

# Die Molarverhältnisse $\text{CO}_2:\text{O}_2$ und $\text{N}_2\text{O}:\text{O}_2$

## Neue Revision der Atomgewichte von Kohlenstoff und Stickstoff

Von

E. MOLES und (Frl.) T. TORAL

Instituto Nacional de Fisica y Quimica, Madrid

Mit einer Figur im Text

(Eingegangen am 5. 10. 1936; vorgelegt in der Sitzung am 15. 10. 1936)

Obwohl das Atomgewicht von Kohlenstoff als Grundwert in unserem System der Atomgewichte gilt, ist die relative Genauigkeit, mit welcher diese Zahl in der internationalen Tabelle angegeben wird, nämlich  $C=12'00$ , viel kleiner als die der übrigen Grundwerte (Ag, Cl, Br, J, N usw.). Mehrere jüngst erschienene Arbeiten sprechen aber dafür, daß jenes Atomgewicht wahrscheinlich zwischen  $C=12'005$  und  $12'010$  liegt. Die Atomgewichtskommission hat in ihrem sechsten Bericht auf diesen Tatbestand Bezug genommen, sieht jedoch von einer Änderung ab, da „die Ergebnisse chemischer Atomgewichtsbestimmungen, die sich derzeit im Gange befinden, abgewartet werden sollen“.

MOLES und SALAZAR<sup>1</sup> haben das Litergewicht von CO einer gründlichen Revision unterzogen und mit  $\text{O}_2$ , unter genau den gleichen Bedingungen gemessen, verglichen. Gleichzeitig wurde noch das Molarverhältnis mit dem zu CO isotheren  $\text{N}_2$  bestimmt. Daraus ergibt sich

$$C = 12'006(5) \text{ und } N = 14'003(3)$$

auf  $\text{O} = 16'000$  bezogen. Kurz zuvor hatten WOODHEAD und WHYTLAW GRAY<sup>2</sup> mit der Mikrowaage das Molarverhältnis  $\text{CO}:\text{O}_2$  und daraus

$$C = 12'010$$

abgeleitet. Andererseits haben kürzlich CAWOOD und PATTERSON<sup>3</sup> vorläufige Versuche mit einer neuen Mikrowaage über die Molarverhältnisse  $\text{C}_2\text{H}_4:\text{O}_2$ ,  $\text{CO}_2:\text{O}_2$  und  $\text{N}_2\text{O}:\text{O}_2$  ausgeführt, die zum Werte  $C = 12'012$ ,  $C = 12'010$  und  $N = 14'007$  geführt haben.

<sup>1</sup> E. MOLES und T. SALAZAR, An. Soc. Fis. Quim. **32** (1934) 954.

<sup>2</sup> WOODHEAD und WHYTLAW GRAY, J. chem. Soc. London **1933**, 846.

<sup>3</sup> W. CAWOOD, Nature **135** (1935) 232.

Die neuesten Messungen von ASTON über die Masse leichter Atome<sup>4</sup> und die in dem ersten Bericht der Atom-Kommission für den Umwandlungsfaktor (1'00025) sowie für das Isotopenverhältnis  $\text{C}_{12} : \text{C}_{13}$  (99'3 : 0'7) angenommenen Werte ergeben

$$C = 12'007 \pm 0'001,$$

auf die chemische Skala bezogen.

G. P. BAXTER und A. H. HALE<sup>5</sup> haben sorgfältige Verbrennungen von kohlenstoffreichen Kohlenwasserstoffen, insbesondere Chrysen, Triphenylbenzol und Anthrazen ausgeführt. Aus der  $\text{CO}_2$ - und  $\text{H}_2\text{O}$ -Menge wurde vorläufig

$$C = 12'009$$

abgeleitet und als obere Grenze betrachtet.

Endlich, wenn das von BAXTER und HALE<sup>6</sup> bestimmte Verhältnis  $\text{Na}_2\text{CO}_3 : \text{J}_2\text{O}_5$  mit dem richtigen Wert der Dichte von  $\text{J}_2\text{O}_5$   $d = 5'26$  auf das Vakuum reduziert wird<sup>7</sup> so leitet man für Kohlenstoff unter Annahme der wahrscheinlichsten Werte  $J = 126'917$  und  $\text{Na} = 22'997$

$$C = 12'005$$

ab.

Wir haben inzwischen die Frage nach dem wahrscheinlichsten Wert für das Atomgewicht von Kohlenstoff wieder aufgegriffen, indem wir eine gründliche Revision der Molarverhältnisse  $\text{CO}_2 : \text{N}_2\text{O} : \text{O}_2$  nach der Grenzdichte-Methode ausgeführt haben. Darüber wird im folgenden berichtet.

\* \* \*

In einer früheren Abhandlung<sup>8</sup> über das Verhältnis  $\text{CO} : \text{O}_2$  hat der eine von uns (M.) die Grundlage einer genauen Anwendung der sogenannten Grenzdichte-Methode zur Bestimmung der Molekulargewichte von Gasen auseinandergesetzt. Wenn wir die Gewichte gleicher Volumina des betreffenden Gases und von Sauerstoff bei  $0^\circ$  und unter verschiedenem Drucke vergleichen, so läßt sich eine Reihe von Verhältnissen aufstellen, die bis zum Druck  $p = 0$  extrapoliert, das dem idealen Gaszustand entsprechende Verhältnis liefert:

<sup>4</sup> ASTON, *Nature* **137** (1936) 359.

<sup>5</sup> G. P. BAXTER und A. H. HALE, *J. Am. chem. Soc.* **58** (1936) 510.

<sup>6</sup> G. P. BAXTER und A. H. HALE, *J. Am. chem. Soc.* **56** (1934) 615.

<sup>7</sup> E. MOLES und P. VILLAN, *An. Soc. Fis. Quim.* (im Druck).

<sup>8</sup> E. MOLES und M. T. SALAZAR, *An. Soc. Fis. Quim.* **32** (1934) 954.

$$\frac{L_p^x}{L_p^0}, \frac{L_{p'}^x}{L_{p'}^0}, \frac{L_{p''}^x}{L_{p''}^0}, \dots \dots \frac{L^x}{L^0} \lim$$

wo  $p, p', p'', \dots$  immer zwischen 1'0 und 0'5 Atm liegen. Messungen unter einer halben Atmosphäre zeigen außer der kleineren Genauigkeit der Druckwerte den großen Nachteil, daß die Absorptionskorrektur wegen des bekannten Verlaufes der Absorptionskurve bei kleinem Drucke sehr unsicher wird. Bezeichnen wir mit  $M$  und  $M^0$  die Molekulargewichte des geprüften Gases und von Sauerstoff. so hat man

$$\frac{L^x}{L^0} \lim = \frac{M^x}{M^0} \text{ und daraus}$$

$$M^x = 32 \cdot \frac{L^x}{L^0} \lim$$

Auf diese Weise kann man auf die Berechnung oder Benutzung des normalen Molarvolums, sowie auf die Berücksichtigung der sogenannten Abweichung vom AVOGADROschen Gesetz verzichten. Dagegen halten wir es für unbedingt nötig, gleichzeitig mit der Bestimmung des Litergewichtes des geprüften Gases auch die des Sauerstoffs im gleichen Apparat unter sonst identischen Bedingungen auszuführen. So läßt sich eine Reihe von Fehlerquellen beseitigen und gleichzeitig ein direkter Vergleich zum Eichgas herstellen.

