

Ich schlage für diese Salze die Namen methylmercaptan-trisulfosaures und methylalkohol-trisulfosaures Kali vor.

Bringt man Sulfocarbonylchlorid mit schwefligsaurem Kali zusammen, so entsteht dasselbe Salz, wie aus dem Perchlormethylmercaptan. Man kann sich denken, dass zunächst $\text{CS}(\text{SO}^3\text{Ka})^2$ entsteht und hiezu HSO^3Ka sich addirt; das Salz erfordert übrigens zu seiner Bildung nicht die Anwesenheit von saurem schwefligsaurem Kali, sondern es entsteht selbst dann, wenn dem schwefligsaurem Kali noch erhebliche Mengen von kohlensaurem Kali beigemischt sind; es muss dann bei der Reaction Kali in Freiheit gesetzt werden. Dasselbe Salz wird sogar auch, aber immer nur in geringer Menge, erzeugt, wenn man Schwefelkohlenstoff vor dem umgekehrten Kühler mit schwefligsaurem Kali digerirt, am Besten unter Zusatz von verdünntem Alkohol.

Ich schliesse hieran die vorläufige Bemerkung, dass auch das Chlorpikrin leicht auf schwefligsaures Kali wirkt und damit ein verpuffendes schwerlösliches Salz erzeugt, wahrscheinlich $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3 \cdot \text{NO}^2$, welches dann neben den beiden obigen Salzen und dem von Theilkuhl dargestellten und als methintrisulfosaures Kali bezeichneten $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3\text{H}$ das vierte die Gruppe $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^3$ enthaltende Salz wäre. Ich bin ferner damit beschäftigt, zu untersuchen, ob es gelingt, durch Erhitzen von Kolbes trichlormethylsulfosaurem Kali $\text{CCl}^3 \cdot \text{SO}^3\text{Ka}$ mit schwefligsaurem Kali das Salz $\text{C}(\text{SO}^3\text{Ka})^4$ zu erhalten.

Die Untersuchung weiterer Umsetzungen des Perchlormethylmercaptans behalte ich mir vor. Besonders hoffe ich daraus durch Chlor-entziehung den Einfach-Schwefelkohlenstoff, und durch Einwirkung von Zinkmethyl Verbindungen des tertiären Butyls zu erhalten.

Auf Grund eines Vorversuchs bemerke ich schliesslich noch, dass man die Chlorschwefelkohlenstoffe CSCI^3 und CSCI^4 (vielleicht auch noch $\text{CSCI}^6 = \text{CCl}^3 \cdot \text{SCI}^3$) voraussichtlich auch durch nicht zu lange fortgesetztes Einleiten von trockenem Chlor in jodhaltigen Schwefelkohlenstoff wird darstellen können.

Halle, den 3. November 1870.

244. Alex. Naumann: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

(Eingegangen am 7. November.)

Nach der in diesen Berichten III, 828 von Thomsen ausgesprochenen Meinung ist in der von mir ebendas. II, 690 und ausführlicher in den Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 339 gegebenen Ableitung des Avogadro'schen Gesetzes aus der mechanischen Gastheorie ein Irrthum wodurch das Resultat ungiltig werde. Die Einwendungen Thomsen's betreffen den Beweis, dass für verschiedene Gase die mittlere lebendige

Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung bei gleicher Temperatur gleich gross ist, auf dessen nähere Erörterung ich desshalb auch hier eingehen muß.

Zunächst sei hervorgehoben, daß die Temperatur eines Gases von der mittleren lebendigen Kraft der einzelnen Molecüle, von $\frac{m c_2}{2}$ abhängt und nicht etwa von der Summe der lebendigen Kraft in der Volumeinheit, nicht von $\frac{n m c_2}{2}$, also unabhängig ist von der Menge und dem von ihr eingenommenen Volum eines Gases. Dies wird gesagt von der mit Hilfe des Gesetzes von Mariotte und Gay-Lussac in diesen Berichten II, 693 abgeleiteten Gleichung (8) und geht auch aus dem in den Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 346 angeführten bekannten Versuch hervor, wonach bei der Ausdehnung eines Gasvolums in einen leeren Raum hinein keine Temperaturänderung eintritt.

