

# Die Masse des normalen Liters von Ammoniak

Von

E. Moles und T. Batuecas

Laboratorio de Investigaciones físicas, Phys. chem. Abt. Madrid

(Vorgelegt in der Sitzung am 4. Juli 1929)

Ammoniak ist vielleicht das einzige leicht handliche Gas, bei welchem das Molargewicht (bzw. das Atomgewicht vom Stickstoff), ausgehend von den besten Resultaten für das Litergewicht sowie für die Abweichung des Avogadro'schen Gesetzes abnorm niedrige Werte liefert.

In der Tat liegen für das Litergewicht  $L_0$  folgende Werte<sup>1</sup> vor:

Leduc (1898) . . . . .	0·7719
Guye und Pintza (1905) . . . . .	0·7708
Perman und Davies (1906) . . . . .	0·77085
Scheuer (1914) . . . . .	0·77077

Die ausgezeichnete Übereinstimmung der drei letzten Werte ließ die Verwerfung des Leduceschen Wertes als angemessen erscheinen und es wurde der Mittelwert 0·7708 als wahrscheinlichster angenommen.

Für die Abweichung des Avogadro'schen Gesetzes,  $1 + \lambda$ , liegen folgende Werte vor:

Lord Rayleigh (bei 9·5°) korr. . . . .	1·0140
Jaquero d und Scheuer (bei 0°) . . . . .	1·0153
Maverik (bei 0°) . . . . .	1·0152

Nur die zwei letzten, direkt bei 0° bestimmten Zahlen sind in Betracht genommen. Damit und bei Verwendung des modernsten Wertes für das normale Molarvolum<sup>2</sup> leitet sich ab:

$$M_{\text{NH}_3} = \frac{0\cdot7708}{1\cdot0153} 22\cdot415 = 17\cdot017$$

und daraus  $N = 13\cdot994$  ein entschieden zu niedriger Wert.

Dieses auffallende Verhalten versuchte man zu erklären, da das Litergewicht als gut begründet betrachtet wurde, indem man den Wert von  $1 + \lambda$  wegen der leichten Kondensierbarkeit des Ammoniaks als unsicher ansah.

Es ist aber in neuester Zeit mehrfach darauf hingewiesen worden, daß auch bei sehr leicht kondensierbaren Gasen die

<sup>1</sup> Siehe Literatur in Landolt-Börnstein-Tabellen, Erg.-Bd., S. 160 und folgende.

<sup>2</sup> E. Moles, Z. anorg. Chem. 167, 1927, S. 40.

Grenzdichtemethode zur Berechnung der Gasmolargewichte bei Verwendung geeigneter Maß- bzw. Rechenmethoden sehr gute Zahlen liefert<sup>3</sup>. Somit wäre die vorige Erklärung für das abnorm niedrige Molargewicht von Ammoniak zu verwerfen.

Andererseits haben Blanchard und Pickering neulich eine Zusammenstellung der Gasdichte und Kompressibilitäten veröffentlicht, wobei<sup>4</sup> angegeben wird, daß die bis jetzt noch nicht veröffentlichten, im Bureau of Standards ausgeführten Dichtemessungen von McKelvy und Taylor, sowie von Meyers und Jessup übereinstimmend zu  $L_0 = 0.7713$  für das Litergewicht von Ammoniak führen, ohne daß irgendein Grund für diesen abweichenden Wert zu finden wäre. Dagegen kommt man mit dieser Zahl und bei Verwendung des Maversischen  $1 + \lambda$  zu einem normalen Wert für  $\text{NH}_3$  und N.

Kurz darauf hat der eine von uns sämtliche Litergewichts- und Kompressibilitäts-Werte für Ammoniak einer eingehenden Kritik unterzogen<sup>5</sup>, indem die gleichen Grundgedanken wie bei früheren kritischen Neuberechnungen angenommen wurden<sup>6</sup>. Es ergab sich dabei, daß die ausgezeichnete Übereinstimmung der  $L_0$  (wie auch in anderen Fällen bestätigt) nur scheinbar war. In der Tat leiten sich nach Verwendung aller nötigen Korrekturen folgende Werte von  $L_0$  ab:

Guye und Pintza . . . . .	0.7710
Perman und Davies . . . . .	0.7714
Scheuer . . . . .	0.77093

Der Wert von Perman und Davies stimmt somit viel besser mit dem im Bureau of Standards gefundenen überein, als man früher denken konnte. Dagegen besteht immer noch passende Übereinstimmung zwischen den beiden anderen Werten.