Dieses Verfahren scheint durch die neuesten Resultate verschiedener Autoren über den geradlinigen Verlauf der Funktion  $p v = f(p)$  bestens gestützt<sup>9</sup>. Die Wahl von Sauerstoff als Eichgas könnte vielleicht nicht mehr als richtig angesehen werden, nachdem auf experimentellem Weg kleine Verschiebungen im Isotopenverhältnis  $O_{16} : O_{18}$  bestätigt worden sind<sup>10</sup>. Die Änderungen bleiben aber innerhalb der Fehlergrenze, d. h. unter  $10^{-5}$ .

In unserer früheren Abhandlung wurden mehrere Verbesserungen der Meßtechnik beschrieben, die die Genauigkeit bei den

<sup>9</sup> Siehe z. B. CAWOOD und PATTERSON, J. chem. Soc. London 1933, 620; BAXTER und STARKWEATHER, Proc. Am. Ac. Sc. 12 (1926) 699; M. FRANCIS, Trans. Faraday Soc. 31 (1935) 1328.

<sup>10</sup> M. DOLE, J. chem. Physics. 4 (1936) 275; MORITA und TITANI, Bull. chem. Soc. Japan 11 (1936) 414.

meisten Hilfswerten bis zur Ordnung  $10^{-5}$  zu steigern erlaubten. Es ist uns gelungen, diese Genauigkeit in allen Fällen zu erreichen.

Die so realisierte Methode besitzt sämtliche Vorteile der besten Messungen mit der Mikrowaage ohne einen einzigen deren Nachteile<sup>11</sup>. Bei der Bestimmung der Litergewichte unter sonst identischen Bedingungen fallen eine Anzahl Fehler, die eine große Bedeutung für den absoluten Wert des Litergewichts besitzen, beim Einstellen des Verhältnisses praktisch weg. Solches geschieht z. B. mit dem Fehler der Meßskala, der Dichte des benutzten Quecksilbers, dem Volum der Dichtekolben, dem Wert von  $g$  bei  $45^\circ$  Breite, der Korrektur für die Meniskenhöhe, dem absoluten Wert für das Litergewicht von Sauerstoff, dem Wert des normalen Molarvolums. Alle diese Fehlerquellen wirken in gleicher Weise auf Zähler und Nenner des Verhältnisses. Dagegen soll man das größte Gewicht auf die Bestimmung von Druck und Gewicht des Gases, Absorption und Temperatur legen.

Die Bestimmung des Litergewichtes geschah nach der von uns modifizierten Methode von REGNAULT. Diese Methode ist so oft beschrieben worden, daß wir auf eine neue Beschreibung verzichten können. Wir wollen nur auf die Einzelheiten, die uns erlaubt haben, die gewünschte Genauigkeit zu erreichen, besonders hinweisen.

\* \* \*

Die Einrichtung zur Litergewicht-Bestimmung läßt sich auf dem schematischen Bild (Fig. 1) leicht ersehen. *A* und *B* stellen die Dichtekolben dar, die in zerstoßenes Eis eingelegt werden und am Einfüllungs-Apparat an den Glashähnen 2 und 5 festgeklemmt stehen. *C* ist ein mit Apiezonöl (*B*) gefüllter Druckkompensator, dazu bestimmt, den vollen Druckausgleich zwischen Dichtekolben und Barometer anzugeben. Gleichzeitig dient er noch dazu, das Quecksilber des Barometers vom geprüften Gas zu isolieren. Die Einstellung des Gleichgewichts wird durch Hahn 11 mittelst Preßluft, bzw. Vakuum, bewirkt, und die genaue Ablesung geschieht mittels einer Projektionsvorrichtung; die Menisken des Kompensators erscheinen so auf einer in Millimeter geteilten

---

<sup>11</sup> In der Tat läßt sich bei unserem Verfahren der Fehler, der von der Gasabsorption an den Glaswänden herkommt, praktisch beseitigen, was in den Messungen mit der Mikrowaage nicht geschieht. Außerdem läßt sich in jedem Falle der absolute Wert für das Litergewicht des Sauerstoffes als Eichmaß der Genauigkeit ableiten.

matten Glasplatte in einer Vergrößerung von 1 : 10. Die erreichte Genauigkeit war  $\pm 0'003 \text{ mm}$  Quecksilber.

Das eigentliche Barometer *B* ist in einem eisernen, mit Glasfenstern versehenen Wasserbad eingebaut. Beide Schenkel des Barometers liegen auf derselben Vertikalen, damit die Ablesung

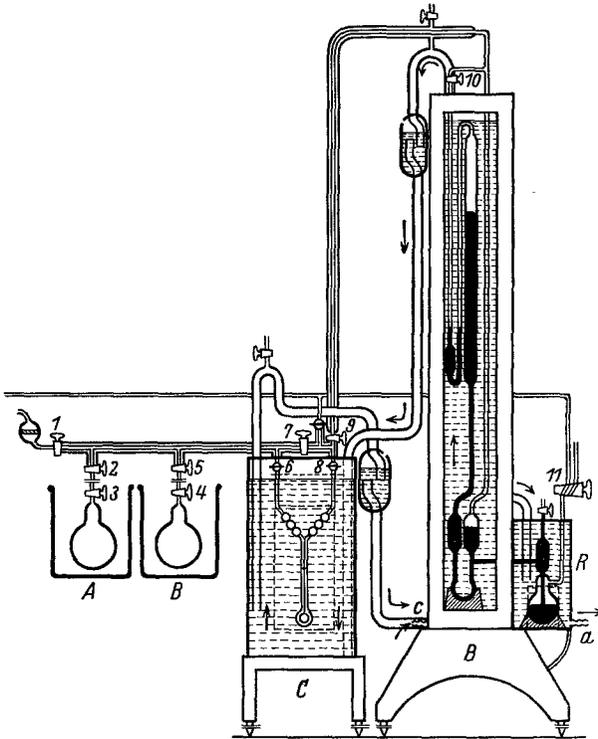


Fig. 1.

beider Menisken mit kleinsten Parallaxenfehlern ermöglicht wird. Dieses Barometer war mit dem Quecksilberreservoir *R* direkt verschmolzen, um jede Berührung und Verschmierung des Quecksilbers mit Gummischläuchen oder mit gefetteten Glashähnen zu verhindern. Sowohl der Druckkompensator, als auch das Quecksilberreservoir waren in entsprechende, mit Glasfenstern versehene Wasserbäder eingestellt. Diese Wasserbäder waren mit dem Barometerbad mittels Niveauröhren verbunden, um eine ständige Zirkulation des Wassers bis zur Erreichung des Temperaturgleichgewichtes im ganzen System in dem Sinne der Pfeile und von *c* bis *a*, durch eine eingeschaltete Zentrifugalpumpe möglich

zu machen. Diesen Temperatúrausgleich halten wir für die Genauigkeit der Druckablesung als grundsätzlich notwendig.

