

Wasseranalyse gültige Ansatz verwenden. Es wird $z_1 = z_2 = 1$; y ist das Atomgewicht des Silbers und $\frac{a}{b}$ nach Richards $1,3287 \cdot x = 35,46$.

Die Genauigkeit dieser Messungen hängt nur von der gewichtsanalytischen Genauigkeit ab, ohne weiterer Korrekturen zu bedürfen; ihre Gültigkeit von dem Zutrauen, das man zu den benutzten Molekularformeln hegen darf.

b) Falls die Formel der Verbindung unbekannt ist, so ermöglicht die Vereinigung der Gleichungen (4), (5) und (6), also die Vereinigung von Molekulargewichtsbestimmung und Gewichtsanalyse die Festlegung der möglichen Atomgewichtswerte. Das wäre also eine Vereinigung des Avogadro'schen und Dalton'schen Gesetzes. Da die Ermittlung der Formel auf Grund des ersteren erfolgte, so ist letzten Endes das nach a) geschilderte Verfahren auch nichts anderes, als eine solche Vereinigung. Als Beispiele sollen die Atomgewichtsbestimmungen des Quecksilbers und des Cers behandelt werden.

Für die Analyse des Quecksilberchlorids ist der oben für das Wasser und das Chlorsilber benutzte, für die Zerlegung binärer Stoffe allgemein gültige Ansatz zu verwenden:

$$\frac{z_1 \cdot x + z_2 \cdot y}{z_2 \cdot y} = \frac{a}{b}$$

woraus folgt:

$$\frac{z_1 \cdot x}{z_2} = y \left(\frac{a}{b} - 1 \right)$$

worin y das Atomgewicht des Chlors ist und $\frac{a}{b}$ nach

Hönigschmid 3,8285 beträgt. $\frac{z_1 \cdot x}{z_2}$ wird danach 100,3.

Man erhält also nicht das Atomgewicht, sondern eine Zahl, die mit einem Quotienten zwar noch unbekannter, aber ganzer Zahlen zu multiplizieren ist, um das Atomgewicht zu ergeben. Der Zähler im Ansatz: $z_1 \cdot x + z_2 \cdot y$ ist das Molekulargewicht. Aus $\frac{M}{z_2 \cdot y} = \frac{a}{b}$ ergibt sich mit $M = 278$ (Rieth, 1870), mit $y = 35,46$ und mit $\frac{a}{b} = 3,8285$ z_2 zu 2,05, welche Zahl, da nur ganze Zahlen in Betracht kommen können, auf 2 abzurunden ist. Wenn man nun wiederum die einfachste Annahme macht, im Quecksilberchlorid sei nur 1 Atom Metall pro Molekül enthalten, z_1 also = 1, so folgt für x 200,6 und für die Formel des Salzes HgCl_2 .

Für Cerchlorid ermittelte Robinson 1884 $\frac{a}{b} = 2,318$. $\frac{z_1 \cdot x}{z_2}$ wird also 46,74. Die Übersicht über einige Möglichkeiten für die Formel des Salzes und das Atomgewicht des Cers gibt die Tabelle:

z_1	z_2	Formel	x
1	1	CeCl	46,7
1	2	CeCl_2	93,5
1	3	CeCl_3	140,2
1	4	CeCl_4	187,0
2	1	Ce_2Cl	23,4
3	3	Ce_3Cl_3	46,7

usw.

Berzelius hatte die Formel CeCl_2 bevorzugt. Muthmann ermittelte als Näherungswert für das Molekulargewicht des Cerchlorids 232. Aus $z_2 = \frac{M}{y \cdot \frac{a}{b}}$ folgt

mit $M = 232$, $y = 35,5$ und $\frac{a}{b} = 2,318$ für z_2 2,82 oder auf eine ganze Zahl abgerundet $z_2 = 3$. Hiernach scheidet die Berzelius'sche Formulierung aus und es bleibt

die Formel Ce_3Cl_3 oder nach dem Prinzip der Einfachheit CeCl_3 übrig.

Hiermit ist das formuliert und durch Beispiele belegt, was nach Avogadro und Dalton über Atomgewichtsbestimmungen grundsätzlich zu sagen ist. Es bleibt überall noch ein Fragezeichen; denn überall hatten wir mehr Unbekannte, als Gleichungen; man erhielt nicht x , sondern $z_1 \cdot x$. Daß das Prinzip der Einfachheit nicht zwingend ist, wird durch die Unsicherheit bewiesen, die über ein halbes Jahrhundert hindurch hinsichtlich der zweckmäßigsten Formeln und damit der Auswahl der Atomgewichte bestand. Es scheint pädagogisch richtig, diese Tatsache nicht zu übergehen und die Notwendigkeit einer weiteren Gleichung für die Festlegung der letzten Unbekannten zu betonen.