Für die Abweichung des Avogadro'schen Gesetzes ergab die Neuberechnung folgende Zahlen:

Jaquero und Scheuer . . . . .	$1 + \lambda = 1.01536$
Maverik . . . . .	$= 1.01532$

Mit dem Mittelwert  $1 + \lambda = 1.01534$  und bei Verwendung des normalen Molarvolums 22.415 leiten sich folgende Werte für das  $\text{NH}_3$ -Molargewicht bzw. für das N-Atomgewicht ab:

Autor	$L_0$	$M.G. - \text{NH}_3$	$A.G. - \text{N}$
Leduc . . . . .	0.7719	17.040	14.017
Perman und Davies . . . . .	0.7714	17.029	14.006
Bureau of Standards . . . . .	0.7713	17.027	14.004
Guye und Pintza . . . . .	0.7710	17.021	13.998
Scheuer . . . . .	0.7709	17.018	13.995

<sup>3</sup> Siehe E. Wourtzell, J. chim. phys. 18, 1920, S. 142; T. Batuecas, An. Soc. esp. Fis. Quim. 24, 1926, S. 528; E. Moles, Ber. D. ch. G. 59, 1926, S. 740; Burt und Howarth, Trans. Faraday Soc. 20, 1925, S. 546.

<sup>4</sup> M. S. Blanchard und S. F. Pickering, Bureau of Standards Sc. Pap. Nr. 529, 1926.

<sup>5</sup> E. Moles, An. Soc. esp. Fis. Quim. 24, 1926, S. 717.

<sup>6</sup> E. Moles, Z. physikal. Chem. 115, 1925, S. 61.

Als mögliche Erklärung für die niedrigen Werte kam folgende in Betracht: Wie bekannt, hält Ammoniak die letzten Wasserspuren sehr hartnäckig zurück, so daß die vollständige Trocknung sehr schwierig ist. Zu diesem Zwecke und gleichzeitig um die Pyridinbasen zu zerstören, haben Guye und Pintza sowie Scheuer Durchleiten über glühenden Kalk oder über Natriumdraht oder Natriumamid angewendet. Im ersten Fall dissoziiert das Ammoniak sehr stark, im zweiten tritt eine Wasserstoffentwicklung ein. Nun haben Larson und Black<sup>7</sup> bewiesen, daß die Löslichkeit von  $N_2$  und  $H_2$  in flüssigem Ammoniak ziemlich beträchtlich ist und andererseits fanden McKelvy und Taylor<sup>8</sup>, daß fremde Gase als Verunreinigung des Ammoniaks am schwersten zu beseitigen sind.

Kleine Spuren fest zurückgehaltenen Wasserstoffs wären somit als Ursache der niedrigen Werte bei den Messungen von Guye und Pintza und Scheuer anzunehmen.

Die Adsorption von Gasen durch die Gefäßwände ist in neuester Zeit von Burt und Mitarbeiter sowie von Crespi und Moles<sup>9</sup> von verschiedenen Gesichtspunkten aus untersucht worden. Die Erscheinung ist nämlich in dem Falle von Ammoniak sehr beträchtlich und bildet eine bedeutende Fehlerquelle bei der Bestimmung von Kompressibilität und Litergewicht. Dessenungeachtet ist bis jetzt eine entsprechende Korrektur nicht eingeführt worden, weil die Versuche um die Bestimmung der Gashautbildung beim Evakuieren immer negativ ausgefallen sind. Wird dagegen die Druckänderung bei konstantem Volum (Burt) bzw. die Volumänderung bei konstantem Druck (Moles und Crespi) gemessen, so ergeben sich übereinstimmende Resultate für die Adsorption. So berechnet sich die entsprechende Korrektur auf das Litergewicht von Ammoniak bei 760 mm Druck und für 1 l fassende Kolben etwa zu  $-0.0002$  g, d. h.  $1/3850$ . Da beim Ammoniak Adsorption und Desorption sehr rasch erfolgen, so stellt sich bald Gleichgewicht ein und läßt sich die adsorbierte Gashaut mit einfachem Evakuieren nicht bestimmen.

Aus allen diesen Gründen erschien die Revision vom Litergewicht sowie der Kompressibilität des Ammoniaks sehr am Platze. Im folgenden geben wir die Resultate des ersten Teiles dieser Revision, d. h. den wahrscheinlichsten Wert für das Litergewicht wieder.