Sämtliche Verbindungsrohren der Meßvorrichtung waren entweder doppelwandig und mit evakuiertem Zwischenraum (DEWAR'S Röhre) oder mit Asbestschnur sorgfältig isoliert, um den Temperatúrausgleich zu sichern.

Wie schon angedeutet, geschieht die Handhabung des Quecksilbers im Barometer durch Hahn 11 mittels Luftdruck oder Vakuum. Die Luft wurde selbstverständlich im voraus gereinigt und getrocknet. Die Füllung des Barometers wurde im Hochvakuum (unter  $0.005 \text{ mm}$ ) mit frisch destilliertem Quecksilber nach dem im hiesigen Laboratorium üblichen Verfahren vorgenommen.

Der Druck wurde auf einer Glasskala, deren Teilung direkt der Barometerwand angelegt war, mit okularem Fadenkreuz und Mikrometerschraube in  $\frac{1}{100} \text{ mm}$  geteilt, abgelesen. Mit einer besonderen Beleuchtungsvorrichtung, die schon früher beschrieben wurde<sup>12</sup>, konnte man direkt  $\pm 0.003 \text{ mm}$  schätzen. Die Glässkala wurde im hiesigen Institut auf einer Teilmaschine von der S. I. P.<sup>13</sup> Modell 0050 und mit einem Gestell von A. Schütte, Köln-Deutz, geteilt und mit Flußsäure geätzt. Sie wurde dann auf einem Präzisionskomperator, auch von der S. I. P., mit einem normalen Nickelstahl-Maßstab (zu 45%) geeicht. Der normale Maßstab n° 118 R, auch von der S. I. P. stammend, war mit dem Prüfungsschein des Bureau International des Poids et Mesures versehen. Aus unseren Messungen stellen wir fest, daß der lineare Ausdehnungskoeffizient des Glases  $= 9.3 \cdot 10^{-6}$  war, und daß die Skala eine Korrektur von  $+133 \cdot 10^{-7} \text{ mm}$  pro Millimeter verlangte.

Als Beispiel der Druckablesungen geben wir hier das Protokoll der Reihe II vom Sauerstoff und Reihe III vom Kohlendioxyd wieder:

*Sauerstoff* bei 760 mm.

<i>t</i>	Oberer Meniskus	Unterer Meniskus	Druck
22°90'	810'697	41'833	768'864 mm
	810'707	41'840	768'867 „
	810'707	41'835	768'872 „
		Mittel	768'867 mm
		auf 0° reduziert	765'820 mm

<sup>12</sup> Siehe MOLES und SANCHE, Ann. Soc. Fis. Quim. 32 (1934) 931.

<sup>13</sup> S. I. P. soll die Societé genevoise d'Instruments de Physique bezeichnen.

*Kohlendioxyd bei 570 mm.*

<i>t</i>	Oberer Meniskus	Unterer Meniskus	Druck
18'00°	613'395	35'617	577'778 mm
	613'387	35'603	577'784 „
	613'372	35'601	577'771 „
			Mittel 577'778 mm
			auf 0° reduziert 575'970 mm

Der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes beträgt im ersten Fall 0'25, im zweiten  $0'70 \cdot 10^{-5}$ . Vor jeder Ablesung wurde das Gleichgewicht zerstört und wieder eingestellt, damit etwaige systematische Fehler wegfallen.

Die Konstanz der Meniskenhöhe bei verschiedenem Druck wurde bei einer Reihe von Messungen bestätigt. Anbei geben wir einige Zahlen wieder:

Druck	Oberer Meniskus	Unterer Meniskus	Diff.
760 mm	0'901 mm	0'902 mm	+0'001
570 „	0'904 „	0'904 „	$\pm 0'000$
475 „	0'903 „	0'902 „	-0'001
380 „	0'907 „	0'905 „	-0'002

Die Abweichungen liegen innerhalb der experimentellen Fehler, so daß sie vernachlässigt werden können. Wir kommen zum Schluß, daß Druckmessungen höchstens mit einem Fehler der Größenordnung  $10^{-5}$  behaftet sind. Die Temperatur war innerhalb jeder Druckmessung auf  $\pm 0'01^\circ$  konstant.

Die in dieser Arbeit benutzten Dichtekolben wurden von uns auf bekannte Weise mit Wasser von 0° neuerlich geeicht. Anbei geben wir die entsprechenden Werte wieder:

## Kolben A

Tara ohne Hahn . . . . .	80'50 g
Mittelvolum . . . . .	580'995 $\pm 0'005$ Milliliter

## Kolben B

Tara ohne Hahn . . . . .	57'45 g
Mittelvolum . . . . .	454'735 $\pm 0'005$ Milliliter

Einfüllung und Evakuierung der Kolben geschieht bei 0°, weshalb diese im Eisbad gehalten werden. Wir hielten es für notwendig, die Temperaturkonstanz des Eisbades während jeder Messung zu bestätigen. Dafür haben wir ein BECKMANN'sches Thermometer benützt, das in reinem, ausgekochtem, destilliertem Wasser geeicht war. Als Beispiel geben wir hier einige Zahlen wieder:

Thermometer in reinem Eis . . . . .	5'368° C	
Bad von gewöhnlichem Eis		
Kolben leer . . . . .	5'369°	„ +0'001
Kolben gefüllt . . . . .	5'366°	„ —0'002
Kolben leer . . . . .	5'367°	„ —0'001
Kolben gefüllt . . . . .	5'368°	„ ±0'000
Kolben leer . . . . .	5'368°	„ ±0'000

Wie man sieht, ist die Temperaturkonstanz der verschiedenen Messungsreihen in absoluter Zählung durchaus befriedigend. Der Fehler dürfte höchstens  $0'5 \cdot 10^{-5}$  erreichen.

Die Wägung der Dichtekolben bei Verwendung von Gegenwichten von gleichem Material, gleicher äußerer Oberfläche und möglichst gleichem äußeren Volum, wurde auf einer Präzisionswaage von Kaiser und Sievers, Hamburg, mit einer Empfindlichkeit  $\pm 0'01 \text{ mg}$  und einer Belastung von  $200 \text{ g}$  gemacht. Es wurden immer Doppelwägungen ausgeführt und die leeren Kolben bis unter  $0'001 \text{ mm}$  evakuiert, damit die Anwendung der Adsorptionskorrektur richtig sei.

Der verwendete Gewichtssatz, auch von Kaiser und Sievers, wurde nach der Methode von RICHARDS geeicht und mit dem größeren Satz, der zur Eichung der Dichtekolben diente, verglichen.

