

ausgearbeitet hat, ist das Problem viel aussichtsreicher geworden. Wir werden das Arbeiten mit dieser Säure dem Entdecker ihrer Darstellungsmethode überlassen, möchten uns aber vorbehalten, die in dieser Abhandlung geschilderten Kuppelungsreactionen weiter zu verfolgen.

Ann Arbor, Mich., März 1906.

224. Philippe A. Guye: Ueber das Atomgewicht des Stickstoffs.

(Eingegangen am 19. März 1906; mitgeth. in d. Sitzung von Hrn. W. A. Roth.)

Der sehr interessante letztjährige Bericht des Internationalen Atomgewichts-Ausschusses¹⁾ veranlasst mich, auf die Frage nach dem Atomgewicht des Stickstoffs zurückzukommen, da einige neuere Veröffentlichungen über diesen Gegenstand meiner Auffassung nach nunmehr mit Sicherheit die Annahme des von mir²⁾ schon im Juni 1905 vorgeschlagenen Wertes $N = 14.009$ oder $N = 14.01$ gestatten.

I. Physico-chemische Bestimmungen.

Dichte des Stickoxydes. — Die weiter unten mitgetheilten, unter einander sehr gut übereinstimmenden Resultate von Gray³⁾ einerseits bezw. Davila und mir⁴⁾ andererseits dürfen umsomehr Interesse beanspruchen, als das zu den betreffenden Versuchen verwendete Gas mit Hülfe von vier verschiedenen Methoden dargestellt worden war.

| Darstellung: | Gewicht des Normal-Liters ⁵⁾ |
|---|---|
| Kaliumferricyanid-Methode (Gr.) | 1.3402 g (10 Versuche); |
| Ferrosulfat-Methode (G. und D.) | 1.3403 » (6 »); |
| Quecksilber-Methode (G. und D.) | 1.3402 » (6 »); |
| Natriumnitrit-Methode (G. und D.) | 1.3401 » (2 »). |

¹⁾ Diese Berichte 39, 6 [1906].

²⁾ Ph. A. Guye, Vortrag vor der Pariser chemischen Gesellschaft, Bull. soc. chim. [3] 33/34, I [1905]; vergl. Chem. Centralblatt 1905, II, 742.

³⁾ B. W. Gray, Journ. chem. Soc. 87, 1061 [1905].

⁴⁾ Ph. A. Guye und Ch. Davila, Compt. rend. 141, 826 [1905].

⁵⁾ Gewicht eines Liters Gas bei 0°, unter 1 Atm. Druck, in der Höhe des Meeresspiegels ($h = 0$) und auf dem 45. Breitengrad ($\lambda = 45^\circ$). Es wäre sehr erwünscht, dass in Zukunft ausschliesslich diese von Morley vorgeschlagene, von mir seit 1904 (Compt. rend. 138, 1213) benutzte und später auch von Berthelot (Zeitschr. für Elektrochem. 10, 621 [1904]) angenommene Einheit für das Normal-Liter für die Berechnung der Constanten vollkommener Gase verwendet wird.

Die verschiedensten Methoden der Combination dieser Resultate führen schliesslich immer zu dem Mittelwerth von $L = 1.3402$, wie dies auch schon Davila und ich dargethan haben. Die Dichte des Gases NO gehört mithin jetzt zu denen, die am genauesten bekannt sind, da die gefundenen Zahlen unter einander in denkbar bester Uebereinstimmung stehen.

Bezogen auf Sauerstoff, für welchen $L' = 1.4290$ als Mittel aller besseren Bestimmungen einzusetzen ist, leitet sich für NO in dem System $O_2 = 32$ der Werth ab:

$$R = \frac{32 \cdot L}{L'} = \frac{32 \times 1.3402}{1.4290} = 30.012.$$

Das sich so ergebende Roh-Molekulargewicht muss noch mit Hülfe des für das System $NO:O_2$ gültigen Coëfficienten der Abweichung von dem Avogadro'schen Gesetz corrigirt werden. Ich habe schon früher¹⁾ gezeigt, dass sich die Werthe für diesen Coëfficienten ermitteln lassen durch Bestimmung der Grenzdichte und durch Reduction der kritischen Constanten auf 0° , d. h. $(1 - 0.00020)$ und $(1 - 0.00008)$. Das wahre Molekulargewicht des Gases NO muss demnach zwischen 30.006 und 30.010 liegen; der sich hieraus ergebende Mittelwerth 30.008 führt zu dem Atomgewicht $N = 14.008$; die oben angeführte Zahl findet somit ihre Bestätigung²⁾.

