

0.2966 Gr. Substanz lieferten	0.6895 Gr. CO <sub>2</sub> , entspr.	60.02 pCt. C
- - - - -	0.1206 - H <sub>2</sub> O -	4.52 - H
0.1112 - - - - -	0.2435 - CO <sub>2</sub> -	59.72 - C
- - - - -	0.479 - H <sub>2</sub> O -	4.78 - H
0.2474 - - - - -	0.5531 - CO <sub>2</sub> -	60.97 - C
- - - - -	0.1053 - H <sub>2</sub> O -	4.73 - H
0.3326 - - - - -	0.1633 - Pt. -	6.96 - N

Die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N = C \diagup CH_3 \\ \diagdown COOH \diagdown COOH \end{matrix}$  verlangt allerdings nur

57.97 pCt. C, 4.35 pCt. H und 6.76 pCt. N, doch zeigte demungeachtet die Analyse des Bariumsalses, dass ein wesentlich dieser Formel entsprechender Körper gegeben war. Das Bariumsalz wurde bereitet durch Lösen der Säure in Barytwasser, Einleiten von Kohlensäure, Aufkochen, Filtriren und Concentriren der Lösung. Das sich ausscheidende Salz wurde der fractionirten Krystallisation unterworfen. Die am schwierigst löslichen Theile bilden eine krystallinische, meist röthlich gefärbte Masse, die leichter löslichen Theile besitzen eine leichtere Färbung. Die Salze wurden wiederholt bereitet und behufs der Analyse bei 130° getrocknet, wobei sie sich oberflächlich blau färben.

Am schwierigsten lösliche Fractionen:

0.2261 Gr. Bariumsals lieferten	0.1533 Gr. BaSO <sub>4</sub> entspr.	39.86 pCt. Ba
0.4534 - - - - -	0.3090 - - - - -	40.07 - -
0.3831 - - - - -	0.2646 - - - - -	40.66 - -

Die leichter löslichen Fractionen:

0.3037 Gr. Bariumsals lieferten	0.1950 Gr. BaSO <sub>4</sub> entspr.	37.75 pCt. Ba
0.3341 - - - - -	0.2090 - - - - -	36.78 - -

Die Formel  $C_6H_4 \begin{matrix} \text{---} N = C \text{---} CH_3 \\ \vdots COOH \quad \vdots COOH \end{matrix}$  verlangt aber 40.06 pCt. Ba.

Bei einer späteren Gelegenheit werde ich mir weitere Mittheilungen erlauben.

Bonn, 26. Februar 1877.

## 96. E. Mulder: Ueber monomolekulare Volumeneinheit für Gase und Dämpfe.

(Eingegangen am 18. December.)

Setzt man ein unbestimmtes Volumen Wasserstoff = 1 Gew. Th. und zugleich H = 1, so führt die Avogadro'sche Hypothese für alle Körper im Gas- oder Dampfzustande zum Ausdruck:  $M = 2d$ .

wenn  $M$  das Molekulargewicht und  $d$  die Dichtigkeit des Körpers im Gas- oder Dampfzustand, auf Wasserstoff bezogen, bezeichnet.

Auf andere Weise ausgedrückt folgt aus  $M = 2d$ , dass die Molekularformeln aller Körper zwei Volumen derselben im Gas- oder Dampfzustand, auf Wasserstoff bezogen, vorstellen. Z. B.

$$\boxed{\text{H}_2\text{O}} = 2 \times 1 + 16 = 18 = 2 \times 9 = 2d = M.$$

Berechnet man die Dichtigkeit auf Luft, so gilt der Ausdruck  $M = 2 \times \frac{d'}{0.06926}$ , worin 0.06926 die Dichtigkeit von Wasserstoff,  $d'$  die von einem Gas oder Dampf, beide auf Luft bezogen, vorstellen.

Indem man die Dichtigkeit von Gasen und Dämpfen auf Luft berechnet, kann man wohl scheinbar den Ausdruck  $M = 2d$  vermeiden, in Wirklichkeit ist dies aber unbedingt nicht der Fall, da  $\frac{d'}{0.06926} = d$  ist.