Nur eine Gleichung ist noch notwendig; aber mehrere sind zur Verfügung: das Gesetz von Dulong-Petit-Nernst, der Satz über die spezifischen Wärmen der Gase und das Periodengesetz oder das Gesetz von Moseley. Von den soeben genannten Beispielen eignet sich das des Cers zur Erläuterung einer Schätzung des Atomgewichtes nach der Beziehung: $x \cdot 0,0448 \approx 6,4$ (Hillebrand); es folgt $x \approx 143$. Das Beispiel des Silbers nach Nernst²⁾ gibt sogar eine ziffernmäßig ziemlich genaue Festlegung des Atomgewichtes mit Hilfe der spezifischen Wärmen. Beim Quecksilber läßt sich zeigen, daß in der Gleichung $M_{\text{Hg}} = z_1' \cdot x$ der Faktor von x 1 werden muß; denn $\frac{c_p}{c_v}$ ist für Quecksilberdampf 1,66; das Atomgewicht wird damit identisch mit dem Molekulargewicht, und dieses fand Scott annähernd zu 203. Für die zuerst abgehandelten leichten Elemente schließlich gibt die Anordnung im periodischen System die richtige Auswahl an die Hand, wenn man nicht vorziehen will, von dem Satze Gebrauch zu machen, nach dem für leichtere Elemente das Atomgewicht nahezu gleich der doppelten Ordnungszahl ist, die sich nach Moseley aus dem Röntgenspektrum ablesen läßt.

Im Anfängerunterrichte wird man die zuletzt genannten Kriterien für die Atomgewichte an einer späteren Stelle abhandeln, als das, was nach Avogadro und Dalton unmittelbar folgt. Wenn bei der Erörterung dieses zeitlich ersten Abschnittes noch eine Unbekannte bleibt, für deren Ermittlung die Gleichungen erst in einem späteren Lehrabschnitte gefunden werden, so schadet das nichts. „Denn die Abhandlung dessen, was nie die Neugierde gereizt hat, erweckt selten großes Interesse“ (Berzelius). [A. 113].

Zur Kenntnis der konventionellen chemischen Konstanten.

Von W. HERZ.

Während Nernst¹⁾ zur Feststellung der „konventionellen“ chemischen Konstanten die Beziehungen

$$C = 1,1\alpha = 0,14 \frac{ML}{T_s}$$

benutzte (wo α die Konstante der van der Waals'schen Dampfdruckformel und $\frac{ML}{T_s}$ den Trouton'schen Quotienten — M Molgewicht, L Verdampfungswärme und T_s die absolut gezählte Siedetemperatur — bedeuten), wurde von Cederberg²⁾ noch auf die annähernde Proportionalität

²⁾ Z. Elektroch. 17, 826 [1911].

¹⁾ Grundlagen des neuen Wärmesatzes, Seite 111. Halle 1918.

²⁾ Thermodynam. Berechnung chemischer Affinitäten. Upsalla 1916.

$$C = 1,7 \log p_k$$

(p_k kritischer Druck) hingewiesen, die allerdings beim Stickoxyd versagt. Nachdem ich vor kurzem mit Gleichungen gerechnet habe³⁾, in denen

$$p_k = \frac{\gamma_s}{0,427}$$

(γ_s Oberflächenspannungskonstante beim Siedepunkte) gesetzt war⁴⁾, habe ich, soweit ich es konnte, mit den experimentell bestimmten Angaben von γ_s oder extra- bzw. interpolierten Werten davon

$$C = 1,7 \log \frac{\gamma_s}{0,427}$$

ausgemittelt und dabei folgende Werte für C erhalten, die mit den Nernstschen Angaben verglichen sind.

	γ_s	C aus γ_s	C nach Nernst
H ₂	etwa 2,3	etwa 1,24	1,6
N ₂	8,51	2,21	2,6
O ₂	13,07	2,52	2,8
NH ₃	41,78	3,38	3,3
H ₂ O	57,15	3,61	3,6
SO ₂	33,29	3,21	3,3
CS ₂	29,41	3,12	3,1
N ₂ O	26,32	3,04	3,3
CCl ₃ H	21,51	2,89	3,2
C ₆ H ₆	20,28	2,85	3,0
CCl ₄	18,71	2,79	3,1

Im ganzen wird man mit dieser Übereinstimmung sehr zufrieden sein können, zumal die Zahl 0,427 ja nur ein allgemeiner Mittelwert ist, der natürlich eine gewisse Ungenauigkeit in sich schließt. Die allgemeine Proportionalität zwischen γ_s und p_k bleibt demnach auch bei solchen Stoffen (H₂ usw.) erhalten, die sich wegen ihres tiefen Siedepunktes in anderen Beziehungen von den gewöhnlichen Flüssigkeiten unterscheiden.