Dichte des Ammoniakgases. — Fünf unter sich sehr gut übereinstimmende Versuche³⁾, die mit sorgfältigst gereinigtem, im besondern von organischen Basen völlig befreitem Ammoniak ausgeführt wurden, ergaben als Gewicht des Normal-Liters

$$L = 0.7708 \text{ g.}$$

Die kritischen Constanten sind in meinem Laboratorium von Jaquerod revidirt worden, und zwar mit Hülfe einer Gasprobe von gleicher Provenienz wie das zu den Dichtebestimmungen verwendete Material. Hierbei ergab sich:

$$t_c = 132.3^0 \quad p_c = 109.6 \text{ Atm.}$$

Aus diesen Zahlen lassen sich die Werthe für die Constanten a und b der van der Waals'schen Gleichung ableiten:

$$\begin{array}{ll} a = 0.00860 & b = 0.00170 \\ a_0 = 0.01556 & b_0 = 0.00146; \end{array}$$

¹⁾ Guye, Jour. Chim. Phys. 3, 353 und 354 [1905], sowie Bull. soc. chim., l. c., S. XXIX; vergl. auch Jaquerod und Scheuer, Compt. rend. 140, 1374 [1905].

²⁾ Gray leitet aus seinen Versuchen den Werth $N = 14.006$ ab; dies ist darauf zurückzuführen, dass er als Dichte des Sauerstoffs diejenige Zahl eingesetzt hat, welche sich ausschliesslich aus den Versuchen von Lord Rayleigh ergibt, und nicht den Mittelwerth aus allen Messungen.

³⁾ Ph. A. Guye und A. Pintza, Compt. rend. 141, 151 [1905]

diese können ihrerseits zur Berechnung des Coëfficienten der Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz dienen, indem man die kritischen Constanten auf 0° reducirt ¹⁾. So findet man:

$$(1 + a_0)(1 - b_0) = 1.01408.$$

Hieraus leitet sich für das genaue Molekulargewicht des Gases NH_3 , bezogen auf $\text{O}_2 = 32$, ab:

$$M = \frac{22.412 \text{ L}}{(1 + a_0)(1 - b_0)} = \frac{22.412 \times 0.7708}{1.01408} = 17.035.$$

Aus dieser Zahl findet man beim Einsetzen von $H = 1.0076$:

$$N = 17.035 - 3.023 = 14.012.$$

Nochmalige Recapitulation der auf physico-chemischem Wege für das Atomgewicht des Stickstoffs ermittelten Werthe. — Ich halte es nicht für überflüssig, hier noch einmal diejenigen Zahlen zusammenzustellen, die schon an anderer Stelle (Bull. soc. chim., l. c., S. XXIV) unter Berücksichtigung des sich aus dem System $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ ergebenden Werthes veröffentlicht wurden; ferner erscheint es mir nützlich, hier auch den aus der Beziehung zwischen den Dichten von $\text{N}_2\text{O} : \text{O}_2$ ²⁾ sich ableitenden Werth einzufügen, der bei der ersten Recapitulation nicht mit aufgeführt ist.

Tabelle I.

Nach physico-chemischen Methoden ermitteltes Atomgewicht des Stickstoffs ³⁾.

| Mit einander verglichene Dichten | Atomgewicht des Stickstoffs |
|--|--------------------------------|
| 1) System $\text{N}_2 : \text{O}_2$ (6 Werthe) ⁴⁾ | 14.009 |
| 2) » $\text{N}_2 : \text{CO}$ (6 ») | 14.006 |
| 3) » $\text{N}_2\text{O} : \text{O}_2$ (1 Werth) | 14.006 |
| 4) » $\text{N}_2\text{O} : \text{CO}_2$ (2 Werthe) | 14.007 |
| 5) » $\text{NO} : \text{O}_2$ (2 ») | 14.008 |
| 6) » $\text{NH}_3 : \text{O}_2$ (1 Werth) | 14.012 |
| | Mittel: 14.008 |

¹⁾ Bezüglich der Einzelheiten der zur Ermittlung des Coëfficienten der Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz ausgeführten Rechnungen vergl. die vollständigen Formeln in Journ. Chim. Phys. 3, 334 [1905].

