

**20. E. Moles: Das Litergewicht und das Atomgewicht des Argons.**

(Eingegangen am 22. November 1926.)

Das Atomgewicht des Argons wie das aller übrigen Edelgase läßt sich ausschließlich nach physiko-chemischen Methoden bestimmen. Dafür ist die Kenntnis des normalen Litergewichts, sowie der Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz notwendig.

Die Darstellung des Argons bietet keine große Schwierigkeiten und ist sogar zu einem technischen Verfahren geworden. Deswegen liegen auch zahlreiche Messungen der Dichte dieses Gases vor. Eine ausgezeichnete Zusammenstellung ist in der vor kurzem erschienenen Lieferung Nr. 1 von Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, S. 138ff., zu finden. Die erhaltenen Werte lassen sich in zwei Gruppen teilen: solche, die mit Roh-Argon (d. h. einem Gemisch von Ar mit He, Ne, Kr und X) erhalten worden sind, und solche, bei welchen das gereinigte Gas verwendet wurde.

Eine nähere Betrachtung dieser Resultate führt uns aber zur Überzeugung, daß die Messungen nur in sehr wenigen Fällen mit allen bei Präzisionsmethoden verlangten Vorsichtsmaßregeln ausgeführt worden sind.

Die ersten mit dem Roh-Argon ausgeführten Messungen stammen von Ramsay<sup>1)</sup> her. Ramsay benutzte einen kleinen Kolben (162.8 ccm fassend), die Füllung wurde bei Zimmer-Temperatur (nicht bei 0°) vorgenommen. Es wird nicht angegeben, ob die Wägungen auf das Vakuum reduziert sind. Die Korrektur wegen der Schwerkraft scheint auch nicht in Betracht gezogen zu sein. Die vom Autor selber als die besten betrachteten Resultate für das Litergewicht sind:

1.7834  
1.7784  
1.7842  
1.7810

im Mittel: 1.7817 ± 0.001.

Ein Jahr später bestimmte Lord Rayleigh<sup>2)</sup> das Litergewicht. Er benutzte seinen 1800 ccm fassenden Glaskolben, der zu zahlreichen früheren Präzisionsmessungen gedient hatte. Die Einfüllung erfolgte bei 0° und etwa 760 mm Druck; das erhaltene Gasgewicht wurde direkt mit dem Gewicht eines gleichen Volumens Sauerstoff verglichen. Nach jeder Messung wurde das Gas einige Stunden gefunkt. Drei nacheinander mit N- und O-freiem Ar ausgeführte Füllungen ergaben folgende Werte:

1.7810  
1.7809  
1.7804

im Mittel: 1.7808.

Eine Reihe in Dorns Laboratorium (Halle) von Schwarze, Schmidt, Mehliß, Niemeyer und Tänzler ausgeführte Messungen ergaben für die Dichte des Roh-Argons, auf 0 = 16 bezogen, im Mittel 19.954, entsprechend einem Litergewicht von 1.7810. Leider sind die Einzelheiten über die benutzte Methode, sowie über Korrekturen usw. nicht angegeben.

<sup>1)</sup> Phil. Transact. A. **186**, 238 [1895].

<sup>2)</sup> Proceed. Roy. Soc. **59**, 198 [1896].

F. Fischer und seine Mitarbeiter Ringe, Hähnel und Froboese haben gelegentlich ziemlich ausgedehnte Messungen der Dichte von Ar ausgeführt. Die benutzte Methode war aber keine Präzisionsmethode. Zunächst war der Glaskolben zu klein (247.8 ccm) und dünnwandig<sup>3)</sup> (Glasgewicht 17.3 g), die Füllung wurde bei Zimmer-Temperatur vorgenommen, der Druck an einem Barometer abgelesen, das nicht mit dem Kolben in Verbindung stand. Es wird nicht angegeben, ob die Resultate mit den nötigen Korrekturen (Vakuum-Gewichte, Druck von Hg bei 0<sup>o</sup>, Schwerkraft usw.) berechnet wurden. Der Fehler bei den einzelnen Resultaten wird von Froboese in seiner Dissertation<sup>4)</sup> auf über 1<sup>o</sup>/<sub>100</sub> geschätzt. Außerdem werden in der Arbeit von Fischer und Hähnel<sup>5)</sup> als Kontrolle einige Messungen mit reinem Stickstoff unter gleichen Bedingungen wie beim Argon angeführt, die den Wert 1.2522 für das Litergewicht anstatt des richtigen Wertes 1.2505 ergaben. Nimmt man den N<sub>2</sub>-Wert als Vergleichswert, so ergibt sich im Mittel für das Litergewicht des Roh-Argons der Wert 1.7798.

