Experimentelle Untersuchung über das Atomgewichtsverhältnis zwischen Sauerstoff und Wasserstoff.

Von

JULIUS THOMSEN.

Mit 3 Figuren im Text.

Die quantitative Zusammensetzung des Wassers ist schon oft Gegenstand der Untersuchung gewesen, und zwar sind wesentlich zwei Wege zur Beantwortung dieser Frage verfolgt worden: einerseits die Reduktion von Kupferoxyd durch gasförmigen Wasserstoff, wodurch der Sauerstoffgehalt des Wassers bestimmt wird, — andererseits Bestimmung der spez. Gewichte der beiden Gase und das Volumenverhältnis, in welchen sie Wasser bilden. Der erste Weg, welcher schon von BERZELIUS benutzt wurde, ist später von DUMAS, ERDMANN und MARCHAND, sowie auch in der späteren Zeit von KEISER verfolgt worden, und die Resultate dieser Forscher geben das Verhältniß der Atomgewichte des Sauerstoffes und des Wasserstoffes etwa 15.96 : 1. Andere Untersuchungen nach derselben Methode von NOYES, DITTMAR und HENDERSON und LEDUC haben Resultate gegeben, die um 15.88 herumliegen; den niedrigsten Wert fanden DITTMAR und HENDERSON, nämlich 15.867. Nach der zweiten Methode sind Untersuchungen von COOKE und RICHARD, RAYLEIGH, SCOTT und MORLEY durchgeführt, die Resultate derselben liegen um 15.88 herum, schloßen sich demnach sehr nahe den letztbesprochenen an. Die schwache Seite der ersten Methode ist bekanntlich einerseits, daß nur der eine Bestandteil, und zwar der größere, bestimmt wird, was auf das Verhältniß der beiden Bestandteile einen großen Einfluß ausüben kann, andererseits, daß einer Occlusion von Gasen im Kupferoxyd kaum zu entgehen ist. Bei der zweiten Methode werden wohl beide Bestandteile gewogen, aber sowohl die Bestimmung der Dichte des Wasserstoffes als auch diejenige des Volumenverhältnisses, in welchem die beiden Gase sich verbinden, sind mit großen Schwierigkeiten verbunden.

Ich versuchte deshalb vor einigen Jahren die Frage auf indirektem Wege zu lösen, indem ich das Gewichtsverhältnis, in welchem Ammoniak und Chlorwasserstoff sich vereinigen, zu bestimmen versuchte. Die Untersuchung führte zu einem 16:1 sehr nahe liegenden Verhältnisse der Bestandteile des Wassers. Die Methode hat aber den Nachteil, teils, daß die Berechnung auf den Atomgewichten des Chlors und des Stickstoffes fußt, teils, daß es nicht möglich ist, die Absorption von atmosphärischer Luft in den Lösungen zu umgehen, und endlich, daß sie eine völlige Trockenheit der Gase voraussetzt. Der Mangel an Übereinstimmung des Resultats mit den oben besprochenen Resultaten der neueren Untersuchungen veranlaßte mich, die Lösung der Frage auf eine andere und direkte Weise zu versuchen.

Ich stellte mir die Aufgabe, beide Bestandteile des Wassers dem Gewichte nach zu bestimmen, und zwar in der Weise, daß keine Messung oder Wägung der Bestandteile im gasförmigen Zustande erforderlich wurde. Zu diesem Zwecke wurde in einem dazu besonders konstruierten Apparate ein bekanntes Gewicht metallisches Aluminium in starker Kalilösung gelöst, wodurch sich Wasserstoff entwickelt. In der einen Reihe von Versuchen war der Apparat so gebildet, daß der Wasserstoff getrocknet aus demselben austrat; der Gewichtsverlust des Apparats nach vollendeter Reaktion giebt dann das Gewicht des entbundenen Wasserstoffes. In der zweiten Reihe von Versuchen wurde der Entwicklungsapparat mit einem kleinen Verbrennungsraum verbunden, so daß der Wasserstoff sofort durch eintretenden gasförmigen Sauerstoff verbrannt wurde; die Zunahme an Gewicht nach vollendeter Reaktion giebt dann das Gewicht Sauerstoff, welches dem entbundenen Wasserstoff entspricht. Das Verhältnis dieser beiden Gewichtsänderungen, auf eine Gewichtseinheit Aluminium reduziert, giebt das Verhältnis der beiden Bestandteile des Wassers.

Für diesen Zweck ist es nicht notwendig, absolut reines Aluminium anzuwenden, wenn nur Metall derselben Reinheit für alle Versuche benutzt wird; denn das Gewicht des entwickelten Wasserstoffes wird dann dem Gewichte des gelösten Metalls proportional. Die Versuche wurden in großer Anzahl durchgeführt, so daß gegen 300 g Aluminium gelöst wurden. Ich gebe unten im Abschnitt A eine genaue Beschreibung der Methode und der Apparate, sowie die Hauptresultate der Versuche, und in dem Abschnitt B die speziellen experimentellen Daten und ihre Berechnung.

A. Beschreibung der experimentellen Methode mit Angabe des durch dieselbe gefundenen Resultats.

1. Bestimmung des Wasserstoffgewichtes, welches durch Lösung einer Gewichtseinheit Aluminium in wässriger Kalilösung entbunden wird.