Nur beim Kohlenoxyd versagt die Berechnungsmethode

	γ_s	C aus γ_s	C nach Nernst
Co	11,16	2,41	3,5

Der Grund für diese Abweichung liegt nicht darin, daß der Quotient

$$p_k = \frac{\gamma_s}{0,427}$$

einen allzu erheblichen Fehler enthält, sondern in dem Cederbergschen Ansatz; denn wird nach diesem

$$C = 1,7 \log p_k = 1,7 \log 35,5$$

ausgerechnet, so ergibt sich ebenfalls der erheblich zu kleine Wert 2,64.

Greifen wir nochmals auf die anfangs zitierte Nernstsche Angabe

$$C = 0,14 \frac{ML}{T_s}$$

zurück, so folgt, daß für alle nicht assoziierten Stoffe mit nicht zu tiefen oder zu hohen Siedepunkten, wo der Troutonsche Quotient den Mittelwert 21 besitzt, die konventionelle chemische Konstante rund 3 betragen muß. Zu dem gleichen Ergebnis haben mich auch Berechnungen geführt, die ich vor einiger Zeit über Beziehungen der Wertigkeitsanzahlen in organischen Verbindungen angestellt hatte. Ich konnte zeigen⁵⁾, daß man

³⁾ Z. Elektroch. 28, 390 [1922].

⁴⁾ Walden, Z. phys. Ch. 66, 424 [1909].

⁵⁾ Z. anorg. Ch. 111, 52 [1920]; 112, 280 [1920].

$$L = \frac{T_s}{0,44 \cdot z \cdot d_k}$$

(z die Zahl der Wertigkeiten in Verbindung und d_k die kritische Dichte) und

$$M = 9,24 \cdot z \cdot d_k$$

ansetzen darf, und wenn man diese Ausdrücke in die Nernstsche Formel einführt, so resultiert $C = 2,96$.

In welchem Ausmaße die Forderung, daß C für Verbindungen, die dem Troutonschen Mittelwert entsprechen, rund gleich 3 wird, mit der Cederbergschen Berechnungsart zusammenstimmt, kann man aus der folgenden Übersicht ersehen, denn es soll

$$C = 1,7 \log p_k = ca \ 3$$

sein. Tatsächlich liegen die kritischen Drucke vieler Verbindungen innerhalb eines so engen Bereiches⁶⁾, daß $1,7 \log p_k$ nicht wesentlich von 3 abweicht.

	p_k	$1,7 \log p_k$
Äthylacetat	38,00	2,69
Äthyläther	36,90	2,66
Äthylenchlorid	53,0	2,92
Äthylformiat	46,76	2,87
Äthylsulfid	47,1	2,84
Anilin	52,35	2,92
Benzol	47,89	2,86
Chloroform	53,8	2,93
Cymol	28,6	2,48
Diäthylamin	36,58	2,66
Diisopropyl	30,74	2,53
Germanium-4-chlorid	38,0	2,69
Kohlenstoff-2-sulfid	72,87	3,17
Kohlenstoff-4-chlorid	44,98	2,81
Methylacetat	46,33	2,83
Methylformiat	59,25	3,01
i-Pentan	32,92	2,58
Piperidin	45,9	2,83
Silicium-4-fluorid	50,0	2,89
Toluol	41,6	2,75
o-Xylol	36,9	2,65
Zinn-4-chlorid	36,95	2,66

Breslau, Universität, Physikalisch-chemische Abteilung.
[A. 54.]

Die kosmologischen Betrachtungen von Nernst¹⁾.

Von P. GÜNTHER,

Assistent am Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin.

Die physikalische Chemie berührt sich unmittelbar mit der Astrophysik in der Frage nach der Ausdehnung der materiellen Zustandsgebiete. Extrem hohe Werte der Zustandsvariablen finden sich nur in Systemen mit extrem hoher Masse verwirklicht, wie sie als Weltkörper die Forschungsobjekte der Astrophysik bilden. So konnte die charakteristische Emission der chemischen Elemente unter dem Einfluß so hoher Temperaturen, daß eine thermische Dissoziation der Atome eintritt, von Saha²⁾ nach einem Vorgange von Eggert³⁾, wohl in weitem Umfange aus irdischen Beobachtungsdaten berechnet werden, aber die experimentelle Prüfung dieser Theorie ergab sich durch Beobachtungen an Sternspektren. Doch

¹⁾ Vgl. van Liempt, Z. anorg. Ch. 111, 283 [1920].

²⁾ W. Nernst, Das Weltgebäude im Lichte der neueren Forschung. Verlag J. Springer. Berlin 1921.

³⁾ M. N. Saha, Zusammenfassung. Z. f. Ph. 6, 40 [1921].

⁴⁾ J. Eggert, Phys. Z. 1919, S. 570.