Der Ausdruck nun  $M = 2d$ , den man anzugeben pflegt, giebt leicht Anlass zur Verwirrung. Scheinbar lehrt er, dass in *einem* Volumen eines Körpers im Gas- oder Dampfzustand für kein Molekül Platz ist, sondern dass ein Molekül so gross ist, dass dazu zwei Volume erfordert werden.

Beim Quecksilber im Dampfzustand würde für ein halbes Atom Platz sein, (denn  $M = 200 = \text{Hg}$ , und S. G. Dampf = 100). Nur für Natrium und Analoge würde in einem Volumen für ein Atom Platz sein können, unglücklicherweise jedoch kann dieses in freiem Zustand nicht bestehen ( $M = 46 = 2 \times 23$ ,  $\text{Na} = 23$ ), und kann also auch keine Rede sein von Raum, welchen ein Atom einnimmt; dies ist auch der Fall mit zwei Atomen Phosphor, denen man auch keine Existenz an sich beimessen kann denn ( $M = 124 = 4 \times 31$ ,  $\text{P} = 31$ ), und ferner bei aus verschiedenen Elementen zusammengesetzten Körpern, wobei eine Vertheilung der Atome in jedem der beiden Volumen, welche das Molekül einnimmt, wohl gänzlich unmöglich ist. Setzt man  $M = 2d$ , dann würde man schon leicht denken, dass dieser Ausdruck aus der Avogadro'schen Hypothese hervorgeht, und dennoch führt die Avogadro'sche Hypothese eher zum einfacheren Ausdruck  $M = d$  als zum angenommenen  $M = 2d$ . Zu  $M = d$  gelangt man, indem man ein unbestimmtes Volumen Wasserstoff = 1 Gew. Th. setzt, und dieses Volumen als ein monomolekulares, worin sich nämlich ein Molekül befinden kann, betrachtet. Hieraus folgt, dass 0.5 als At. Gew. für Wasserstoff zu nehmen ist, (also  $H = 0.5$ ), wie schon Avogadro vorschlug, der sich hierdurch als Meister im Auffassen und Wiedergeben seiner Hypothese in der einfachsten Gestalt zeigte. Selbstredend müssen dann alle anderen

Atomgewichte halbirt werden, also wird <sup>1)</sup> O = 8, C = 6, P = 15.5, Hg = 100 u. s. w. Durch diese Vereinfachung kommt man dann zum Ausdruck  $M = d$ ; das Molekulargewicht eines einfachen oder zusammengesetzten Körpers ist seiner Dichtigkeit im Gas- oder Dampfzustand, auf Wasserstoff berechnet, gleich oder anders gesagt, die Molekularformeln aller Körper stellen ein Volumen derselben im Gas- oder Dampfzustand vor, wie zum Ueberfluss aus folgenden Beispielen hervorgeht:

$$\boxed{\text{H H}} = 2 \times 0.5 = 1 = d = M.$$

$$\boxed{\text{Hg}} = 100 = d = M.$$

$$\begin{array}{|c|} \hline \text{P P} \\ \hline \text{P P} \\ \hline \end{array} = 4 \times 15.5 = 62 = d = M.$$

$$\boxed{\text{H}_2 \text{O}} = 2 \times 0.5 + 8 = 9 = d = M.$$

$$\boxed{\text{C}_2 \text{H}_6 \text{O}} = 2 \times 6 + 6 \times 0.5 + 8 = 23 = d = M.$$

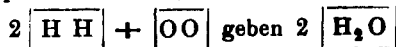
Anstatt die angenommenen Mol. Gew. zu halbiren, würde man auch ein Volumen Wasserstoff = 2 Gew.-Th., und dies Volumen dann als ein monomolekulares nehmen können. In diesem Fall würde also z. B.