²⁾ Der aus der Beziehung zwischen den Dichten von $\text{N}_2\text{O} : \text{O}_2$ abgeleitete und bezüglich der Abweichung von dem Avogadro'schen Gesetz corrigirte Werth ist schon früher (Journ. Chim. Phys. 3, 346 [1905]) discutirt worden.

³⁾ Die Werthe aus den Systemen 1, 2 und 4 sind schon im Juni 1905 besprochen worden.

⁴⁾ Der Coëfficient der Abweichung vom Avogadro'schen Gesetz ist auf verschiedene Weisen berechnet worden (vergl. meinen Vortrag vom Juni 1905), deren Zahl in Parenthesen beigefügt ist.

Bei dem Vergleich der Dichten mit einander ist vier Mal direct auf den Sauerstoff Bezug genommen worden; das Mittel aus diesen Versuchen ist $N = 14.009$. Die zur Hülfe genommenen Atomgewichte sind mit $C = 12.002$ und $H = 1.0076$ in Rechnung gesetzt.

Wie man sieht, stimmt der neue physico chemische Werth für das Atomgewicht des Stickstoffs $N = 14.008$ mit dem im Juni 1905 vorgeschlagenen überein.

II. Bestimmungen auf chemischem Wege und Recapitulation.

Nach meiner Veröffentlichung im Juni 1905 hat Gray, der damals das Resultat seiner 6 Analysen des Stickoxyds vorläufig mitgetheilt hatte, neue Bestimmungen publicirt (loc. cit.) und auch die Einzelheiten seiner Messungen bekannt gegeben.

Zehn Analysen des Stickoxydgases (darunter sechs Totalanalysen) ergaben ihm 22 abhängige Werthe für das Atomgewicht des Stickstoffs, die aus den gravimetrischen Beziehungen $NO:O$, $N:O$ und $NO:N$ abgeleitet wurden. Gray hat nur das allgemeine Mittel aus diesen 22 Bestimmungen, d. h. die Zahl $N = 14.010$ berücksichtigt, da er jeder von seinen Bestimmungen den gleichen Werth beimisst.

Um den Grad der erreichten Genauigkeit besser beurtheilen zu können, schien es mir nicht ohne Interesse, diese Werthe nach Reihen zu ordnen und ihnen diejenigen Resultate gegenüber zu stellen, die in meinem Laboratorium gewonnen worden sind, und zwar bei 9 Analysen des Stickoxyduls, von welchen 5 gravimetrisch (Beziehung $N_2O:O$)¹⁾ und 4 volumetrisch (Beziehung $N_2O:N_2$)²⁾ ausgeführt wurden. Wir hatten seiner Zeit aus diesen beiden Analysenreihen nur zwei Werthe für das Atomgewicht des Stickstoffs abgeleitet; unter Zugrundelegung der Beziehung $N_2:O$ lässt sich aber noch ein dritter erhalten, denn die erste Versuchsreihe giebt den Gehalt an Sauerstoff, die zweite den an Stickstoff. Hiernach findet man für die Zusammensetzung des Gases (vergl. loc. cit., S. 581):

| | |
|--------------------------------|--------------|
| Gehalt an Stickstoff | 63.661 pCt. |
| Gehalt an Sauerstoff | 36.352 » |
| | 100.013 pCt. |

¹⁾ Ph. A. Guye und St. Bogdan, Journ. Chim. Phys. 3, 537 [1905]; vergl. auch Bull. soc. chim., l. c., S. XXIX.

²⁾ A. Jaquero d und St. Bogdan, Journ. Chim. Phys. 3, 562 [1905]; vergl. auch Bull. soc. chim., l. c., S. XXX. — In einer früheren, in den Compt. rend. 139, 94 [1904] erschienenen Mittheilung nehmen die Verfasser den Werth $N = 14.019$ an. Die neue Zahl $N = 14.015$ resultirt aus einer bei den späteren Versuchen angebrachten Correctur und ist in den Veröffentlichungen von 1905 enthalten. Ich glaube, auf diese Aenderung hinweisen zu sollen, da der neue Werth $N = 14.015$ nicht in das Chemische Centralblatt übergegangen ist.