Die Präzisionswaage war auf einem erschütterungsfreien Gestell aufgestellt, das direkt in einen im Institutskeller liegenden Betonblock eingemauert war und frei durch den Fußboden ging. Sie war mit einem gläsernen Doppelkasten geschützt und mit einem Ablesungs-Mikroskop versehen. Die Wägung geschah immer in gleichen Tageszeiten, insbesondere, wenn die große Röntgenanlage des Instituts nicht im Gang war. Wir konnten wiederholt beobachten, daß, obwohl diese Einrichtung vom Wägezimmer durch vier andere Arbeitszimmer getrennt war, während ihrer Tätigkeit die Wägung immer gestört wurde.

Wie bekannt, erleiden die Kolben beim Evakuieren eine Volumverminderung, die sich nach der empirischen Formel von MOLES und MIRAVALLES<sup>14</sup> berechnen läßt. Wird das Litergewicht bei verschiedenem Drucke bestimmt, so bedürfen die Resultate zweier kleiner Korrekturen: Einerseits wird mit abnehmendem Druck das Kolbenvolum kleiner, was eine Vermehrung des Litergewichtes mit sich bringt. Andererseits wird die verdrängte Luft-

<sup>14</sup> MOLES und MIRAVALLES, J. Chim. physique 21 (1924) 1.

menge bei abnehmendem Druck kleiner, somit auch die Vakuumkorrektur kleiner. Im Laufe dieser Messungen sind wir auf eine andere kleine Fehlerquelle aufmerksam geworden. Werden die Kolben nach der üblichen Technik mit einem Gas, das viel dichter als die Luft ist, gefüllt, so bleibt der äußere Teil der Hahnkapillare mit dem schweren Gas gefüllt und da dieses sehr langsam herausdiffundiert, erhalten wir in der Wägung einen Gewichtsüberschuß, der je nach der Größe der Kolben und dem Durchmesser der Kapillare eine oder mehrere Einheiten der vierten Dezimalstelle erreicht.

In neuester Zeit wird bei den Präzisionsmessungen empfohlen, die Änderung der Luftdichte während der Wägung wegen der Vakuumreduktion in Betracht zu ziehen. Wenn wir diese Frage in unserem Fall näher betrachten, so sieht man, daß diese Änderungen der Luftdichte auch unter extremen äußeren Bedingungen keinen beträchtlichen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate ausüben. So stellt sich heraus:

	Temperatur	Druck	Gewicht eines $\text{cm}^3$ Luft	Litergewicht	Korrektur	
					<i>a</i>	<i>b</i>
a)	25°0 C	685 mm	0'00107 g	O <sub>2</sub> 1'42894	-183·10 <sup>-6</sup>	-196·10 <sup>-6</sup>
b)	17°0 "	710 "	0'00115 "	CO <sub>2</sub> 1'97694	-251·10 <sup>-6</sup>	-270·10 <sup>-6</sup>
				N <sub>2</sub> O 1'97821	-251·10 <sup>-6</sup>	-270·10 <sup>-6</sup>

Wie man sieht, liegen auch hier die Differenzen innerhalb der Fehlergrenze. Die Abweichung sollte im Mittel etwa 0'3 bis 0'5·10<sup>-5</sup> betragen.

Als Beispiel geben wir das Protokoll von ein paar Wägungen wieder:

Kolben B. Reihe Nr. 2 vom O<sub>2</sub>, bei 380 mm.

	Rechter Arm	Linker Arm
Kolben leer . . . . .	K=G + 2'23363	K=G + 2'23408
Kolben gefüllt . . . . .	K=G + 1'90207	K=G + 1'90250
Kolben leer . . . . .	<u>K=G + 2'23367</u>	<u>K=G + 2'23409</u>
O <sub>2</sub> -Gewicht	0'33158	0'33159
Mittelwert	0'331585 ± 0'000005	

Kolben A. Reihe Nr. 1 vom CO<sub>2</sub>, bei 760 mm.

	Rechter Arm	Linker Arm
Kolben leer . . . . .	K=G + 3'95203	K=G + 3'95263
Kolben gefüllt . . . . .	K=G + 2'82083	K=G + 2'82140
Kolben leer . . . . .	<u>K=G + 3'95203</u>	<u>K=G + 3'95261</u>
CO <sub>2</sub> -Gewicht	1'13120	1'13122
Mittelwert	1'13121 ± 0'00001	

Sämtliche Gasgewichte wurden auf das Vakuum reduziert und wir haben diese Korrektur, sowie die der Kompressibilität des Gases, die Reduktion der Messungen auf Meeresniveau und auf  $45^\circ$  Breite und die Adsorptionskorrektur bequemlichkeitshalber direkt auf den Litergewichtswert bezogen. Für die Absorptionskorrektur haben wir die Zahlen von M. CRESPI, die im hiesigen Institut bestimmt wurden, verwendet<sup>15</sup>.

*Darstellung und Reinigung der Gase. Resultate.* Sauerstoff wurde erhalten: a) Durch Pyrolyse von reinem, umkristallisiertem  $\text{KMnO}_4$  im Vakuum. b) Durch Pyrolyse eines äquimolaren Gemisches von  $\text{NaClO}_3$  und  $\text{KClO}_3$  im Vakuum. Beide Salze wurden mehrmals umkristallisiert und dem Gemisch etwa 20% der  $\text{MnO}_2$ -Rückstand aus der ersten Darstellungsweise des Sauerstoffs als Katalysator zugesetzt. Die Gasentwicklung ging ganz regelmäßig bei  $270^\circ \text{C}$  vor sich. Die Heizung geschah in beiden Fällen mit kleinen elektrischen Öfen.

In jedem Falle wurde das entwickelte Gas zur Zerstörung der begleitenden Ozonspuren durch ein kleines Quecksilberventil geleitet, dann über Kalilauge und Kalipastillen gereinigt und mit konzentrierter Schwefelsäure und reinem, umsublimiertem  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Während der Reinigung ging das Gas durch mehrere in der Leitung eingeschmolzene SCHOTT'sche Glasfrittenfilter hindurch; so konnten sämtliche vom Gas mitgerissene feste oder flüssige Verunreinigungen, sogar der größte Teil des Quecksilberdampfes zurückgehalten werden. In einigen Fällen wurde das Gas noch verflüssigt und noch durch ideale Verdampfung (Durchsprudeln durch flüssiges Gas) physikalisch gereinigt.

Tabelle 1.  
Sauerstoff unter 760 mm Druck.

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	B	761'24	0'65044	1'42803	1'42892	1'42892
2	A	765'81	0'83605	1'42806	1'42892	
	B	765'81	0'65433	1'42802	1'42890	1'42891
3	A	731'58	0'79868	1'42805	1'42897	
	B	731'58	0'62510	1'45805	1'42899	1'42898
4	A	761'69	0'83154 <sub>5</sub>	1'42805 <sub>5</sub>	1'42893	
	B	761'69	0'65083	1'42806	1'42896	1'42894 <sub>5</sub>
allgemeines Mittel 1'42894 $\pm$ 0'0001(2)						

<sup>15</sup> M. CRESPI, An. Soc. Fis. Quim. 25 (1927) 25; 27 (1929) 108; 30 (1932) 520.