Als Mittelwert aller mit Roh-Argon ausgeführten Messungen erhält man

**1.7808**

für das Litergewicht, der also mit dem von Lord Rayleigh mit aller Sorgfalt erhaltenen identisch ist.

Von den mit reinem Argon ausgeführten Messungen sind nur folgende in Betracht zu ziehen:

a) Schultze<sup>6)</sup> hat in der Reichsanstalt eine sorgfältige Reinigung des Argons durch fraktionierte Absorption über Cocosnuß-Kohle ausgeführt und die Reinheit des Gases durch die Dichte, sowie spektroskopisch bestätigt. Die Bestimmung des Litergewichtes wurde mit allen nötigen Vorsichtsmaßregeln vorgenommen (Kolben 770 ccm fassend, bei 0<sup>o</sup> und 760 mm gefüllt, Wägungen auf das Vakuum reduziert, Kolben-Kontraktion, sowie Kompressibilität des Gases korrigiert und auf die normale Schwere bezogen), außerdem wurden als Kontrolle zwei Messungen mit Luft ausgeführt, die zu dem (für Berlin) richtigen Wert 1.2928 des Litergewichtes führten. Die von Schultze als endgültig betrachteten Resultate waren:

1.78379

1.78376

1.78371.

b) Eine vorläufige Bestimmung, von Holst und Hamburger<sup>7)</sup> ausgeführt, stimmt mit obigen genügend überein: 1.7834.

c) Endlich hat Leduc<sup>8)</sup> das Litergewicht von reinem Argon (von Claude Ne- und He-frei bezogen, mehrmals mit glühendem Calciummetall und Kupferoxyd behandelt, bis sein Gewicht konstant blieb) ermittelt. Es wurde ein etwa 600 ccm fassender Kolben benutzt, und die Füllung, die Messung des Druckes, die Korrekturen usw. sind, wie dies bei Präzisionsarbeiten verlangt werden muß, ausgeführt. Er fand (auf den absoluten Wert umgerechnet) 1.7825.

<sup>3)</sup> siehe die Dissertation von V. Froboese (Berlin 1911).

<sup>4)</sup> l. c., S. 17. Diese Resultate von Fischer und Froboese sind irrtümlicherweise in Gmelins Handbuch als mit reinem Argon ausgeführt angegeben.

<sup>5)</sup> B. 43, 1485 [1910].

<sup>6)</sup> Ann. Physik 48, 269 [1915].

<sup>7)</sup> Ztschr. physikal. Chem. 91, 513 [1916].

<sup>8)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences 167, 70 [1918].

Die Messungen von Ramsay und Travers<sup>9)</sup> wurden sicher mit unreinem Argon ausgeführt, da, wie bekannt, weder die fraktionierte Destillation, noch die fraktionierte Krystallisation (s. Fischer und Froboese, l. c.) zu einer vollständigen Trennung der Komponenten des Roh-Argons führen kann<sup>10)</sup>. Die einzelnen Werte von Schierloh ( $L = 1.7829$ ) und Lonius ( $L = 1.7834$ ) können ebenfalls nicht in Betracht gezogen werden, da alle Einzelheiten fehlen.

Wir können aber die genauen Messungen von Lord Rayleigh für den Gehalt des Roh-Argons an fremden Gasen korrigieren<sup>11)</sup>. In einer jüngst erschienenen Mitteilung ist der Gehalt des Roh-Argons an Krypton und Xenon von Moureu und Lepape (l. c.) mit genügender Genauigkeit festgestellt worden. Es ergibt sich für Roh-Argon folgende Zusammensetzung:

$$\begin{aligned} \text{Ar} &= 99.741 \% \\ \text{Ne} &= 0.193 \% \\ \text{He} &= 0.054 \% \\ \text{Kr} &= 0.011 \% \\ \text{X} &= 0.0009 \% \end{aligned}$$

Mit den für alle diese Gase bekannten Werten des Litergewichts:

$$\begin{aligned} \text{Ne} &\dots\dots L = 0.9004 \\ \text{He} &\dots\dots L = 0.1785 \\ \text{Kr} &\dots\dots L = 3.708 \\ \text{X} &\dots\dots L = 5.85 \end{aligned}$$

berechnet sich für das reine Argon:

$$99.741 x + (0.193 \times 0.900) + (0.054 \times 0.1785) + (0.011 \times 3.708) + (0.0009 \times 5.85) = 1.7808, \text{ woraus sich}$$

$$x = 1.7832$$

in guter Übereinstimmung mit obigem Wert ableitet.

