Arbeit von Schreiner, Tids. Kemi Bergw. 4, 63, 89 [1924], referiert worden ist. Schreiner analysierte SbBr₆, wobei er Sb = 121.73 fand.