**Darstellung des Gases.** Bei der Darstellung des verwendeten Ammoniaks wurde einerseits eine Dissoziation sowie die Bildung von Wasserstoff bei der Reinigung bei passend gewählten Versuchsbedingungen sorgfältig vermieden. Andererseits

<sup>7</sup> A. T. Larson und Ch. A. Black, *Ind. Eng. Chem.* 17, 1925, S. 715.

<sup>8</sup> E. C. McKelvy und C. S. Taylor, *Bureau of Standards Se. Pap. Nr. 465*, 1923.

<sup>9</sup> Bangham und Burt, *Proc. Roy. Soc. A.* 105, 1924, S. 481; *J. physic. Chem.* 29, 1925, S. 113 u. 540; M. Crespi und E. Moles, *An. Soc. esp. Fis. Quim.* 24, 1926, S. 210 u. 452; 25, 1927, S. 25; 27, 1929, S. 108.

haben wir nach möglichst verschiedenen Gasquellen gesucht, um den Einfluß der Anwesenheit von Pyridinbasen oder Kohlenwasserstoffen bestätigen zu können.

**Erste Methode.** Nach den Angaben von *Perman* und *Davies* läßt sich sehr reines Ammoniak bei der Zersetzung von reinem, umkristalisiertem Ammonoxalat mit Kalilauge darstellen. Wir haben Ammonoxalat ( $\frac{1}{2}$  g mol) und festes Kaliumhydroxyd (1 g mol) in einen Gasentwicklungskolben eingeführt, den Kolben zugeschmolzen und evakuiert und dann reines, frisch ausgekochtes, destilliertes Wasser mittels eines Hahntrichters sorgfältig zugelassen. Das entwickelte Gas wurde durch einen Kühler (Eis + Kochsalz) über mit Kalipastillen und mit frisch ausgekühltem Kalk gefüllte Trockenröhren geleitet und sodann kondensiert. Dann wurde das Gas mehrere Male über mit Bariumoxyd gefüllten Röhren fraktioniert und danach nochmals einer fraktionierten Destillation mit Durchperlen im flüssigen  $\text{NH}_3$  unterzogen. Sämtliche Apparatenteile waren selbstverständlich aus Glas und zusammengeschmolzen.

Vorversuche mit Aluminiumoxyd bei  $400^\circ$  und mit Magnesiumperchlorat als Trockenmittel ergaben wenig zufriedenstellende Resultate.

**Zweite Methode.** Es kam reines synthetisches Ammoniak (aus der S. I. N.-Fabrik in Flix, Tarragona, in zuvorkommender Weise von unserem Kollegen Herrn Dr. *Miravalles* geliefert), zur Verwendung. Das Gas wird mittels elektrolytischen Wasserstoffs dargestellt, so daß organische Verunreinigungen irgendwelcher Art völlig ausgeschlossen blieben. Dagegen könnte man Spuren gelöster Gase vermuten. Die mit Manometer und Ventil versehene Gasbombe wurde mit einem starken Gummischlauch, der äußerlich mit Pizein überzogen und mit einer Drahtschlinge festgebunden war, völlig dicht mit dem Glasapparat verbunden. Das Gas wurde über festem Kali, geglühtem Kalk und über Bariumoxyd gereinigt, sodann kondensiert und fraktioniert.

**Dritte Methode.** Reines, von *Kahlbaum* bezogenes Magnesiumnitrid wurde in einen Glaskolben eingefüllt und mit langsam zugelassenem Wasserdampf im Vakuum der Hydrolyse unterworfen. Das ganz regelmäßig entwickelte Gas wurde wie früher gereinigt und fraktioniert. *Guye* und *Pintza* haben auch Ammoniak nach dieser Reaktion dargestellt und dabei die Vermutung geäußert, es sollten sich dabei schwerere organische Basen sowie Kohlenwasserstoffe bilden. Es war interessant zu untersuchen, wie weit diese Vermutung sich bestätigen ließ.

**Physikalische Reinigung.** — **Trocknung.** Die physikalische Reinigung bestand hauptsächlich in wiederholter Fraktionierung mit zwischengeschaltetem Durchperlen des Gases im flüssigen Ammoniak. Die Einzelheiten dieser Fraktionierung

sind so oft ausführlich beschrieben, daß von einer Wiederholung derselben hier abgesehen werden kann.