Der für diesen Teil der Untersuchung benutzte Apparat ist in Fig. 1 abgebildet. *A* ist der gläserne Entwicklungsapparat, in

Fig. 1.

$\frac{1}{5}$ natürlicher Gröfse.

welchem die Reaktion von Aluminium auf Kalilauge stattfindet, *B* die Trockenröhre. *A* hat zwei Behälter; der kugelförmige (*a*) ist vor Beginn der Reaktion mit Kalihydratlösung gefüllt, in der Stärke von 2 Teilen Kalihydrat auf 3 Teile Wasser; in dem cylinderischen Behälter *b* ist dagegen das Aluminium enthalten; dasselbe ist plattenförmig in der Gröfse von ca. 1 cm Breite und 7 cm Länge. Vor Beginn des Versuches ist der Hahn *l* geschlossen, und die Kalilösung füllt den ganzen Behälter *a* aus, sowie auch die untere Röhre bis gegen 1 cm unterhalb des Behälters *b*. Wenn der Hahn *l* geöffnet wird, fließt die Kalilösung von *a* in *b* hinein, und die Reaktion beginnt. Der sich entwickelnde Wasserstoff geht dann durch den Hahn *d* und die Röhre *e*, welche mit wasserfreiem, feingeschlagenem und gesiebttem Chlorcalcium gefüllt ist, zur Trockenröhre *B*, welche Phosphorsäureanhydrid auf Bimsteinkörner verteilt, enthält; thatsächlich hatte der Apparat zwei solcher Röhren, die zweite wesentlich nur als Kontrolle für die völlige Absorption des Wasserdampfes.

Vor Beginn der Reaktion, und ehe das Gewicht der beiden Apparate bestimmt wird, muß der ganze Apparat mit reinem Wasserstoff gefüllt werden; dieses geschieht mittels eines Entwicklungsapparats von ähnlicher, aber einfacherer Konstruktion als *A*; derselbe ist in Fig. 2 abgebildet. Die Behälter *a*, *b* und *c* haben die-

Fig. 2.

$\frac{1}{6}$ natürlicher Gröfse.

selbe Bestimmung wie die entsprechenden in *A* (Fig. 1). Der Behälter *a* ist hier offen und wird mit Kalilauge durch die Öffnung *g* beschickt; der Inhalt desselben ist etwa 100 ccm. Der Behälter *b*, ebenfalls ca. 100 ccm, wird durch die mit eingeschliffenem Stöpsel verschließbare Öffnung *f* mit Aluminiumstreifen gefüllt; mit ca. 25 g Metall beschickt, kann der Apparat ca. 30 l Wasserstoff entwickeln, was für etwa 15 Versuche mit dem Apparate ausreicht. Wenn die atmosphärische Luft aus diesem Apparat verdrängt worden ist, wird der Hahn *c* geschlossen, die Kalilösung wird dann in den Behälter *a* aufsteigen, die Wasserstoffentwicklung hört auf, und der Apparat ist dann stets bereit für die beabsichtigte Anwendung; wenn die Kalilösung nach und nach gesättigt wird, kann man einen Teil derselben durch den Hahn *d* entleeren und dann durch *g* nachfüllen, ohne daß atmosphärische Luft in den Apparat hineindringt. Bei der Benutzung des Apparats ist darauf zu achten, daß die bei der Reaktion sich entwickelnde Wärmemenge sehr beträchtlich ist, und

daß es demnach notwendig ist, den Apparat, wenn die Entwicklung die gewünschte Schnelligkeit erreicht hat, teilweise in einen Behälter mit Wasser von ca. 25—30° hineinzutauchen; alsdann geht die Entwicklung stundenweise mit sehr geregelter Geschwindigkeit.

Die Vorbereitungen für den Versuch beginnen mit Füllung des Behälters *a* (Fig. 1) mit Kalilauge. Zu diesem Zweck wird der Hahn *d* geschlossen, *l* und *g* geöffnet und der Hahn *f* entfernt; durch die Öffnung *f* wird alsdann die Kalilösung durch einen Trichter mit langem Rohr langsam hineingelassen, während gleichzeitig durch Aussaugen bei *g* eine Luftverdünnung in *a* hervorgebracht wird, so daß die Flüssigkeit in den Behälter *a* eintritt; man erreicht durch Regulierung mittels des Hahnes *l*, daß die Flüssigkeit, je nach dem sie zufließt, in den Behälter *a* hinaufsteigt, ohne die Wände des Behälters *b* zu benetzen. Sobald *a* ganz mit Lauge gefüllt worden ist, wird der Hahn *l* geschlossen und dann noch so viel Kalilauge hinzugelassen, bis diese im Rohre *n* etwa 1 cm unterhalb des Behälters *b* steht. Als dann wird das vorher abgewogene Aluminium, 7—8 g, durch die Öffnung *f* hineingelassen; die Breite der Metallschnitte ist größer als die lichte Weite der Röhre *n* und sie stellen sich deshalb aufrecht im Behälter *b*. Nun wird die Öffnung *f* durch den eingeschliffenen Stöpsel verschlossen; in diesem ist der Hahn *f* angebracht und derselbe nach unten mit einem engen Rohr verlängert, welches, wie die Figur zeigt, bis zum unteren Ende des Behälters *b* hineinführt; Zweck desselben wird gleich erläutert werden.