Die Analyse stimmt procentual bis auf $\frac{1}{10000}$ des absoluten Werthes, hat also die Grenze der realisirbaren Genauigkeit erreicht.

Für das Atomgewicht des Stickstoffs ergibt sich aus diesen Zahlen:

$$N = \frac{N_2 \times 16}{O \times 2} = \frac{63.661 \times 16}{36.352 \times 2} = 14.010.$$

Will man diesen Werth mit den von Gray aus der Beziehung $N:O$ abgeleiteten vergleichen, so muss man annehmen, dass er $\frac{5+4}{2} = 4.5$ Beobachtungen darstellt.

Eine neue Recapitulation der mit Hülfe chemischer Methoden gewonnenen Werthe für das Atomgewicht des Stickstoffs bietet die Tabelle II.

Tabelle II.

Mit Hülfe chemischer Methoden für das Atomgewicht des Stickstoffs gefundene Werthe.

A. Analysen des Stickoxyduls, N_2O (Laboratorium von Guye, 1904).

| | Atomgewicht des Stickstoffs: |
|---|---------------------------------|
| Gravimetrische Analyse, $N_2O:O$ (5 Werthe) (G. und B.) | 14.007 |
| Volumetrische Analyse, $N_2O:N_2$ (4 Werthe) (J. und B.) | 14.015 |
| Beziehung $N_2:O$ ($\frac{5+4}{2}$ Werthe) (G., J. und B.) | 14.010 |
| Mittel | 14.011. |

B. Analysen des Stickoxyds, NO (Gray, 1905).

| | |
|--|---------|
| I. Serie: Feststellung diverser Beziehungen (5 Werthe) ¹⁾ | 14.002 |
| II. Serie: Beziehung $NO:O$ (7 Werthe) | 14.014 |
| » $N:O$ (5 ») | 14.011 |
| » $NO:N$ (5 ») | 14.010 |
| Mittel | 14.009. |
| Mittel der Resultate aus den Analysen des N_2O | 14.011 |
| » » » » » » NO | 14.009 |
| Definitives Mittel | 14.010. |

Wenn man das Mittel aus allen diesen Resultaten bestimmt und hierbei jedem einzelnen derselben den gleichen Werth beimisst, so findet man:

- a) aus den Analysen des Stickoxyduls (13.5 Werthe): $N = 14.010$
 b) » » » » Stickoxyds (22 »): $N = 14.010$
 c) » » » » Oxyduls und Oxyds (35.5 »): $N = 14.010$.

Der Werth $N = 14.010$ bedeutet mithin das Mittel aus den Bestimmungen mit Hülfe directer chemischer Methoden, d. h. er verknüpft das Atomgewicht des Stickstoffs unmittelbar mit dem des Sauerstoffs.

¹⁾ Die Beziehungen sind identisch mit denen der zweiten Reihe, umfassen aber nur 5 Einzelwerthe.

Bei der Zusammenfassung der Resultate aus beiden Reihen von Bestimmungen, den physico-chemischen und den chemischen, ergibt sich dann:

Tabelle III.

Zusammenfassung der mit Hülfe von physico-chemischen und von chemischen Methoden für das Atomgewicht des Stickstoffs erhaltenen Werthe.

| | Atomgewicht des Stickstoffs |
|---|--------------------------------|
| Resultate der physico-chemischen Methoden | 14.008 |
| » » chemischen » | 14.010 |
| Mittel | 14.009 |

Dieser Mittelwerth steht in vollkommener Uebereinstimmung mit dem von mir im letzten Juni vorgeschlagenen, aber auch mit der von Gray aus den Resultaten der eignen Versuche abgeleiteten Zahl ($N = 14.0085$). Hieraus ergibt sich die zweifellose Berechtigung, dass man als Atomgewicht des Stickstoffs die Werthe

$$N = 14.009 \quad \text{oder} \quad N = 14.01$$

betrachten darf.

Für die Rechnungen der Praxis ist die abgerundete Zahl $N = 14$, von welcher die Chemiker glücklicher Weise bisher ständigen Gebrauch gemacht haben, in jeder Hinsicht ausreichend genau.