Wir möchten dagegen über die Darstellung von ganz trockenem Ammoniak etwas ausführlicher berichten. Wie oben angegeben, lassen sich die letzten Spuren Feuchtigkeit sehr schwer beseitigen. Außer metallischem Natrium (welches den Nachteil der Wasserstoffentwicklung hat) haben wir allerlei Trockenmittel verwendet. Zunächst konnten wir bestätigen, daß gewöhnliches, käufliches  $P_2O_5$  (rein, von Kahlbaum bezogen) unter starker Wärmeentwicklung mit dem Gas reagiert. Die stark zusammengezogene Masse zeigte eine braunrote Farbe. Es bleibt immerhin eine beträchtliche Menge nicht absorbierten Gases, die zur Dichtemessung verwendet wurde.

Bei den Versuchsreihen 3, 4 und 5 wurde das Gas über ausgeglühtem Kalk kondensiert und dann fraktioniert. Bei den Versuchsreihen 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16 und 17 wurde das Ammoniak über gereinigtem  $P_2O_5$  getrocknet. Die Reinigung des  $P_2O_5$  geschah durch Umsublimieren bei etwa  $300^\circ$  im geschlossenen Glasapparat in einem ganz trockenen Sauerstoffstrom. Das reine, schneeweiße umsublimierte  $P_2O_5$  wurde direkt bei der Reinigung in die Kondensationsampullen eingefüllt, so daß es niemals mit der Atmosphäre in Berührung kam. Wie schon von Bangahm und Burt beobachtet wurde, reagiert das reine, ziemlich trockene Ammoniakgas mit einem  $P_2O_5$  sehr schwach. Es wird nach wiederholter Verwendung nur eine partielle Umwandlung des flockigen in glasiges  $P_2O_5$  beobachtet, aber ohne irgendeinen Farbestich.

**Dichtekolben.** Zur Bestimmung des normalen Litergewichtes dienten drei verschiedene, genau kalibrierte Glaskolben, die mit Gegengewichten von gleichem Material und beinahe dem gleichen Volum (bis  $0.1\text{ ml}$ ) und gleicher äußerer Oberfläche versehen waren. Die Konstanten dieser Kolben waren folgende:

Bezeichnung	Volum	Kontraktion b. Evakuieren
N—3	772.58 ml	0.00008 g
2	646.86 ml	0.00009 g
G	1006.71 ml	0.00013 g

Der Kolben N—3 wurde früher bei der Untersuchung von Methylchlorid und Methyloxyd verwendet.

Die Einzelheiten über Kalibrierung und Kontraktionsbestimmung findet man in den a. a. O. zitierten Abhandlungen<sup>10</sup>.

**Vakumpumpe.** Als Vorvakuum wurde immer im Laufe dieser Untersuchung eine Gaede-Ölpumpe verwendet, die sehr leicht ein Vakuum bis  $0.1\text{ mm}$  zu erreichen erlaubte. Außerdem wurde eine stählerne Quecksilberdampfpumpe, gleichfalls nach Gaedemodell, zum Evakuieren bis auf einige Tausendstelmillimeter gebraucht.

<sup>10</sup> Siehe z. B. E. Moles, a. a. O.

**Waage und Gewichte.** Es sind im Laufe dieser Untersuchung zwei verschiedene Waagen gebraucht worden: eine von Sartorius, die auch bei den Untersuchungen über  $\text{CH}_3\text{Cl}$  und  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  gedient hatte, und dann eine ausgezeichnete Waage von Kaiser & Sievers (Hamburg) mit Fernrohrablesung, empfindlich bis  $0.01\text{ mg}$  bei einer Belastung von  $200\text{ g}$ . Als Gewichtsatz wurde ein geeichter Satz von Scholl (Genf) im Laboratorium nochmals geprüft (Richardschen Methode) und bei mehreren früheren Wägungen verwendet.

**Druckmessung.** Sie wurde auf einem Mano-Barometer von  $23\text{ mm}$  innerem Durchmesser mittels eines Kathetometers der Société Genevoise d'Instruments de Physique über einem normalen Meterstab aus Invar abgelesen. Die Genauigkeit erreichte immer  $0.02\text{ mm}$ .

**Ausführung der Messungen.** Die Füllung der kalibrierten Dichtkolben mit dem gereinigten, trockenen Gas geschah bei  $0^\circ$  (schmelzendem Eis) mit allen bei diesen Arbeiten vorgeschriebenen Kautelen. Wir möchten nochmals betonen, daß Kolben und Gegengewicht genau die gleiche Behandlung bei sämtlichen Messungen erfahren haben, daß das Leergewicht als Mittel der Gewichte vor und nach der Einfüllung angenommen ist.