Die Resultate geben wir in Tabelle 1 wieder. Dabei bedeutet:  $P_0$  auf  $0^\circ$  korrigierter Einfüllungsdruck,  $s$  die gewogene Gasmenge,  $L_b$  das Brutto- und  $L_0$  das korrigierte Litergewicht.

Bei Nr. 1, 2 und 3 wurde Sauerstoff nach der Methode *a*, in Nr. 4 nach der Methode *b* dargestellt, verwendet. Die Mittelwerte des korrigierten Litergewichtes sind je nach Darstellungsmethode und dem benützten Kolben

Darstellungsmethode	$L_0$	Kolben	$L_0$
<i>a</i>	1'42894	<i>A</i>	1'42894
<i>b</i>	1'42894 <sub>5</sub>	<i>B</i>	1'42894

Die Identität aller dieser Werte schließt jeden systematischen Fehler aus. Nr. 4, dessen Mittelwert mit dem allgemeinen Mittelwert identisch ist, wurde mit einem chemisch und physikalisch gereinigten Gas ausgeführt, so daß man auf dessen große Reinheit schließen darf. Der hier angegebene allgemeine Mittelwert ist mit dem bei früheren Arbeiten vom Institut erhaltenen, sowie mit neuen noch unveröffentlichten Resultaten identisch:

	$L_0$	Methode
MOLES und GONZALEZ (1921)	1'42892	Kolben
MOLES und CRESPI (1922)	1'42895	Volummeter
MOLES und SALAZAR (1934)	1'42895	Kolben
MOLES und ROQUERO (1936)	1'42895	Volummeter
MOLES und GARRIDO (1936)	1'42894	Kolben
	<u>1'42894</u>	

Er stimmt auch mit dem besten von BAXTER und STARK-WEATHER<sup>16</sup> erhaltenen Mittelwert überein. Die Genauigkeit ist aber größer, als bei allen früheren Arbeiten, so daß damit eine gründliche Eichung unseres Apparates verwirklicht worden ist.

Tabelle 2.  
Sauerstoff unter 506'67 mm.

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	<i>A</i>	477'55	0'52117	0'95170	1'42849	1'42846(5)
	<i>B</i>	477'55	0'40788 <sub>5</sub>	0'95167	1'42844	
2	<i>A</i>	510'928	0'55763	0'95177	1'42854	1'42853(5)
	<i>B</i>	510'928	0'34643 <sub>8</sub>	0'95175 <sub>7</sub>	1'42853	
allgemeines Mittel 1'42850 ± 0'00002(3)						

<sup>16</sup> G. P. BAXTER und STARKWEATHER, Proc. Am. Ac. Sc. 12 (1926) 699.

Bei diesen Messungen wurde nur Sauerstoff verwendet, der nach der Methode *b* dargestellt und in jedem Falle chemisch und physikalisch gereinigt war. Die Mittelwerte für beide Kolben:  $A=1'42851(5)$  und  $B=1'42848(5)$  stimmen gut überein.

Tabelle 3.  
Sauerstoff unter 380 mm.

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	<i>A</i>	387'64	0'42298	0'71366	1'42819	1'42815(5)
	<i>B</i>	387'64	0'33103	0'71361	1'42812	
2	<i>A</i>	388'24	0'42369	0'71375	1'42836	1'42832(5)
	<i>B</i>	388'24	0'33158 <sub>5</sub>	0'71370	1'42829	
3	<i>A</i>	371'09	0'40503	0'71384	1'42856	1'42843(5)
	<i>B</i>	371'09	0'31694	0'71370	1'42831	
4	<i>A</i>	383'91	0'41892	0'71368	1'42823	1'42827(5)
	<i>B</i>	383'91	0'32789	0'71371	1'42832	
5	<i>A</i>	393'08	0'42893 <sub>5</sub>	0'71369	1'42824	1'42828(5)
	<i>B</i>	393'08	0'33573	0'71372	1'42833	

allgemeines Mittel 1'42829(5)  $\pm$  0'00003(7)

Bei Nr. 2 wurde der Sauerstoff durch Pyrolyse von reinem käuflichen  $\text{KMnO}_4$  erhalten. In allen übrigen Reihen wurde das von uns mehrmals umkristallisierte  $\text{KMnO}_4$  verwendet. Die Mittelwerte für beide Kolben  $A=1'42831(6)$  und  $B=1'42827(4)$  stimmen gut überein.

*Kohlendioxyd.* Reines  $\text{CO}_2$  wurde immer durch Erhitzen von reinem  $\text{NaHCO}_3$  im Vakuum bei etwa 90—95° C im elektrischen Ofen dargestellt. Das  $\text{NaHCO}_3$  wurde durch Einleiten von reinem  $\text{CO}_2$ -Gas in eine gesättigte  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Lösung unter ständiger Rührung in kleinen Kristallen rein ausgefällt. Die Fällung wurde dreimal wiederholt und die Kristalle nach Zentrifugierung im Vakuum bei 40—50° C getrocknet.

Das bei der Zersetzung von  $\text{NaHCO}_3$  gebildete Wasser wurde größtenteils mit einem Kältegemisch (Eis-Salz) kondensiert, und das  $\text{CO}_2$  über konzentrierter  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet, durch Glasfrittenfilter filtriert, mit flüssiger Luft kondensiert und wiederholt unsublimiert.

Mit dem so gereinigten Gas haben wir zwei Reihen Messungen angestellt, zunächst nach der gewöhnlichen Technik ohne

Eliminierung des Gases aus der Hahnkapillare vor der Wägung. In den Tabellen behalten die Zeichen die gleiche Bedeutung wie früher.

Tabelle 4.  
Kohlendioxyd unter 760 mm.

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	A	748'90	1'13121	1'97584 <sub>5</sub>	1'97705 <sub>5</sub>	1'97707(5)
	B	748'90	0'88538	1'97587 <sub>5</sub>	1'97709 <sub>5</sub>	
2	A	747'97	1'12976	1'97579 <sub>5</sub>	1'97702 <sub>5</sub>	1'97704(5)
	B	747'97	0'88421	1'97583 <sub>5</sub>	1'97706 <sub>5</sub>	
3	A	762'33	1'15152 <sub>5</sub>	1'97590	1'97697 <sub>5</sub>	1'97701
	B	762'33	0'90128	1'97595 <sub>5</sub>	1'97704 <sub>5</sub>	
allgemeines Mittel 1'97704(3) $\pm$ 0'00001(6)						

Die Mittelwerte für beide Kolben zeigen einen kleinen Unterschied, der systematisch in den folgenden Messungsreihen wieder zu finden ist. Kolben A=1'97701(5); Kolben B=1'97706(5). Das Litergewicht ist merklich höher als das von anderen Autoren gefundene.

Tabelle 5.  
Kohlendioxyd unter 506'67 mm.