Aus dem Apparat *A* soll nun die atmosphärische Luft verdrängt werden; die Röhre *B* ist schon mit Wasserstoff seit dem vorhergehenden Versuche gefüllt. Man verbindet deshalb den Wasserstoffentwicklungsapparat (Fig. 2) mit *A*, indem man den Hahn *c* des ersten mit dem Hahn *g* des letzteren verbindet. Man öffnet nun den Hahn *c* des Wasserstoffapparates und die Hähne *g*, *d* und *f* des Apparates *A*; der sich entwickelnde Wasserstoff folgt dann dem Weg durch *g*, *e* und *d* des Apparates *A*, tritt oben in den Behälter *b* hinein und entweicht, die atmosphärische Luft verdrängend, durch die im unteren Teile des Behälters *b* mündende Röhre des Hahnes *f*. Da das Luftvolum des gefüllten Apparates nur ca. 90 ccm beträgt, ist die Verdrängung der atmosphärischen Luft schon so vollständig, wenn 1 l Wasserstoff den Apparat durchdrungen hat, daß keine fernere Änderung des Gewichtes desselben beobachtet wird (selbstverständlich mit Rücksichtnahme auf die ge-

ringe Menge stets fortgehender Wasserdämpfe). Thatsächlich wurde stets ca. 1.5 l Wasserstoff benutzt; die Geschwindigkeit der Luftbewegung, sowie das durchgeströmte Volumen Wasserstoff wird beobachtet, indem ein am Hahne *f* angebrachtes Kautschukrohr die Luft zum Melsapparat führt. Nachdem der Apparat mit Wasserstoff gefüllt worden ist, werden die Hähne *f* und *g* geschlossen und die Apparate *A* und *B* einzeln oder gemeinschaftlich gewogen; die Waage befindet sich im Arbeitsraume, dessen Temperatur konstant gehalten wird; Temperatur und Luftdruck werden notiert.

Wenn alsdann die beiden Apparate *A* und *B* miteinander verbunden sind, wird der Hahn *l* (Fig. 1) geöffnet, und die Kalilösung geht dann aus dem Behälter *a* in *b* über, wo die Reaktion stattfindet und das Aluminium sich unter Wasserstoffentwicklung löst. Der Apparat *A* wird nun in ein Gefäß mit destilliertem Wasser von 25–30° bis 1–2 cm unterhalb der reagierenden Flüssigkeit eingetaucht; dadurch wird die sich entwickelnde Wärme abgeleitet, und der Prozeß verläuft völlig regelmäÙig. Mittels einer an dem Trockenapparate befestigten Kautschukröhre wird der sich entwickelnde Wasserstoff über Wasser aufgefangen, um die Geschwindigkeit der Reaktion kontrollieren und regulieren zu können. Ich habe mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 l Wasserstoff pro Stunde gearbeitet, so daß die Reaktion nach etwa 4 Stunden beendet ist. Wenn fast alles Metall gelöst ist, entfernt man den Wasserbehälter; die Temperatur steigt in *b* und der letzte Rest des Metalls löst sich schnell. Vor dem Ende der vollen Lösung schließt man den Hahn *i* des Trockenapparates, so daß ein Überdruck im Apparat entsteht; wenn dann die Lösung beendet ist, und der Apparat *A* durch destilliertes Wasser auf die gewünschte Temperatur abgekühlt worden ist, wird der Hahn wieder geöffnet und dadurch der nach der Abkühlung sich noch vorfindende Überschuß von Wasserstoff entfernt. Sämtliche Hähne werden alsdann geschlossen, die beiden Apparate von einander getrennt und später gewogen; sie sind jetzt in demselben Zustand wie vor dem Versuche, d. h. mit Wasserstoff unter dem atmosphärischen Luftdruck und der Zimmertemperatur gefüllt. Da der ganze Inhalt der Apparate an Wasserstoff nur etwa 0.016 g beträgt, übt ein geringer Unterschied im Luftdruck und in der Temperatur beim Beginn und Schluß des Versuches einen fast verschwindenden Einfluß auf das Gewicht des Inhalts derselben. Der Apparat *A* hat selbstverständlich an Gewicht verloren, während dasjenige des Trockenapparates *B* um einige Milligramm gestiegen ist;

der Unterschied der beiden Gewichtsänderungen giebt das Gewicht des entbundenen Wasserstoffes. Bezüglich der genauen Bestimmung des Gewichtes und dessen Reduktion auf den luftleeren Raum vergleiche die experimentellen Beilagen am Schluß dieser Abhandlung.