Wir wollen nun die zuverlässigsten Werte für das Litergewicht von reinem Argon zusammenstellen:

	Mittel:
Lord Rayleigh (korr.) [1896] ..	1.7834
	1.7833
	1.7828 .....
	1.7832
Schultze [1915] .....	1.78379
	1.78376
	1.78371 .....
	1.78375
Holst und Hamburger [1916] ..	1.7834 .....
	1.7834
Leduc [1918] .....	1.7825 .....
	1.7825
allgemeines Mittel:	1.7833 .....
	1.7832

Die Anzahl der einzelnen Messungen ist bei Leduc nicht angegeben, auch fehlt ein Hinweis darauf, ob die Reinheit des verwendeten Gases spektroskopisch geprüft wurde. Wir legen deshalb ein größeres Gewicht auf die

<sup>9)</sup> Ztschr. physikal. Chem. **28**, 241 [1899].

<sup>10)</sup> siehe auch Moureu und Lepape, Compt. rend. Acad. Sciences **183**, 171 [1926].

<sup>11)</sup> Die Korrektion wurde schon von Guye, allerdings mit fehlerhaften Hilfszahlen, ausgeführt (Jour. Chim. Phys. **5**, 222 [1907].

Resultate von Rayleigh und Schultze und betrachten somit als wahrscheinlichsten Wert für das Litergewicht von reinem Argon die Zahl<sup>12)</sup>:

$$L_{\text{Ar}} = 1.7833 \pm 0.0001.$$

Für die Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz liegen ziemlich viele Werte vor. Wir wollen alle diese Werte auf  $1 + \lambda = \frac{1}{1 - \Delta_0^1}$  und  $0^0$  bezogen wiedergeben<sup>13)</sup>:

	$1 + \lambda$
Lord Rayleigh [1902] .....	1.00093
K. Onnes [1912] .....	1.00077
Schultze und Holborn [1915] .	1.00091
Leduc [1918] .....	1.0010
im Mittel:	1.00091.

Auf indirektem Wege berechnet (kritische Konstanten, Virialkoeffizienten) ergeben sich folgende Werte:

Watson [1910] .....	1.00084
Ramsay und Rudolf [1918] ...	1.00087
van Laar [1923] .....	1.00097
im Mittel:	1.00089.

Der Mittelwert von  $1 + \lambda = 1.0009$  ist mit dem für den Sauerstoff berechneten  $1 + \lambda = 1.0009$  identisch<sup>14)</sup>, so daß das Atomgewicht des Argons einfach aus dem Verhältnis der Litergewichte von Ar und O<sub>2</sub> abzuleiten ist:

$$\text{Ar} = 32 \cdot \frac{1.7833}{1.4289} = 39.937,$$

also rund  $\text{Ar} = 39.94$ .

In der Tabelle der Internationalen Atomgewichts-Kommission<sup>15)</sup> wird  $\text{Ar} = 39.91$  aufgeführt, d. i. derselbe Wert, den Leduc aus seinen eigenen Messungen berechnet hat. In der Tabelle der Deutschen Atomgewichts-Kommission findet man seit 1923:  $\text{Ar} = 39.88$ , welche Zahl mit folgenden Worten begründet wird (siehe III. Bericht, 1923): „Für Argon wurde der Wert 39.9 in 39.88 geändert. Die zweite Dezimalstelle ist durch zahlreiche übereinstimmende Dichte-Bestimmungen mit einer so großen Annäherung als genau anzusehen, daß die Abrundung auf eine Stelle nicht gerechtfertigt erscheint“. Wie oben dargelegt worden ist, leitet sich aus dem Litergewicht des reinen Argons ein beträchtlich höherer Wert ab, nämlich

$$\text{Ar} = 39.94.$$

Der Wert  $\text{Ar} = 39.88$  ergibt sich aus dem Litergewicht von Roh-Argon  $L_r = 1.7808$ , wie er von Lord Rayleigh und anderen Forschern bestimmt worden ist. Der von der Internationalen Atomgewichts-Kommission vorgeschlagene Wert ist ebenfalls entschieden zu niedrig, da der von uns berechnete einen Minimalwert darstellt.

<sup>12)</sup> In einer Zusammenstellung der Literatur betreffend die normale Dichte (Litergewicht) von Gasen, leiten M. Smith Blanchard und S. F. Pickering (Scient. Papers of Bureau of Standards, Nr. 529 [1926]) den wahrscheinlichen Wert 1.7825 ab. Dabei sind aber die Resultate von Rayleigh und Schultze falsch korrigiert.