Um nun zu beweisen, dass für verschiedene Gase die mittlere lebendige Kraft der einzelnen Moleküle hinsichtlich der fortschreitenden Bewegung bei gleicher Temperatur gleich gross ist, habe ich in diesen Berichten II, 693 gesagt: „beim Mischen verschiedener, nicht aufeinander einwirkender, Gase von gleicher Temperatur bleibt diese ungeändert, unabhängig von dem Mengenverhältniß der gemischten Gase und ihren Volumen“ und in den Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 346: „Zunächst hat die Erfahrung gezeigt, dass beim Mischen verschiedener nicht aufeinander einwirkender Gase von gleicher Temperatur diese Temperatur ungeändert bleibt. Da hierbei, wenn der Druck der gemischten Gase gleich und das Volum der Mischung gleich der Summe der Volume der Bestandtheile ist, auch der Druck sich nicht ändert; so muss, wenn überhaupt eine Uebertragung von lebendiger Kraft von einem Gase auf das andere stattfindet, der Verlust des einen Gases an lebendiger Kraft der Molekularbewegung nur in Form von Molekularbewegung auf das andere Gas übergegangen sein. Es bleibt aber erfahrungsmässig das Verhältniss, in welchem die gemischten Gase diffundiren, dasselbe, in welchem auch die Bestandtheile der Mischung einzeln für sich diffundiren. Danach hat die Molekulargeschwindigkeit und somit auch die lebendige Kraft der Molekularbewegung durch das Mischen keine Aenderung erlitten. Nach den Gesetzen der Mechanik müsste aber eine Aenderung der lebendigen Kraft der Bewegung der Moleküle beim Mischen und dadurch erfolgenden häufigen Zusammenstoßs der Moleküle der verschiedenen Gase eintreten, wenn dieselbe für die Moleküle der verschiedenen Gase verschieden wäre. Daher muß die (mittlere) lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Moleküle verschiedener Gase bei derselben Temperatur gleich gross sein“. Es ergab sich dann leicht eine gleiche Anzahl von Molekülen verschie-

dener Gase in gleichen Volumen bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, d. h. $n = N$.

Wie hiernach Thomsen behaupten kann, ich habe von vornherein $n = N$ gesetzt, trotzdem die Unabhängigkeit der bei dem Mischen eintretenden Erscheinung von der relativen Menge der verschiedenen Gase ausdrücklich erwähnt und für die Temperatur nur das allein maßgebende einzelne Molekül in Betracht gezogen wurde, dies scheint nur begreiflich unter der Vermuthung, daß Thomsen irriger Weise den Entwicklungen die Voraussetzung unterschiebt, die Temperatur werde durch die Summe der lebendigen Kraft $\frac{nmc^2}{2}$ einerseits und $\frac{NMC^2}{2}$ andererseits bedingt, während doch dieselbe nach den vorausgeschickten Beweisen von der mittleren lebendigen Kraft des einzelnen Moleküls und nicht von der Zahl der letzteren, also von $\frac{mc^2}{2}$ einerseits und $\frac{MC^2}{2}$ andererseits abhängt.

Gegen die Berufung auf Diffusionserscheinungen hat Thomsen einzuwenden, dass es keine Versuche gäbe mit Mischungen, welche Stickoxyd, Untersalpetersäure oder andere Gase und Dämpfe von abnormer Dichte enthielten. Wenn nun auch in dieser Hinsicht ebenso wenig wie überhaupt bezüglich irgend eines Erfahrungsergebnisses, z. B. bezüglich des allgemein angewandten Gay-Lussac'schen Gesetzes, sämtliche einzelnen Körper durchprobiert sind, so betrachtet man es doch als genügend, wenn eine Erscheinung für Körper von verschiedenen für das fragliche Verhalten möglicherweise in Betracht kommenden Eigenschaften als gültig befunden wurde. Nun sind aber die auf ihre Diffusionserscheinungen untersuchten Körper der mannigfachsten Art. Man findet unter ihnen solche mit zweiatomigen Molekülen neben verschiedener Werthigkeit der Atome, wie Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, ferner solche mit mehratomigen Molekülen, welche Atome von mannigfacher Werthigkeit in mancherlei Verbindungsweisen enthalten, wie Schwefelwasserstoff, schweflige Säure, Stickoxydul, Kohlensäure, Sumpfgas, Aethylen und auch Kohlenoxyd, das dem Stickoxyd an die Seite zu stellen ist. In dem Kohlenoxyd ist der zweiwerthige Sauerstoff mit einem Körper von sonst höherer Werthigkeit verbunden, gleichwie in dem Stickoxyd. Man hat in beiden Fällen freie Verwandtschaftseinheiten anzunehmen oder — um auch denjenigen Rechnung zu tragen, deren chemisches Gewissen dies nicht erlaubt — einen Wechsel der Valenz. Es darf deshalb das, was für die Diffusion des Kohlenoxyds in Uebereinstimmung mit den genannten Körpern erwiesen ist, auch auf das Stickoxyd ausgedehnt werden, da es von mechanischen Gesichtspunkten aus, auf die es hierbei ausschließ-