Da die Gewichtsänderung durch die Entwicklung des Wasserstoffes nur ganz gering ist — sie liegt in der Mehrzahl der durchgeführten Versuche zwischen 0.75 und 0.88 g für jeden Versuch —, und da deshalb die Genauigkeit der einzelnen Versuche nicht größer als ein pro mille geschätzt werden kann, war es notwendig, eine große Anzahl von Versuchen durchzuführen. Im ganzen wurden deshalb in 21 Versuchen das Gewichtsverhältnis zwischen dem des benutzten Aluminiums und des entbundenen Wasserstoffes bestimmt. Das Gewicht des Aluminiums war in den 21 Versuchen zusammen 162.3705 g und dasjenige des entwickelten Wasserstoffes 18.1778 g, beide Gewichte für Wägung im luftleeren Raum berechnet. Das Volumen des Wasserstoffes war demnach etwa 200 l. Auf dem Gewichte des Aluminiums und des Wasserstoffes folgt das einer Gewichtseinheit Aluminium entsprechende Gewicht Wasserstoff, nämlich

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = \frac{18.1778}{162.3705} = 0.11190_2 \pm 0.000015.$$

Dieser Wert bezieht sich selbstverständlich auf das für sämtliche Versuche benutzte Aluminium und kann nicht unmittelbar zu einer Berechnung des Atomgewichtes des Aluminiums benutzt werden; denn erstens ändert sich das Volumen der Kalilösung um ein geringes durch die Lösung von Aluminium in derselben und zweitens war das benutzte Metall nicht chemisch rein, was wohl für eine Berechnung des Atomgewichtes desselben zu beachten ist, aber für den vorliegenden Zweck völlig einflußlos ist.

Der erste Fundamentalwert der vorliegenden Untersuchung ist nun, daß für jedes Gramm des benutzten Aluminiums, welches in der besprochenen Art gelöst wird, sich 0.11190 g Wasserstoff entbinden. Die folgenden Teile der Untersuchung haben nun den Zweck, das Gewicht des Sauerstoffes zu bestimmen, welches sich mit diesem Gewichte Wasserstoff verbindet.

2. Bestimmung des Sauerstoffgewichtes, welches zur Verbrennung des durch Auflösen einer Gewichtseinheit Aluminium in Kalilösung sich entwickelnden Wasserstoffes erforderlich ist.

Zur Bestimmung des Gewichtsverhältnisses zwischen Aluminium und Sauerstoff dient ebenfalls der schon beschriebene Apparat *A* (Fig. 1), nur wird derselbe nicht mit der Trocknenröhre *B* verbun-

den, sondern direkt mit einem kleinen Glasgefäße, in welchem der sich entwickelnde Wasserstoff durch hinzugeführten Sauerstoff zu Wasser verbrannt wird. Derselbe ist in Fig. 3 abgebildet. In den

Fig. 3.

$\frac{1}{5}$ natürlicher Gröfse.

unteren Teil desselben münden zwei kapillare Glasröhren, *i* und *k*, jede mit Hähnen verschließbar; durch die Röhre *i* tritt der Wasserstoff direkt aus dem Entwicklungsapparate *A* hinein, durch *k* aber der Sauerstoff, welcher vorher durch Röhren mit Phosphorsäureanhydrid getrocknet worden ist. Die Verbrennung des Wasserstoffes geschieht dann in *l*; die Röhre *i* endet hier als eine enge, dünnwandige eingeschmolzene Platinröhre, die als Brennöffnung dient; das Anzünden geschieht durch Induktionsfunken, deren Strom seitwärts durchgeführt wird. Die Röhre *l m* ist in der Mitte verengt, die Öffnung mit Glaswolle ausgefüllt und oberhalb derselben im Teile *m* befindet sich feingekörntes und gesiebtes wasserfreies Chlorcalcium. An *m* schließt sich endlich eine U-förmige Röhre *p* mit Phosphorsäureanhydrid. Während der Verbrennung ist der Verbrennungsapparat bis zur verengten Stelle in destilliertes Wasser eingetaucht, dessen Temperatur durch reines Eis auf gegen Null Grad abgekühlt wird. Das sich bildende Wasser verdichtet sich fast vollständig in *l* und sammelt sich in der unteren kugelförmigen Er-

weiterung, welche etwa 30 g Wasser fassen kann und für drei auf einander folgende Versuche hinreicht. Durch den kleinen Überschufs von nicht verbranntem Sauerstoff wird eine geringe Menge Wasserdampf der Röhre *m* zugeführt, wo die Absorption so vollständig ist, daß die Röhre *p* in jedem Versuche, in welchem 7 bis 8 g Wasser gebildet werden, nur 0.002—0.003 g an Gewicht zunimmt.

Von der Röhre *q* führt eine Leitung zu einem MARIOTTE'schen Gefäße, welches den nicht verbrauchten Sauerstoff aufnimmt, und in welchem die Hinlänglichkeit des Sauerstoffstromes beobachtet wird. Die Geschwindigkeit des zum Verbrennungsraume gehenden Sauerstoffstromes kann in einem den Trockenröhren des Sauerstoffes vorangehenden Gefäße mit konz. Schwefelsäure kontrolliert und durch ein Schraubenventil reguliert werden.

Die Vorbereitung zum Versuche geschieht nun folgendermaßen: Der Apparat *A* wird ganz, wie vorher beschrieben, mit Kalilauge und einer gewogenen Menge Aluminium beschickt und alsdann die Luft desselben, ebenso wie oben, durch Wasserstoff verdrängt. Wenn der Verbrennungsapparat *C* (Fig. 3) nicht schon durch vorhergehende Benutzung mit Sauerstoff gefüllt ist, wird die Luft desselben durch Sauerstoff verdrängt. Alsdann werden die beiden Apparate *A* und *C* gemeinschaftlich gewogen, und nachdem das Gewicht durch wiederholte Wägungen festgestellt ist, werden die Apparate mit einander verbunden, d. h. *g* mit *h*; ferner wird die Mündung *n* mit dem Trockenapparat des Sauerstoffes und *q* mit dem MARIOTTE'schen Gefäße verbunden.