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	A	506'00	0'76263 <sub>5</sub>	1'31435	1'97260 <sub>5</sub>	1'97256(5)
	B	506'00	0'59685	1'31427	1'97252 <sub>5</sub>	
2	A	505'49	0'76178 <sub>5</sub>	1'31421	1'97241 <sub>5</sub>	1'97256(5)
	B	505'49	0'59631	1'31439	1'97271 <sub>5</sub>	
3	A	506'44 <sub>5</sub>	0'76323	1'31423	1'97243 <sub>5</sub>	1'97245
	B	506'44 <sub>5</sub>	0'59735 <sub>5</sub>	1'31423	1'97246 <sub>5</sub>	
4	A	506'65	0'76356	1'31427	1'97248 <sub>5</sub>	1'97247(5)
	B	506'65	0'59760	1'31423	1'97246 <sub>5</sub>	
allgemeines Mittel 1'97251 $\pm$ 0'00003(5)						

Die Mittelwerte für beide Kolben zeigen einen Unterschied in gleichem Sinne und gleicher Größe wie in Tabelle 4. Kolben A=1'97248(5); Kolben B=1'97254(5).

Tabelle 6.  
Kohlendioxyd unter 380° mm.

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	A	376'35	0'56653	0'98453	1'97016 <sub>5</sub>	1'97024
	B	376'35	0'44343	0'98459	1'97031 <sub>5</sub>	
2	A	386'77 <sub>5</sub>	0'58228	0'98363	1'97027 <sub>5</sub>	1'97021 <sub>5</sub>
	B	386'77 <sub>5</sub>	0'45569 <sub>5</sub>	0'98455	1'97015 <sub>5</sub>	
3	A	378'46 <sub>5</sub>	0'56968	0'98451	1'97012 <sub>5</sub>	1'97020
	B	378'46 <sub>5</sub>	0'44591	0'98457	1'97027 <sub>5</sub>	

allgemeines Mittel 1'97021(5)  $\pm$  0'00003(1)

In dem Mittelwert für beide Kolben zeigt sich wieder der gleiche Unterschied von 0'00006 zwischen *A* und *B*. Diese systematische Abweichung findet ihre Erklärung darin, daß die Hahnkapillare beim Kolben *B* etwa doppelt so groß wie beim Kolben *A* war. Die Resultate zeigen sonst eine ganz befriedigende Übereinstimmung. Bei der Suche nach der Ursache der oben erwähnten Fehlerquellen haben wir die Messungen mit Kohlendioxyd wiederholt. Bei jeder Messung mit gefülltem Kolben wurde, bevor dieser vom Apparat abgetrennt wurde, die Leitung mit trockener Luft gewaschen, damit die Bedingungen in der Kapillare beim leeren und beim gefüllten Kolben genau dieselben wären. Außerdem haben wir die Messungen bei vier verschiedenen Drucken ausgeführt, um eine gründliche mathematische Behandlung der Resultate zu ermöglichen.

Tabelle 7.  
Kohlendioxyd unter 760 mm (neue Reihe).

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	A	752'61	1'13673 <sub>5</sub>	1'97572	1'97694 <sub>5</sub>	1'97695
	B	752'61	0'88968 <sub>5</sub>	1'97572	1'97695 <sub>5</sub>	
2	A	765'63	1'15652	1'97592 <sub>5</sub>	1'97692 <sub>5</sub>	1'97691(5)
	B	765'63	0'90516	1'97589 <sub>5</sub>	1'97690 <sub>5</sub>	
3	A	759'56	1'14730 <sub>5</sub>	1'97585 <sub>5</sub>	1'97695 <sub>5</sub>	1'97695
	B	759'56	0'89794 <sub>5</sub>	1'97583	1'97694 <sub>5</sub>	

allgemeines Mittel 1'97693(8)  $\pm$  0'00000(5)

Die Mittelwerte für beide Kolben sind praktisch identisch [Kolben *A*=1'97694(1); Kolben *B*=1'97693(5)]. Daraus ergibt

sich, daß die obige Erklärung der beobachteten Differenz der Maßreihen der Tabellen 4, 5, 6 richtig war. Der allgemeine Mittelwert ist auch merklich niedriger, etwa  $-0'00010$ , er ist trotzdem etwas höher, als er von anderen Autoren früher gefunden worden ist<sup>17</sup>.

Tabelle 8.  
Kohlendioxyd unter 570 mm.

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	A	564'46	0'85110	1'47926	1'97354 <sub>5</sub>	1'97351(5)
	B	564'46	0'66610	1'47919	1'97348 <sub>5</sub>	
2	A	572'15	0'86275	1'47934	1'97351 <sub>5</sub>	1'97354(5)
	B	572'15	0'67526	1'47936 <sub>6</sub>	1'97357 <sub>5</sub>	
3	A	575'97	0'86853 <sub>5</sub>	1'47939	1'97352 <sub>5</sub>	1'97351(5)
	B	575'97	0'67976	1'47936	1'97350 <sub>5</sub>	

allgemeines Mittel 1'97352(5)  $\pm$  0'00001(4)

Die Mittelwerte für beide Kolben: Kolben A = 1'97352(8) und Kolben B = 1'97352(1) sind wieder praktisch identisch.

Tabelle 9  
Kohlendioxyd unter 475'00 mm.

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	A	471'92	0'71098	1'23169	1'97186 <sub>5</sub>	1'97180
	B	"	0'55642 <sub>5</sub>	1'23161	1'97173 <sub>5</sub>	
2	A	480'67	0'72424	1'23181	1'97190 <sub>4</sub>	1'97189(5)
	B	"	0'56683	1'23179 <sub>6</sub>	1'97188 <sub>5</sub>	
3	B	470'20	0'55442 <sub>5</sub>	1'23166	1'97185 <sub>5</sub>	1'97185(5)
4	B	480'40	0'56650 <sub>5</sub>	1'23179	1'97187 <sub>5</sub>	1'97187(5)

allgemeines Mittel 1'97185(3)  $\pm$  0'00003(0)

Bei den Versuchen Nr. 3 und 4 blieb der Kolben A nicht vakuumdicht. Die Mittelwerte für beide Kolben zeigen einen kleinen Unterschied, Kolben A = 1'97188; Kolben B = 1'97183(8) der innerhalb der Meßfehler liegt. Bei Nr. 4 wurde das CO<sub>2</sub> während 24 Stunden über wasserfreiem Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> getrocknet.

<sup>17</sup> Aus früheren Zahlen können wir folgende angeben: LORD RAYLEIGH 1'97673; LEDUC 1'97643; GUYE und PINTZA 1'97683; DESHUSSES 1'97686; MAAS und COOPER 1'97642; KLEMENC und BANKOWSKI 1'97676.

Tabelle 10.  
Kohlendioxyd unter 380 mm.

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	A	380'72	0'57311	0'98454	1'97015 <sub>5</sub>	1'97013(5)
	B	"	0'44854	0'98451	1'97011 <sub>5</sub>	
2	A	382'31	0'57549 <sub>5</sub>	0'98451 <sub>5</sub>	1'97007 <sub>5</sub>	1'97012(0)
	B	"	0'45043 <sub>5</sub>	0'98454 <sub>7</sub>	1'97016 <sub>5</sub>	
3	A	381'18	0'57379	0'98452	1'97010 <sub>5</sub>	1'97013(0)
	B	"	0'44909	0'98453	1'97015 <sub>5</sub>	
allgemeines Mittel 1'97012(8) $\pm$ 0'00001(3)						

Die Mittelwerte beider Kolben stimmen gut überein: Kolben A=1'97011, Kolben B=1'97014(5).