lich ankommt, jedenfalls gleichgültig ist, ob ein Molekül mit 1, 2 oder 3 freien Verwandtschaftseinheiten herumschwirrt, oder anderenfalls ob ein Wechsel der Valenz in ihm enthaltener Atome mehr oder weniger beträchtlich gewesen ist. Es müßte denn Thomsen im Stande sein, wesentliche Unterschiede beider beizubringen, die ein verschiedenes Verhalten bei der Diffusion begründen könnten. Was des Weiteren die Körper von sogenannter abnormer Dampfdichte und insbesondere die Untersalpetersäure anlangt, so erlaube ich mir daran zu erinnern, dass nach der Art der Dichteabnahme sowie des Farbenwechsels bei steigender Temperatur der Untersalpetersäuredampf eine Dissociation*) erleidet, und man es also bis zum Constantwerden der Dichte mit einer Mischung verschiedener Moleküle zu thun hat. Die Abnormität der Dampfdichte ist nur eine scheinbare, sie besteht nur unter gewissen ganz unberechtigten, weil durch Thatsachen widerlegten Voraussetzungen. Das Gleiche gilt für viele andere Körper von sogenannter abnormer Dampfdichte.***) Ueberhaupt ist die Existenz wirklich abnormer Dampfdichten, so weit diese in ihren Abweichungen den Einfluss der gegenseitigen Anziehung der Moleküle überschreiten, nirgends erwiesen, während im Gegentheil in allen bis jetzt genauer untersuchten der dahin gerechneten Fälle sich stets eine Mischung verschiedenartiger Moleküle ergab. Auch für die Essigsäure, deren Dampfdichte in stärkerem Grade in der Nähe des Siedpunkts abweicht, glaube ich dieses nachgewiesen zu haben, indem die unter verschiedenartigen Temperatur- und Druckverhältnissen von mir ausgeführten Dampfdichtebestimmungen****) das gleichzeitige Bestehen polymerer Moleküle †) fordern. Es liegt hierin nebenbei ein fernerer Beweis, dass man keineswegs berechtigt ist, unter allen Umständen chemisches und physikalisches Molekül zu identificiren, was schon 1860 gelegentlich der internationalen Chemikerversammlung zu Carlsruhe Kekulé betonte.

Uebrigens lassen sich zum Ueberfluss noch andere Gründe beibringen, die beim Mischen gleich temperirter Gase eine bleibende Uebertragung von lebendiger Kraft der Molekularbewegung von einem Gase auf das andere ausschliessen. Nach der mechanischen Wärmetheorie steht die lebendige Kraft der Molekularbewegung zu der gesammten in einem Gase enthaltenen lebendigen Kraft in einem für dasselbe Gas bei allen Temperaturen constanten Verhältniss††). Die-

*) Vgl. Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. VI, 203, bezüglich der Dampfführung Salet, Compt. rend. 1868, LXVII, 488; oder Naumann, Thermochemie 1869, S. 62 bis 65.

**) Vgl. z. B. Naumann, Thermochemie S. 65 ff.

***)) Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1870, CLV, 325, in kurz. Ausz. diese Berichte III, 702.

†) Ueber die Möglichkeit des Bestehens von Molekülverbindungen in Gasform vgl. Naumann, diese Berichte 1869, II, 345.

††) Clausius, Pogg. Ann. 1857, C, 355, 377 und Abhandl. über die mechan. Wärmeth. II, 232, 256.

ses Verhältniss ist aber im Allgemeinen für verschiedene Gase verschieden und nur in dem besonderen Falle gleichatomiger Moleküle gleich, wie ausser theoretischen Gründen auch die bezüglich der specifischen Wärme vorliegenden Beobachtungen zeigen*). Es kann mithin im Allgemeinen lebendige Kraft der Molekularbewegung nicht von einem Gase auf das andere übertragen werden, ohne dass zugleich in den Gasen enthaltene anderweitige lebendige Kraft in solche für Molekularbewegung oder umgekehrt umgewandelt, also Druckänderungen beim Mischen erzeugt würden, die im Widerspruch mit den Ergebnissen der Erfahrung stehen. Wenn mithin ein Ausgleich stattfinden müsste bei verschiedener mittlerer lebendiger Kraft der Molekularbewegung verschiedener Gase für gleiche Temperatur, d. h. bei verschiedener Molekülzahl in der Volumeinheit bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, so folgt zunächst unmittelbar für ungleichatomige Gase eine gleiche Zahl von Molekülen. Dasselbe Avogadro'sche Gesetz ergibt sich aber dann auch für Gase von gleicher Atomzahl im Molekül nach dem Satze, dass wenn zwei Dinge einzeln genommen einem dritten gleich sind, dieselben auch unter sich gleich sein müssen; oder um ein Beispiel zu wählen, wenn zufolge der Unveränderlichkeit der Temperatur beim Mischen die Molekülzahlen für gleiche Volume bei gleichem Drucke für Sauerstoff und Kohlensäure einerseits und für Wasserstoff und Kohlensäure andererseits gleich sind, so enthält auch Wasserstoff in gleichem Volum bei gleichem Druck und gleicher Temperatur ebensoviele Moleküle wie Sauerstoff, d. h. das Avogadro'sche Gesetz ist dann ganz allgemein giltig.