Der Versuch wird folgendermaßen durchgeführt: Nachdem alle Teile des Apparates verbunden sind, öffnet man für den Sauerstoffstrom und dann sämtliche Hähne des Apparates *C* und den Hahn *d* des Apparates *A*; wenn der Sauerstoffstrom reguliert worden ist, läßt man den Induktionsfunken spielen. Alsdann öffnet man den Hahn *e*; die Kalilauge fließt zum Aluminium über und die Reaktion beginnt. Schließlich wird der Hahn *g* geöffnet; der sich entwickelnde Wasserstoff geht dann zum Verbrennungsraum und wird vom Induktionsfunken angezündet. Der Induktionsfunken wird dann unterbrochen, der Verbrennungsapparat bis zur Höhe der verengten Stelle der Röhre *lm* in Eiswasser und ebenfalls der Apparat *A* in destilliertes, auf 30° erwärmtes Wasser eingetaucht. Nach einigen Minuten hat die Entwicklung des Wasserstoffes die zweckmäßige Stärke erreicht; man reguliert nun den Sauerstoffstrom so, daß nur ein geringer Überschufs desselben sich in dem MARIOTTE'schen Ge-

fäße kundgiebt. Einmal reguliert, hält sich die Entwicklung fast konstant im Laufe der etwa 3 Stunden, in welchen sie fort dauert; selbstverständlich muß das Eis des Eiswassers nach und nach erneuert werden.

Gegen Ende des Versuches vermindert sich die Geschwindigkeit der Wasserstoffentwicklung; man entfernt dann den den Apparat *A* umgebenden Wasserbehälter, wodurch die Temperatur der Flüssigkeit des Behälters *b* sich erhöht und die Entwicklung beschleunigt wird. Wenn die Entwicklung fast beendet ist, was sich durch die in die dünnwandige Platinaröhre sich zurückziehende Flamme kund giebt, wird der Hahn *h* geschlossen und dadurch die Verbrennung beendet. Nun wird der Apparat *A* abgekühlt, und der sich ferner entwickelnde Wasserstoff gasförmig gesammelt. Zu diesem Zwecke wird eine Glasröhre an dem Dreiweghahn *g* angebracht und das sich entwickelnde Gas über Wasser aufgefangen; das Volumen desselben wird durch das Gewicht des verdrängten Wassers gemessen; das reduzierte Volumen betrug in den verschiedenen Versuchen von 12—60 ccm, folglich nur einen geringen Anteil der ganzen Wasserstoffmenge, welche etwa 10 l in jedem Versuche war. Nach beendetem Versuche wird der Verbrennungsapparat durch destilliertes Wasser von angemessener Temperatur unter fortwährendem schwachen Sauerstoffstromen auf die Temperatur der Luft gebracht, und alsdann die Hähne desselben verschlossen. Der Apparat *C* ist nun in demselben Zustande als vor dem Versuche, d. h. mit Sauerstoff gefüllt. Man läßt ferner den Entwicklungsapparat mit geschlossenen Hähnen die Nacht über stehen, entfernt dann den sich zeigenden Überdruck des Wasserstoffes durch den Hahn *g* und notiert das dadurch entweichende Volumen Wasserstoff. Der Entwicklungsapparat *A* ist nun ebenfalls in demselben Zustande wie beim Anfange des Versuches, d. h. mit Wasserstoff gefüllt, bei der Temperatur und des Druckes der Luft. Unter Beobachtung der Temperatur und dem Luftdrucke werden nun die beiden Teile des ganzen Apparates gemeinschaftlich und wiederholt gewogen; die Gewichtsänderung giebt das dem benutzten Gewichte Aluminium entsprechende Gewicht Sauerstoff, selbstverständlich nach Durchführung der nötigen Korrekturen, worüber im nächsten Abschnitte berichtet wird.

In elf solchen Versuchen wurden zusammen 86.9358 g Aluminium in Kalilauge gelöst; das Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffes betrug 76.7786 g, das Volumen des gasförmig gemessenen Wasserstoffes war 0.4096 l, und das Resultat auf den luftleeren Raum

reduziert (siehe unten) wird dann $\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.88787 \pm 0.000018$.

Dieses ist demnach der zweite Hauptwert der experimentellen Untersuchung zur Feststellung der Zusammensetzung des Wassers.