$$\boxed{\text{H H}} = 2 \times 1 = 2 = d = M,$$

und so für alle Moleküle  $M = d$  sein. Es würde jedoch viel Verwirrung veranlassen ein Volumen Wasserstoff = 2 Gew.-Th. zu nehmen. Es liegt nämlich auf der Hand, ein Volumen Wasserstoff = 1 Gew.-Th. und dieses Volumen als monomolekular anzunehmen, also  $M = d$ . Ein Gew.-Th. Wasserstoff ist dann die kleinste Quantität dieses Körpers, die frei bestehen kann; er drückt das Mol.-Gew. und zu gleicher Zeit die Dichtigkeit von Wasserstoff aus, und dies letztere gilt für alle Mol.-Gew. von Körpern im Gas- oder Dampfzustand. Die Avogadro'sche Hypothese, auf die mit Recht soviel Werth gelegt wird, ist dann in der einfachsten Gestalt angewendet, denn ein einfacherer Ausdruck wie  $M = d$  ist nicht denkbar. Für  $M = d$  hat der Begriff von einem Volumen Gas oder Dampf dann auch eine chemisch-theoretische Bedeutung, und besteht so ein innigerer Zusammenhang zwischen dem Gay-Lussac'schen Gesetz, als einfachem Resultat der Beobachtung, und der Avogadro'schen Hypothese. Wenn man z. B. sagt, zwei Volume Wasserstoff vereinigen sich mit

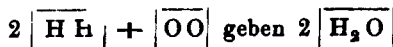
<sup>1)</sup> Einfachheitshalber wird hier für die Atomgewichte dieser Elemente 8 und 6 u. s. w. genommen; wie bekannt ist, sind diese Zahlen nicht so einfach, es ist z. B. Sauerstoff 7.98  $\left( = \frac{15.96}{2} \right)$  u. s. w.

einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf, so wird dadurch nur wiedergegeben, was die Beobachtung lehrt. Für  $M = d$  lässt sich dies gleich im chemisch-theoretischen Sinn, in der Avogadro'schen Hypothese nämlich, ausdrücken:



$$2 \times (0.5 + 0.5) + (8 + 8) = 2(2 \times 0.5 + 8).$$

Nach der üblichen Art die Avogadro'sche Hypothese anzuwenden, kann man im chemisch-theoretischen Sinn nicht sagen: „zwei Volume Wasserstoff vereinigen sich mit einem Volumen Sauerstoff zu zwei Volumen Wasserdampf,“ sondern man muss alles mit zwei multipliciren:



$$2(1 + 1) + (16 + 16) = 2(2 \times 1 + 16).$$

Folgende Gründe scheinen für die Annahme des monomolekularen Volumens = 1 Gew.-Th. für Wasserstoff gegeben werden zu können:

1) Der Ausdruck  $M = d$  ist einfacher wie  $M = 2d$ . Dadurch dass man  $M = d$  nimmt, stellen alle Molekularformeln sowohl von Elementen, als auch von aus mehreren Elementen zusammengesetzten Körpern ein Volumen derselben im Gas- oder Dampfzustand vor, und damit ist das Maximum von Einfachheit erreicht. In einem Volumen eines Gases oder Dampfes ist dann Raum für ein Molekül, und jede Gelegenheit zur Verwirrung, als ob für ein Molekül zwei Volume gefordert würden, bleibt ausgeschlossen. Molekulargewicht und Dichtigkeit von Körpern im Gas- oder Dampfzustand stimmen dann überein, und das ist gut, denn sie sind gleich; und gleichwohl stellen sie scheinbar, wenn man  $M = d$  nimmt, künstlich zwei Begriffe vor. Erst dann wird der Ausdruck  $M = d$  verändert werden müssen, wenn das absolute Gewicht der Atome und also der Moleküle, bekannt ist.