<sup>13)</sup> Bezüglich der Literatur siehe Gmelins Handbuch.

<sup>14)</sup> siehe Moles, B. 59, 740 [1926]. <sup>15)</sup> Zweiter Bericht, 1925.

Ramsay und Rudorf rechneten in ihrem beachtenswerten Werk über die Edelgase<sup>16)</sup> mit  $Ar = 39.92$ . Dagegen hat van Laar<sup>17)</sup> den viel richtigeren Wert  $Ar = 39.95$  vorgeschlagen.

Es wäre sehr wünschenswert, eine nochmalige Revision des Literaturgewichts vorzunehmen, damit auch die zweite Dezimalstelle des Atomgewichts vom Argon als sichergestellt gelten darf.

Madrid, Laboratorio de Investigaciones físicas, Oktober 1926.

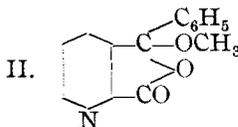
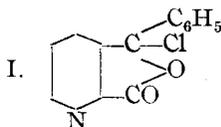
## 21. Alfred Kirpal und Hans Kunze: Über das Chlorid und die Ester der $\beta$ -Benzoyl-picolinsäure.

[Aus d. Chem. Institut d. Deutschen Universität Prag.]

(Eingegangen am 30. November 1926.)

*o*-Aldehyd<sup>1)</sup> und -Ketonsäuren<sup>2)</sup> sind befähigt, zwei Reihen isomerer Ester zu bilden. Die Pseudo-ester der Ketonsäuren entstehen allgemein aus den mit Thionylchlorid gewonnenen Säurechloriden und Alkohol, die normalen Ester nach den übrigen Esterifikations-Methoden. In zwei Fällen konnte das Entstehen isomerer Ketonsäure-ester bisher nicht nachgewiesen werden. Fluorenon-methylsäure-(1)<sup>3)</sup> und  $\beta$ -Benzoyl-picolinsäure<sup>4)</sup> gaben nach allen Arbeitsmethoden stets nur Normal-Ester. Das Fehlen isomerer Ester bei Fluorenon-methylsäure-(1) wird von Goldschmiedt auf dieselben Ursachen zurückgeführt, welche die Anhydrid-Bildung des Oxims und Hydrazons dieser Säure verhindern. Bei der  $\beta$ -Benzoyl-picolinsäure liegen keine Anhaltspunkte vor, welche das Fehlen isomerer Ester begründen würden, es sei denn die Zugehörigkeit der Verbindung zur Pyridin-Reihe die Ursache.

Jeiteles erhielt durch Einwirkung von Thionylchlorid auf  $\beta$ -Benzoyl-picolinsäure ein Öl, das nach tagelangem Stehen erstarrte; das rohe Chlorid gab auf Zusatz von Alkohol Normal-Ester. Um die Frage der Existenzfähigkeit von  $\psi$ -Eestern der *o*-Ketonsäuren der Pyridin-Reihe in diesem speziellen Falle zu entscheiden, schien es uns vor allem erforderlich, das Säurechlorid in reinem Zustande zu isolieren. Wir haben die Versuche von Jeiteles wiederholt, das ( $\psi$ -) Chlorid (I) dargestellt und daraus den gesuchten  $\psi$ -Ester (II) gewonnen.



<sup>16)</sup> Ramsay und Rudorf, Die Edelgase (in Ostwald-Druckers Handb. d. physikal. Chem., S. 198).

<sup>17)</sup> van Laar: L'Hydrogène et les Gaz nobles, S. 48 [1922], und Die Zustandsgleichung, S. 42 [1924].

<sup>1)</sup> Wegscheider, Monatsh. Chem. **13**, 252, 702 [1892], **14**, 311 [1893], **17**, 111 [1896], **23**, 369 [1902], **24**, 790 [1903].

<sup>2)</sup> Goldschmiedt, B. **36**, 4034 [1903]; Mtshft. Chem. **25**, 1164 [1904], **28**, 411 [1907]; H. Meyer, Monatsh. Chem. **22**, 787 [1901], **25**, 475, 1177 [1904], **28**, 1331 [1907], **34**, 69 [1913].

<sup>3)</sup> Goldschmiedt, Monatsh. Chem. **25**, 1164 [1904].

<sup>4)</sup> Jeiteles, Monatsh. Chem. **22**, 843 [1901].