3. Das Resultat der Untersuchung.

Die experimentelle Untersuchung hat demnach folgende Resultate gegeben, bezüglich deren Berechnung aus den experimentellen Daten ich auf den nächsten Abschnitt verweise, nämlich:

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.11190 \pm 0.000015,$$

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.88787 \pm 0.000018,$$

d. h. wenn in dem beschriebenen Apparate 1 g des benutzten Aluminiums in konz. Kalilauge gelöst wird, werden 0.11190 g Wasserstoff gasförmig entwickelt. Ferner, wenn der sich in dieser Weise entwickelnde Wasserstoff durch Sauerstoff zu Wasser verbindet, werden 0.88787 g Sauerstoff gebunden. Das Verhältnis dieser beiden Werte giebt alsdann die quantitative Zusammensetzung des Wassers, auf den luftleeren Raum berechnet, gleich

$$\frac{\text{O}}{\text{H}_2} = \frac{0.88787}{0.11190} = 7.9345 \pm 0.0011,$$

folglich das Atomgewicht des Sauerstoffes auf dasjenige des Wasserstoffes als Einheit bezogen:

$$\text{H} : \text{O} = 1 : 15.8690 \pm 0.0022.$$

Dieses Resultat stimmt gut mit den neueren Untersuchungen überein, in welchen das gesuchte Gewichtsverhältnis aus der Dichte der gasförmigen Bestandteile und dem Volumenverhältnisse der sich verbindenden Gase abgeleitet wurde; so fand

COOKE und RICHARD	1 : 15.869	} 15.870.
RAYLEIGH und SCOTT	1 : 15.862	
MORLEY	1 : 15.879	

Auch die Untersuchungen über die Gewichtsverhältnisse bei der Oxydation des Wasserstoffes durch Kupferoxyd nähern sich dem gefundenen Werte, so fanden

NOYES	1 : 15.886	} 15.878.
DITTMAR und HENDERSON	1 : 15.867	
LEDUC	1 : 15.881	

Der Unterschied zwischen diesen Zahlen ist nur gering. Wahrscheinlich ist der letzte Mittelwert 15.878 noch etwas zu hoch; denn die nach derselben Methode durchgeführten älteren Unter-

suchungen von DUMAS, ERDMANN und MARCHAND sowie auch KEISER (1888) geben einen noch höheren Mittelwert: 15.964.

Die Übereinstimmung des von mir gefundenen Verhältnisses 15.869 mit dem Mittelwert der nach der ersten Methode gewonnenen Resultate ist beachtenswert, da die Untersuchungen nach ganz verschiedenen Methoden durchgeführt sind. Bei meiner Methode wird Wägung und Messung großer Luftvolumina ganz umgangen, und es ist deshalb wohl wahrscheinlich, daß das von mir bestimmte Verhalten

$$\text{H} : \text{O} = 1 : 15.8690 \pm 0.0022$$

der Wahrheit am nächsten liegt, und daß die Unsicherheit sich nicht über die 4. Decimale hinaus erstreckt.

B. Experimentelle Daten.

1. Zur Bestimmung des Gewichtes des durch Lösung einer Gewichtseinheit Aluminium in Kalilauge sich entwickelnden Wasserstoffes.

Das Gewicht der benutzten Kalilauge war für jeden Versuch etwa 60 g; die Konzentration derselben 2 Teile Kalihydrat auf 3 Teile Wasser. Das Gewicht des für jeden Versuch benutzten Aluminiums war 7—10 g. Da das Gewicht des sich entwickelnden Wasserstoffes in jedem Versuche nur etwa 0.85 g betrug, wurden im ganzen 21 solcher Versuche durchgeführt, um die unvermeidlichen Unterschiede möglichst auszugleichen. In der unten folgenden Tabelle sind die Gewichte von Aluminium und Wasserstoff in jedem Versuche gegeben; das Gewicht des letzteren folgt, wie schon besprochen, aus dem Gewichte des Entwicklungsapparates vor und nach der Reaktion, selbstverständlich nachdem dieselben auf gleiche Temperatur und gleichen Druck reduziert waren.

Die Berechnung der Gewichte für Wägung in der Luftleere wurden in bekannter Art durchgeführt. Wenn a das Gewicht des mit Messinggewichten gewogenen Aluminiums bezeichnet, s und s_1 das spez. Gewicht von Aluminium und Messing (bezugsweise 2.67 und 8.5), und ferner l das Gewicht eines Kubikcentimeters Luft bei der Temperatur und dem Drucke der Wägung (ca. 0.00120 g), so wird das Gewicht für Wägung in der Luftleere

$$a_0 = a \left(1 + \frac{l}{s} - \frac{l}{s_1} \right),$$

und mit Benutzung der angegebenen Konstanten folgt dann

$$a_0 = 1.00031 \cdot a.$$

Um das Gewicht des Wasserstoffes auf Wägung in der Luftleere zu reduzieren, ist zu beachten, daß dasselbe als Unterschied zwischen dem Gewichte desselben geschlossenen Apparates vor und nach der Reaktion hervortritt, wodurch der Einfluß der Luft auf den Gewichtsunterschied verschwindet; die Reduktionsformel wird deshalb

$$b_0 = b \left(1 - \frac{l}{s_1} \right)$$

oder mit Benutzung der obigen Konstanten

$$b_0 = (1 - 0.00014) b.$$

Das wahre Verhältnis zwischen den Gewichten des Wasserstoffes und des Aluminiums wird dann

$$\frac{b_0}{a_0} = \frac{b}{a} \frac{(1 - 0.00014)}{1.00031} = 0.99955 \frac{b}{a}.$$

In der folgenden Tabelle enthält nun die erste Spalte das Gewicht des Aluminiums, die zweite dasjenige des Wasserstoffes und die dritte das Verhältnis dieser beiden Werte auf den luftleeren Raum reduziert.