**Resultate.** Anbei geben wir die Resultate unserer Bestimmungen des Litergewichtes wieder. Weitere Einzelheiten sollen später an anderer Stelle erscheinen.

Es wird hier von den vorläufigen Reihen abgesehen. Bei der Reihe VIII und dem Kolben  $N-3$  der Reihe XI war die Dichtung schlecht, so daß etwas Luft eingedrungen ist. In der Tabelle sind außer der Bezeichnung des Kolbens  $P_0$  der korrigierte Einfüllungsdruck,  $S$  das Gasgewicht,  $L_b$  das unkorrigierte Leitergewicht,  $L_0$  das korrigierte normale Litergewicht.

Reihe	Kolben	$P_0$	$S$	$L_b$	$L_0$
Erste Darstellungsmethode					
VI	$N-3$	760.12	0.58419	0.77145	0.77194
	$N$		0.49883	0.77103	0.77151
VII	$N-3$	745.21	0.58419	0.77116	0.77188
	$N$		0.48928	0.77140	0.77211
IX	$N-3$	743.12	0.58211	0.77058	0.77133
	$N$		0.48767	0.77103	0.77179
X	$N-3$	784.36	0.61529	0.77168	0.77180
	$N$		0.51523	0.77177	0.77189
XI	$N$	762.31	0.50051	0.77141	0.77187
XII	$N-3$	746.29	0.58507	0.77120	0.77190
	$N$		0.48972	0.77098	0.77170
XIII	$N-3$	775.73	0.60864	0.77180	0.77204
	$N$		0.50976	0.77207	0.77233

## Zweite Darstellungsmethode

XIV	N-3	760·57	0·59603	0·77090	0·77138
	N		0·49947	0·77157	0·77206
XV	N-3	780·71	0·61218	0·77156	0·77173
	N		0·51287	0·77203	0·77228
XVI	N-3	755·68	0·59262	0·77145	0·77200
	N		0·49578	0·77082	0·77140
XVII	N-3	766·95	0·60131	0·77126	0·77164
	N		0·50375	0·77170	0·77209
XVIII	N-3	767·64	0·60199	0·77144	0·77181
	N		0·50424	0·77176	0·77214

## Dritte Darstellungsmethode

XIX	G	755·85	0·77288	0·77125	0·77187
XX	G	763·91	0·78122	0·77135	0·77183
XXI	G	762·78	0·78033	0·77161	0·77211
	N-3		0·59838	0·77170	0·77215
XXII	G	754·06	0·77115	0·77125	0·77188
	N-3		0·59123	0·77130	0·77188
XXIII	G	759·95	0·77750	0·77167	0·77224
	N-3		0·59607	0·77158	0·77207

## Mittelwerte:

1. Methode	0·77185	(13 Messungen)
2. „	0·77185	(10 „ )
3. „	0·77200	( 8 „ )
Kolben N-3	0·77182	(14 Werte)
„ N	0·77193	(12 „ )
„ G	0·77199	( 5 „ )

## Allgemeiner Mittelwert

$$L_0 = 0\cdot77190$$

Die Übereinstimmung sowohl nach Darstellungsmethode wie nach Kolben ist eine sehr befriedigende, so daß die Anwesenheit von Verunreinigungen (schwerere oder leichtere wie Ammoniak) sowie von systematischen Fehlern ausgeschlossen erscheint.

Es ist noch die Korrektur wegen der Adsorption durch die Gefäßwände einzuführen. Nach den Messungen von *Crespi* und *Moles* ist diese Korrektur bei 760 mm und für Kolben der obigen Fassung im Mittel  $-0\cdot0002\text{ g}$ . Somit wäre der korrigierte Wert als rund  $L_0 = 0\cdot77170$  anzunehmen.

Dieser Wert ist mit dem von *Leduc* bestimmten identisch und fällt beträchtlich höher wie sämtliche andere Werte aus.

Messungen des Litergewichtes bei Drucken unter einer Atmosphäre, die jetzt beinahe abgeschlossen sind, werden uns die genaue Berechnung von  $1 + \lambda$  erlauben, und so werden wir bald auch einen genauen Wert für das Molargewicht von  $\text{NH}_3$  bzw. für das Atomgewicht von  $\text{N}_2$  wiedergeben können.