2)  $H = 0.5$  zu nehmen ist eine logische Consequenz der Avogadro'schen Hypothese, die in ihrer Anwendung einem Atom Wasserstoff kein selbständiges Bestehen beimisst, und deshalb kann kein Grund bestehen  $H = 1$  zu setzen. Nur dann würde  $H = 1$  zu vertheidigen sein, wenn die At.-Gew. der Elemente mit der Dichtigkeit derselben im Gas- oder Dampfzustand übereinstimmten, was bekanntlich bei vielen Elementen nicht der Fall ist.

3) Ein Halbiren der At.-Gew. hat nicht nur keine Schwierigkeit, weil erstens die bestehenden Formeln unverändert bleiben, sondern es bietet sogar einigen Vortheil, insofern die At.-Gew. dadurch kleiner werden, und mit ihnen gleichzeitig die Mol.-Gew., die dann nothwendig auch um die Hälfte sich verkleinern. Es scheint sogar schwer zu vertheidigen zu sein, die At.-Gew. (und also auch die Mol.-Gew.)

grösser zu nehmen, wie nöthig ist, und wohl nicht zu vertheidigen wenn dadurch die Avogadro'sche Hypothese, die eine so wichtige Stelle auf dem Gebiete der Chemie und Physik einnimmt, auf weniger einfache Weise angewendet wird, als möglich und erwünscht ist.

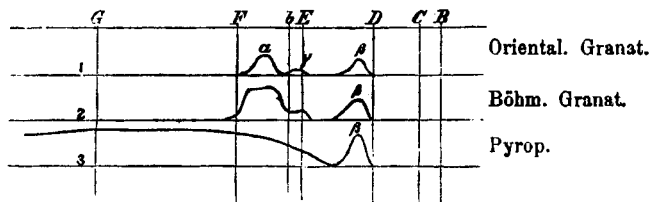
Nur ausnahmsweise kann man ein At.-Gew. durch eine ganze Zahl ausdrücken, das At.-Gew. 0.5 für Wasserstoff kann also das Ganzheitsgefühl nicht merklich erschüttern.

4) Es scheint nicht wohl möglich zu sein für den Ausdruck  $M = d$  auch nur einen Beweisgrund beizubringen.

### 97. Hermann W. Vogel: Spectralanalytische Notizen.

Absorptionsspectrum des Granats und des Rubins. — Zur Purpurinmagnesiareaction. — Erkennung von Thonerde neben Eisensalzen.

1) Absorptionsspectrum des Granats. Kürzlich prüfte ich einen geschliffenen, orientalischen Granat von rubinrother Farbe. Derselbe gab zu meiner Ueberraschung ein ausgezeichnetes Absorptionsspectrum, einen Streifen im Grün bei  $F\frac{1}{2}b$ , einen zweiten schwächeren  $\gamma$  auf  $bE$  und einen kräftigeren  $\beta$  bei  $D$  (siehe Curve 1). Ein mehr bräunlicher, böhmischer Granat verhielt sich ebenso, nur flossen wegen der dunkleren Farbe die Streifen  $\alpha$  und  $\beta$  zu einem zusammen (siehe Curve 2), ein noch dunkler gefärbter Pyrop verschluckte die linke Seite des Spectrums vollständig, nur im Sonnenlicht trat der Streifen  $\beta$  selbstständig hervor (siehe Curve 3). Nicht im Besitz von Dünnschliffen, bin ich nicht in der Lage, gedachte Untersuchung weiter führen zu können. Es



wäre aber gewiss von Interesse zu prüfen, ob die gesehenen seltsamen Streifen, die aus der Zusammensetzung des Granats nicht erklärt werden können, auch bei anderen Granatspecies (Grossular, Uwarowit etc. auftreten). Bei Untersuchung von Dünnschliffen von Felsarten dürfte genannte Reaction zur Erkennung des Granats von Werth sein.

2) Absorptionsspectrum des Rubins. Echter Rubin zeigt einen verwaschenen Absorptionsstreif zwischen  $E$  und  $D$ , dessen höchste Intensität nahe  $D$  (bei  $D\frac{1}{3}E$ ) liegt. Falscher Rubin (Gold-