a Aluminium g	b Wasserstoff g	$0.99955 \frac{b}{a}$
5.8632	0.6558	0.11180
7.4249	0.8302	0.11175
7.0203	0.7862	0.11194
7.1692	0.8037	0.11205
7.1217	0.7972	0.11189
7.1485	0.8010	0.11200
7.9498	0.8903	0.11194
7.4275	0.8305	0.11175
7.4140	0.8300	0.11190
7.5256	0.8419	0.11182
7.6134	0.8534	0.11204
7.6649	0.8590	0.11202
7.8186	0.8764	0.11204
7.6088	0.8510	0.11179
7.6434	0.8548	0.11178
7.4645	0.8365	0.11202
7.8692	0.8808	0.11188
7.8946	0.8835	0.11186
7.8190	0.8749	0.11185
10.5024	1.1759	0.11190
10.4070	1.1648	0.11187
162.3705	18.1778	0.11190 ₂

In diesen 21 Versuchen sind demnach 162.3705 g Aluminium in Kalilösung gelöst worden und dadurch 18.1778 g oder etwa 200 l Wasserstoff entwickelt. Der mittlere Wert des Verhältnisses wird

$$0.99955 \frac{18.1778}{162.3705} = 0.11190_2;$$

die größte Abweichung von diesem Wert ist ± 0.00015 ; aber bei der großen Anzahl von Versuchen wird der wahrscheinliche Fehler des Mittelwertes nur gering, nämlich

$$\pm 0.67 \sqrt{\frac{\sum e^2}{20.21}} = \pm 0.000015,$$

und so wird dann das Resultat dieses Teiles der Untersuchung:

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.11190_2 \pm 0.000015.$$

2. Zur Bestimmung des zur Verbrennung des durch Lösung einer Gewichtseinheit Aluminium in Kalilauge sich entwickelnden Wasserstoffes erforderlichen Gewichtes Sauerstoff.

Wie schon oben mitgeteilt, wurde der Versuch in der Weise durchgeführt, daß der Entwicklungsapparat mit dem Verbrennungsapparat verbunden wird, so daß der sich entwickelnde Wasserstoff sofort verbrannt wird. Beide Apparate werden gleichzeitig gewogen; die nach Beendigung des Versuches beobachtete Gewichtszunahme der beiden Apparate giebt das Gewicht des zur Verbrennung des entwickelten Wasserstoffes erforderlichen Sauerstoffes; jedoch sind mehrere Korrekturen nötig.

Wenn c und d das Gewicht des ganzen Apparates vor und nach dem Versuche bezeichnet (selbstverständlich auf gleiche Temperatur und gleichen Druck reduziert), dann ist das scheinbare Gewicht des verbrauchten Sauerstoffes $d - c$. Da nun das Volum des Apparates unverändert bleibt, und da die Wägung mit Messinggewichten durchgeführt ist, wird die Gewichtsänderung, auf den luftleeren Raum berechnet (ebenso wie vorher beim Wasserstoff), $0.99986 (d - c)$. Wie der Entwicklungsapparat vor und nach dem Versuche mit Wasserstoff gefüllt ist, so ist der Verbrennungsapparat vor und nach dem Versuche mit Sauerstoff gefüllt. Das sich bildende Wasser verdrängt, aber ein seinem Volumen entsprechendes Volumen mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoff aus dem Verbrennungsraum; bezeichnet nun e das absolute Gewicht des verbrannten Sauerstoffes, dann ist das Gewicht des gebildeten Wassers appr. $1.126 \cdot e$. Ferner sei f das Volum von einem Gramm Wasser bei der

Versuchstemperatur und g das Gewicht eines Cubikcentimeters mit Wasserdampf gesättigten Sauerstoff bei derselben Temperatur, dann wird das Gewicht des durch das gebildete Wasser verdrängten Sauerstoffes $1.126 \cdot e \cdot f \cdot g$, und dieses ist ein Gewichtsverlust für den ganzen Apparat.

Wie schon oben besprochen, wird der letzte kleine Anteil des sich nur langsam entwickelnden Wasserstoffes nicht verbrannt, sondern gasförmig aufgefangen und gemessen; sein reduziertes Volum, in Litern ausgedrückt, sei h , dann ist das Gewicht desselben $0.0900 \cdot h$, welches ebenfalls einen Gewichtsverlust des Apparates bezeichnet.

Die beobachtete Gewichtsverminderung des ganzen Apparates ist folglich der Unterschied zwischen dem Gewicht des verbrannten Sauerstoffes und den besprochenen Gewichten des verdrängten Sauerstoffes und des gasförmig gemessenen Wasserstoffes, oder

$$0.99986(d-c) = e(1 - 1.126 \cdot f \cdot g) - 0.0900 \cdot h.$$

Das absolute Gewicht des zur Verbrennung benutzten Sauerstoffes wird dann

$$e = \frac{0.99986(d-c) + 0.0900 \cdot h}{1 - 1.126 \cdot f \cdot g}.$$

Der gasförmig ausgetretene Wasserstoff würde bei seiner Verbrennung sein 7.935faches Gewicht an Sauerstoff aufgenommen haben, und folglich würde das totale Gewicht des Sauerstoffes, d. h. bei der vollständigen Verbrennung des durch die Lösung des Aluminiums entwickelten Sauerstoffes, gleich

$$E = e + 7.935 \cdot 0.0900 \cdot h = e + 0.7141 h$$

sein. Demnach wird das dem benutzten Gewichte Aluminium entsprechende Sauerstoffgewicht

$$E = \frac{0.99986(d-c) + 0.0900 \cdot h}{1 - 1.126 \cdot f \cdot g} + 0.7141 h.$$