Stickoxydul. Reines umkristallisiertes  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  wurde im Vakuum bei etwa 230—250° C zersetzt. Das entwickelte Wasser wurde größtenteils in einer mit Eis-Salzgemisch gekühlten Ampulle kondensiert, das Stickstoffoxydul in einer Waschröhre mit einer sauren  $\text{FeSO}_4$ -Lösung von den Spuren von NO befreit und dann über konz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  und  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet.

Das trockene  $\text{N}_2\text{O}$  wurde mittels flüssiger Luft über wasserfreiem  $\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$  kondensiert und dann mehrere Male fraktioniert und umsublimiert. Sowohl das feste wie das flüssige Produkt waren ganz farblos. Das reine  $\text{N}_2\text{O}$ -Gas wurde in einem Vorratskolben aufbewahrt und vor jeder Füllung nochmals physikalisch gereinigt.

Tabelle 11.  
Stickoxydul unter 760 mm.

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	A	759'41	1'14782 <sub>5</sub>	1'97710	1'97825 <sub>5</sub>	1'97822
	B	"	0'89833	1'97702	1'97818 <sub>5</sub>	
2	A	755'40	1'14168 <sub>5</sub>	1'97698	1'97821 <sub>5</sub>	1'97822
	B	"	0'89356	1'97698	1'97822 <sub>5</sub>	
3	A	759'89	1'14851	1'97705	1'97819 <sub>5</sub>	1'97820(5)
	B	"	0'89891	1'97706	1'97821 <sub>5</sub>	
allgemeines Mittel 1'97821(5) $\pm$ 0'00001(2)						

Die Übereinstimmung ist völlig befriedigend. Die Mittelwerte für beide Kolben zeigen auch gute Übereinstimmung: Kolben  $A=1'97822(1)$ , Kolben  $B=1'97820(8)$ . Wie im Falle des Kohlendioxyds ist der allgemeine Mittelwert merklich höher als die Resultate anderer Autoren<sup>18</sup>. Da aber unsere Zahl vom Sauerstoffwert gestützt wird, so erscheint kein Zweifel über die Genauigkeit unserer Resultate berechtigt. Außerdem ist die von uns erreichte Genauigkeit bedeutend größer.

Tabelle 12.  
Stickoxydul unter 380 mm.

Nr.	Kolben	$P_0$	$s$	$L_b$	$L_0$	Mittel
1	A	373'35	0'56221	0'98489	1'97103	1'97104
	B	"	0'44002	0'98488	1'97105	
2	A	376'36	0'56673 <sub>5</sub>	0'98488	1'97096	1'97094
	B	"	0'44355	0'98484	1'97092	
allgemeines Mittel 1'97099 $\pm$ 0'00003						

Der Mittelwert für beide Kolben ist praktisch identisch: Kolben  $A=1'97099$ , Kolben  $B=1'97098$ . Wir haben weitere Messungen nicht als unbedingt nötig erachtet, da die erreichte Genauigkeit für genügend gehalten werden konnte.

#### Auswertung der Resultate.

Bei der zur Berechnung der sog. Abweichung vom AVOGADROschen Gesetz üblichen Methode wird das bei 760 mm bestimmte Litergewicht als genauer Grundwert willkürlich angenommen. Vernünftiger scheint es, jedem Wert bei verschiedenem Druck die entsprechende Genauigkeit beizumessen und dann wie

<sup>18</sup> Die in der Literatur vorhandenen Werte über  $N_2O$  sind folgende:

LEUC	1'9785
LORD RAYLEIGH	1'9777
GUYE u. PINTZAL	1'9777
Mittel 1'9780	

BATUECAS dagegen fand  $L_0=1'9804$ , J. Chim. physique 28 (1931) 572. Dieser Wert wie sämtliche von BATUECAS in Madrid erhaltenen Werte sind durch einen systematischen Fehler bei der Temperaturkorrektion des Druckes entstellt. Wir berichten andererseits darüber.

schon BAXTER und STARKWEATHER empfohlen haben<sup>19</sup>, den mathematischen Ausdruck für die Gerade, die am besten sämtlichen experimentell gefundenen Werten entspricht, zu berechnen. In einem solchen Ausdruck der Form

$$L_p = a + b p \quad 20$$

bedeutet  $a$  das Litergewicht unter dem idealen Druck  $p=0$ , d. h. das ideale Litergewicht. Es wird nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. In unserem Fall konnten wir angesichts der erreichten Genauigkeit bestätigen, daß auch eine einfache lineare Extrapolation genügen kann.

Ausgehend von unseren Resultaten für Sauerstoff leitet sich

$$L_p = 1'42764(3) + 0'001295 p$$

ab. Die lineare Extrapolation würde  $a = L_{\text{lim}} = 1'42765(0)$  ergeben.

Die nach obiger Formel berechneten Resultate stimmen mit den experimentell gefundenen gut überein:

	$p = 1'000$	$0'6667$	$0'5000$
Gef. $L_p$	1'42894(0)	1'42850(0)	1'42829(5)
Ber. $L_p$	1'42893(8)	1'42850(6)	1'42829(1)

Werden die Resultate für Kohlendioxyd auf gleiche Weise behandelt, so erhält man

$$L_p = 1'963331 + 0'013606 p.$$

Und

	$p = 1'0000$	$0'7500$	$0'6250$	$0'5000$
Gef. $L_p$	1'97693(8)	1'97352(5)	1'97185(0)	1'97012(8)
Ber. $L_p$	1'97693(7)	1'97353(5)	1'97183(5)	1'97013(4)

Aus dem Grenzwerte  $a$  für Kohlendioxyd und Sauerstoff errechnet sich das Verhältnis

$$\frac{1'963331}{1'427643} = 1'375226$$

und daraus das Molekulargewicht

$$M_{\text{CO}_2} = 32 \times 1'375226 = 44'007(2)$$

woraus sich das Atomgewicht

$$C = 12'007 \pm 0'0005$$

<sup>19</sup> BAXTER u. STARKWEATHER, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **14** (1928) 61.

<sup>20</sup> Aus oben angegebenen Gründen konnte man auf einen  $p^2$ -Term verzichten.

ableitet. Nimmt man die linear extrapolierten Grenzwerte, so leitet sich

$$\frac{1'963318}{1'42765} = 1'37521,$$

$$M_{\text{CO}_2} = 44'006(7) \quad \text{und} \quad C = 12'006(7)$$

ab, in befriedigender Übereinstimmung mit obigen Zahlen. Dieser Wert ist mit dem von MOLES und SALAZAR aus dem Verhältnis  $\text{CO}:\text{O}_2$  abgeleiteten, nämlich  $C = 12'006(4)$ , identisch<sup>21</sup>.