Durch Vorstehendes glaube ich zunächst nachgewiesen zu haben, dass weder die Behauptung Thomsen's, ich habe von vornherein $n = N$ gesetzt, d. h. das Avogadro'sche Gesetz angenommen, begründet, noch dessen Einwände gegen die Bezugnahme auf Diffusionserscheinungen berechtigt sind; und ferner gezeigt zu haben, dass das, was ich durch Diffusionserscheinungen zu beweisen versuchte, auch auf ganz verschiedenem Wege, durch die Erkenntnisse, zu welchen die mechanische Wärmetheorie über specifische Wärme gelangt ist, erreicht werden kann. Ich fürchte hier zu weitläufig zu werden, wollte ich auch noch einen dritten Weg einschlagen und zeigen, wie die Annahme einer Uebertragung von lebendiger Kraft beim Mischen gleich temperirter Gase bezüglich der dann für die einzelnen Bestandtheile der Mischung eintretenden Temperaturen zu unzulässigen Schlussfolgerungen führt.

Wenn nun dennoch das Avogadro'sche Gesetz nicht statthätte, so müsste bei gleicher Temperatur die mittlere lebendige Kraft der einzelnen Moleküle für verschiedene Gase verschieden sein, ohne dass

*) Dasselbst, und Naumann, Ann. Chem. Pharm. 1867, CXLII, 265, ferner Budde, diese Berichte III, 726.

beim Mischen und dadurch erfolgenden häufigen Zusammenstoss ein Ausgleich oder auch nur eine Aenderung stattfände, was ich nicht anstehe, geradezu für eine mechanische Unmöglichkeit zu erklären.

Aus den vorstehenden Erörterungen ergiebt sich neben der Nichtigkeit der gegen die Beweisführung vorgebrachten Einwände auch die Unrichtigkeit des Thomsen'schen Schlusssatzes, in welchem ein Gegensatz zwischen Erfahrung und Avogadro'schen Gesetz behauptet wird, der in Wirklichkeit nirgends besteht, sondern nur ein gemachter ist auf Grundlage gewisser theoretisch-chemischer Anschauungen, für welche freilich das Avogadro'sche Gesetz zu vernichtenden Folgerungen hindrängt.

Giefesen, 5. November 1870.

Correspondenzen.

245. V. von Richter, aus St. Petersburg den 10/22. October.

Sitzung der chemischen Gesellschaft vom 10 22. Sept.

Aus Odessa war eine Mittheilung des Hrn. Werigo eingegangen. Hr. Werigo hat früher durch Einwirkung von Brom auf Azobenzol eine Bromverbindung erhalten, die er für das Additionsproduct $C^{12}H^{10}N^2Br^2$ hielt. Auf Grund näherer Untersuchungen betrachtet er jetzt dieselbe als ein Substitutionsproduct $C^{12}H^8Br^2N^2$. Dieselbe krystallisirt aus heissem Benzin in gelbrothen dicken Prismen, die ohne Zersetzung sublimiren. Durch Kalilauge wird sie, selbst beim Erhitzen in zugeschmolzenen Röhren, nicht verändert. Bei der Einwirkung von Schwefelammonium in alkoholischer Lösung vereinigt sich die Bromverbindung (wie das Azobenzol) direct mit Wasserstoff zu einem Körper $C^{12}H^{10}Br^2N^2$, der nach seinen Eigenschaften dem Hydräzobenzol sehr ähnlich ist. Er bildet weisse Nadeln, die in Alkohol und Aether leicht, in Wasser aber unlöslich sind. Beim Erhitzen wird derselbe gelb, schmilzt bei 110^0 und zersetzt sich gegen 180^0 . Ausser diesem Körper erhält man bei der Reduction mit Schwefelammonium noch einen andern Körper in gelben Blättchen, von derselben Zusammensetzung, aber ganz andern Eigenschaften. Die gelben Blättchen lösen sich schwer in Alkohol, schmelzen bei 120^0 und schwärzen sich bei $140-160^0$.

Salpetersäure wirkt auf die ursprüngliche Bromverbindung ähnlich wie auf Azobenzol; ausser dem Mono- und Di-Nitroproduct $C^{12}H^7(NO^2)Br^2N^2$ und $C^{12}H^6(NO^2)^2Br^2N^2$, erhält man ein Oxydationsproduct $C^{12}H(NO^2)^3Br^2NO$.

Ausser dem Bibromproduct erhält man unter gewissen Umständen in geringen Mengen auch Tri- und Tetrabromazobenzol, $C^{12}H^7Br^3N^2$