Das scheinbare Gewicht des Aluminiums sei a ; alsdann wird das absolute Gewicht in der Luftleere, wie schon entwickelt,

$$A = a \cdot 1.00031.$$

Das Verhältnis dieser beiden Grössen, $E:A$, giebt dann das der Gewichtseinheit Aluminium entsprechende Gewicht Sauerstoff; d. h. dasjenige Gewicht Sauerstoff, welches zur vollständigen Verbrennung des durch die Reaktion von Aluminium und Kalilauge sich entwickelnden Wasserstoffes erforderlich ist. Man hat demnach

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = \frac{E}{A} = \frac{0.99986(d-c) + 0.0900 \cdot h}{1.00031 \cdot a(1 - 1.126 \cdot f \cdot g)} + \frac{0.7141 \cdot h}{1.00031 \cdot a}.$$

Der Ausdruck ist unbequem für die Berechnung der Versuche, er läßt sich aber in die bequeme Form

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = \frac{(1+n)(d-c) + 0.8038 \cdot h}{a}$$

umändern. Da das Produkt $f \cdot g$ nicht konstant ist (denn es ändert sich etwas mit der Temperatur und dem Luftdruck), wird auch n nicht konstant; dasselbe hat zwischen 750 und 770 mm Luftdruck und 18—22° C., welches den Versuchsdaten entspricht, folgende Werte:

mm	18°	20°	22°
750	0.00102	0.00103	0.00101
760	0.00105	0.00104	0.00103
770	0.00107	0.00106	0.00105

Und diese Werte sind demnach anstatt n bei der Berechnung zu benutzen; folglich hat $1+n$ für 760 mm und 20° den Wert 1.00104.

a g Aluminium	$d-c$ g Sauerstoff	h Liter Wasser- stoff	$1+n$	$(1+n)(d-c) + 0.8038 \cdot h$	$\frac{E}{A}$
8.1140	7.1704	0.0330	1.00105	7.2043	0.88788
7.9805	6.8996	0.0123	1.00104	7.0067	0.88799
7.9792	7.0307	0.0562	1.00107	7.0834	0.88774
8.0938	7.1328	0.0563	1.00107	7.1856	0.88779
7.7530	6.8287	0.0594	1.00104	6.8835	0.88785
7.7631	6.8639	0.0271	1.00104	6.8928	0.88789
8.2226	7.2737	0.0253	1.00104	7.3015	0.88798
7.9042	6.9982	0.0155	1.00104	7.0179	0.88787
7.6514	6.7470	0.0476	1.00106	6.7924	0.88773
7.7185	6.8138	0.0414	1.00102	6.8539	0.88798
7.8455	6.9298	0.0355	1.00106	6.9656	0.88785
86.9358	76.7786	0.4096	1.00104 ₈	77.1876	0.88787

Die vorstehende Tabelle enthält nun die Daten solcher 11 Versuche, in welchen im ganzen 86.9358 g Aluminium gelöst wurden. Die 1. Spalte enthält das beobachtete Gewicht Aluminium in Gramm; die 2. Spalte die Gewichtsänderung des ganzen Apparates, d. h. das scheinbare Gewicht des aufgenommenen Sauerstoffes;

die 3. Spalte enthält das Volum des gasförmig entwickelten Wasserstoffes auf 760 mm und 0° reduziert; die 4. Spalte giebt den für die Temperatur und den Druck während des Versuches entsprechenden Wert für $1=n$; die 5. Spalte enthält den Wert $(1+n)(d-c) + 0.8038 \%$ und die 6. Spalte schliesslich das der Gewichtseinheit Aluminium entsprechende Gewicht Sauerstoff, berechnet auf den luftleeren Raum nach der obigen Formel.

Der mittlere Wert ist demnach 0.88787; die mittlere Abweichung der einzelnen Versuche ist 0.00007; der wahrscheinliche Fehler des obigen Mittelwertes, nach der üblichen Formel berechnet, wird ± 0.000018 . Das Resultat des zweiten Teiles der Untersuchung ist demnach

$$\frac{\text{Sauerstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.88787 \pm 0.000018.$$

Wenn dieser Wert mit dem oben gefundenen

$$\frac{\text{Wasserstoff}}{\text{Aluminium}} = 0.11190 \pm 0.000015$$

dividiert wird, so folgt

$$\text{O} : \text{H}_2 = 7.9345 \pm 0.0011,$$

folglich

$$\text{O} : \text{H} = 15.8690 \pm 0.0022.$$

Auf ein Atomgewicht 16, für Sauerstoff bezogen, wird das Atomgewicht des Wasserstoffes 1.008255, und das Molekulargewicht des Wassers 18.0165.

Eine vergleichende Zusammenstellung dieses Resultates mit den vorher bekannten habe ich schon in dem vorhergehenden Abschnitte gegeben.

Unirersitätslaboratorium zu Kopenhagen, September 1895.

Bei der Redaktion eingegangen am 24. September 1895.