Wir hielten uns bei diesen Resultaten für berechtigt, beim  $\text{N}_2\text{O}$  die lineare Extrapolation zwischen 1'00 und 0'50 Atm. zu benutzen. Diese Extrapolation lieferte den Grenzwert

$$L_{\text{N}_2\text{O}}^{\text{lim}} = 1'96376(5),$$

womit als Verhältnis zum Sauerstoff  $= 1'37552(2)$ , und die Werte

$$M_{\text{N}_2\text{O}} = 44'016(7)$$

und

$$N = 14'008(3)$$

herauskommen. Dieser Wert des Atomgewichts vom Stickstoff ist wieder mit dem unter ähnlichen Bedingungen von MOLES und SALAZAR aus dem Verhältnis  $\text{N}_2:\text{O}_2$ , nämlich  $N = 14'008(3)$  abgeleiteten, identisch. Er stimmt auch mit dem neuesten auf chemischem Weg erhaltenen<sup>22</sup> aufs beste überein und bildet die sicherste Bestätigung des derzeit als Basis angenommenen Silberwertes  $\text{Ag} = 107'880$ .

\* \* \*

Es war interessant, den Einfluß der Adsorptions- sowie der Kapillarkorrektur auf die Resultate für die Atomgewichte zu bestätigen. Nehmen wir die für Adsorption nicht korrigierten Werte für  $\text{CO}_2$ , so leitet sich der Ausdruck

$$L_p = 1'96353(8) + 0'013502 p$$

ab. Die lineare Funktion besteht auch in diesem Fall, wie folgende Zahlen beweisen:

	$p = 1'0000$	$0'7500$	$0'6250$	$0'5000$
Gef. $L_p$	1'97704(5)	1'97365(0)	1'97199(0)	1'97028(5)
Ber. $L_p$	1'97704(0)	1'97366(4)	1'97197(7)	1'97028(9)

<sup>21</sup> Wir haben in den Werten von MOLES u. SALAZAR die kleine Korrektur für Adsorption eingeführt. Damit wird  $L_0 = 1'42893$  für Sauerstoff und  $L_0 = 1'25000$  für Kohlenoxyd unter 760 mm.

<sup>22</sup> HÖNIGSCHMID, ZINTL u. THILO, Z. anorg. allg. Chem. **163** (1927) 65; BAXTER u. GREENE, J. Amer. chem. Soc. **53** (1931) 604.

Mit dem Grenzwerte für  $\text{CO}_2$  und  $\text{O}_2$  erhält man das Verhältnis 1'375368 und daraus

$$M_{\text{CO}_2} = 44'011(8) \quad \text{und} \quad C = 12'011(8).$$

Dieser Wert für das Atomgewicht von Kohlenstoff ist den von WOODHEAD und WHYTLAW GRAY und von CAWOOD und PATTERSON mit der Mikrowaage erhaltenen sehr ähnlich und läßt die Vermutung sehr wahrscheinlich erscheinen, daß auch diese unter dem Einfluß des Adsorptionsfehlers entstanden sind.

Mit dem von der Kapillarkorrektion nicht korrigierten  $\text{CO}_2$ -Werte leitet man für das Verhältnis der Grenzwerte

$$\frac{1'963387}{1'42765} = 1'37525(8)$$

und daraus

$$M_{\text{CO}_2} = 44'008(2) \quad \text{und} \quad C = 12'008(2) \text{ ab.}$$

Der Einfluß der Kapillarkorrektion ist also viel schwächer und erklärt uns, warum aus den nicht korrigierten Werten vielfach ziemlich richtige Zahlen herauskommen.

\* \* \*

Aus obigen Darlegungen folgt:

a) Die Methode der Grenzdichte liefert die genauesten Resultate für Molekular- bzw. Atomgewichte von gasförmigen Körpern, wenn das Verhältnis der Litergewichte von Sauerstoff und des betreffenden Gases unter verschiedenen Drucken bei sonst gleichen Bedingungen bestimmt und zum idealen Druck  $p=0$  extrapoliert wird. Das so erhaltene ideale Verhältnis mit 32 multipliziert ergibt das gesuchte Molekulargewicht, ohne daß man irgend eine Hilfskonstante benutzen müßte.

b) Wird für die genaue Bestimmung von Druck, Gasgewicht und Temperatur besonders gesorgt, so läßt sich ohne Schwierigkeit die Genauigkeit von  $10^{-6}$  in sämtlichen Daten erreichen. Dafür wurde eine besondere hier beschriebene Einrichtung erfolgreich benutzt.

c) Als absolute Werte der Litergewichte unter verschiedenem Drucke auf 760 mm bezogen erhalten wir:

Gas	$p = 760$	570	506'67	475	380 mm
$\text{O}_2$	1'42894(0)	—	1'42850(0)	—	1'42829(5)
$\text{CO}_2$	1'97693(8)	1'97352(5)	—	1'97185(3)	1'97012(8)
$\text{N}_2\text{O}$	1'97821(5)	—	—	—	1'97099(0)

Der Grundwert für Sauerstoff ist mit dem allgemeinen Mittel aller früheren im hiesigen Institut nach verschiedenen Methoden und mit Gas aus verschiedensten chemischen Quellen erhaltenen Resultaten identisch. Er stimmt auch mit dem internationalen Wert völlig überein. Andererseits wird dieser Wert noch von neuen im hiesigen Institut ausgeführten, noch unveröffentlichten Messungen gestützt. Die Literwerte unter 760 mm für CO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O sind merklich höher, als die von anderen Autoren gefundenen, die meist ohne die Bezugsquelle von Sauerstoff bestimmt wurden.

Aus den zum idealen  $p=0$  Druck extrapolierten Literwerten lassen sich die Molarverhältnisse:

$$\frac{\lim_{\text{lim}} L_{\text{CO}_2}}{\lim_{\text{lim}} L_{\text{O}_2}} = 1.375226 \quad \text{und} \quad \frac{\lim_{\text{lim}} L_{\text{N}_2\text{O}}}{\lim_{\text{lim}} L_{\text{O}_2}} = 1.375522$$

ableiten und daraus die Molekulargewichte berechnen:

$$M_{\text{CO}_2} = 44.007 \quad \text{und} \quad M_{\text{N}_2\text{O}} = 44.0167,$$

welche zu den Atomgewichten:

$$C = 12.007 \pm 0.0005 \quad \text{und} \quad N = 14.008(3) \pm 0.0005$$

führen.

Beide Werte stimmen mit den von MOLES und SALAZAR aus den Verhältnissen CO:O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>:O<sub>2</sub> abgeleiteten vollständig überein. Der Wert für Kohlenstoff ist auch durch den aus den neuesten Angaben über Atommassen und Isotopenverhältnis abgeleiteten und auf die chemische Skala bezogenen Wert  $C=12.007$  gestützt. Der Wert für Stickstoff, der direkt auf Kohlenstoff bezogen ist, stimmt mit dem besten auf chemischem Wege erhaltenen Atomgewichtswert überein.

d) Es wurde der Einfluß der Adsorption auf den Atomgewichtswert für C geprüft und eine darauf fußende Erklärung für die in neuesten Untersuchungen mit der Mikrowaage höher gefundenen Werte vorgeschlagen.