III. Schlussfolgerungen.

Die voranstehenden Ausführungen haben, wie ich hoffe, den Beweis erbracht, dass die von dem Internationalen Atomgewichts-Ausschuss getroffene Entscheidung, für den Augenblick mit dem Atomgewicht des Stickstoffs keine Aenderung vorzunehmen und demgemäss bis auf weiteres die bisher gebräuchliche Zahl $N = 14.04$ beizubehalten, nicht mehr lange aufrecht erhalten werden kann. Diese Entscheidung rechtfertigt sich nur aus Gründen der Opportunität, da die Commission sich bewusst war, dass es vortheilhafter sein würde, mit einem Wechsel in der für den Stickstoff bisher benutzten Zahl gleichzeitig auch eine Aenderung aller derjenigen wichtigeren Atomgewichte vorzunehmen, deren Neubestimmungen jetzt noch nicht abgeschlossen sind.

Diese vorsichtige Zurückhaltung scheint mir berechtigt, soweit es sich um alle direct mit dem Silber zusammenhängenden Atomgewichte handelt, obwohl es schon heute sicher sein dürfte, dass alle diese Werthe nur einer nicht gerade erheblichen Aenderung zu unterziehen sein werden. Ich muss jedoch gestehen, dass ich diese Zurückhaltung, soweit das Atomgewicht des Stickstoffs in Frage kommt, nicht recht begreifen kann, und zwar aus folgenden Gründen:

1. Der Werth $N = 14.04$ ist mit Hülfe der alten, klassischen Methoden abgeleitet, die sich jedoch auf nur sehr indirecte Beziehungen zwischen den Atomgewichten des Stickstoffs und des Silbers stützen. Keine dieser Methoden besitzt eine Genauigkeit, die hinreichen würde, um eine Einheit in der zweiten Decimale des Stickstoff-Atomgewichts garantiren zu können. Die Gründe, die mich zu dieser Schlussfolgerung veranlassen, habe ich summarisch schon in meiner Arbeit vom Juni 1905 dargelegt; inzwischen sind sie mit allen erforderlichen Einzelheiten in der gemeinschaftlich mit Hrn. Bogdan¹⁾ publicirten Abhandlung ausführlicher entwickelt worden, sodass es hier genügen mag, auf die letzterwähnte Abhandlung zu verweisen.

2. Der neuere Werth $N = 14.01$ ergibt sich aus Beziehungen, bei welchen der Sauerstoff als directes Vergleichsobject diente, während nur die ebenfalls direct mit dem Sauerstoff verknüpften Elemente Kohlenstoff und Wasserstoff zu Hülfe genommen sind. Die Zahl dieser Beziehungen zum Sauerstoff, d. h. demjenigen Element, das heute die thatsächliche Basis aller anderen Atomgewichte darstellt, ist bereits auf 12 gestiegen; 6 dieser Beziehungen sind auf physico-chemischem und 6 auf chemischem Wege festgestellt worden. Da kein anderes Atomgewicht in so naher Verbindung mit dem Sauerstoff steht, darf man demnach den Werth $N = 14.01$ annehmen, ohne bis auf weiteres das Atomgewicht des Silbers oder eines mit diesem in Zusammenhang stehenden Elementes abändern zu müssen.

3. Die Chemiker — oder doch wenigstens die ganz überwiegende Mehrzahl derselben — haben ununterbrochen bei ihren Berechnungen und ganz besonders bei ihren Analysen, sich des abgerundeten Werthes $N = 14$ bedient, der von der genauen Zahl nur um $1/1400$ differirt. Da sich aus dieser Gepflogenheit irgend ein Uebelstand für die Wissenschaft bisher nicht ergeben hat, erscheint es völlig logisch, als Atomgewicht des Stickstoffs einen Werth anzunehmen, der dem allgemein gebräuchlichen entspricht, um so mehr, als dieser Werth in vollkommener Uebereinstimmung steht mit den genauen Dichten der Gase Stickstoff, Stickoxyd, Stickoxydul und Ammoniak, ferner mit exacten und vollständigen Analysen der Gase Stickoxydul und Stickoxyd.

Genf, Physikalisch-chemisches Laboratorium der Universität.
Januar 1906.

¹⁾ Guye und Bogdan, Journ. Chim. Phys. 3, 539 ff. [1905].