

## Tyrit von Helle.

V. G.	{	5,13-5,56 Forbes	
		5,555 Kenngott	
		Forbes	Rg
Nb <sup>2</sup> O <sup>5</sup>		44,48	45,00
Zr O <sup>2</sup>		2,78	—
Al O <sup>3</sup>		3,55	Sn O <sup>2</sup> 1,05
Y O		27,83	30,00
Ce O		5,63	5,74
(La, Di) O		1,47	3,51
Fe O		2,11	1,48
U O		5,99	6,52
Ca O		1,68	2,36
H <sup>2</sup> O		4,66	4,88
		<u>100,18</u>	<u>100,54</u>

Man sieht also, der grönländische F. enthält 3—7 pCt. Zr O<sup>2</sup>, welche den übrigen fehlt (es ist hier auf Forbes's Analyse keine Rücksicht genommen, deren Thonerde allein dasteht). Die Cermetalle sind von Berzelius und Nordenskiöld nicht angeführt, und dürften wohl im Y stecken. Ca und Wasser fehlen dem grönländischen Mineral.

Der Tyrit zeigt, wie ich gefunden habe, beim Erhitzen ein Verglimmen und ist dann hellgrün gefärbt, verhält sich also wie der grönländische Fergusonit.

Da der letztere von mir nicht untersucht ist, so bleibt es vorläufig dahingestellt, ob er neben Niobsäure auch Tantalssäure enthält. Das V. G. seiner Metallsäure (4,89 nach Weber) deutet allerdings darauf hin.

Die Metallsäuren des F. von Ytterby aber enthalten etwa 18 pCt. Tantalssäure, wie ich mich überzeugt babe, während sich diese S. aus dem Tyrit nicht abscheiden liess.

Zur genaueren Kenntniss der Constitution dieser Mineralien und zur Beantwortung der Frage, ob sie hinsichtlich dieser übereinstimmen, bedarf es aber noch der weiteren Prüfung der als Y O bezeichneten Substanz, womit der Verfasser noch beschäftigt ist.

### 271. Julius Thomsen: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

(Eingegangen am 8. December, verlesen von Hrn. Wichelhaus.)

In seiner Replik in diesen Berichten III. p. 862 ist Hr. Alex. Naumann noch stets der Meinung, er habe das Avogadro'sche Gesetz aus der mechanischen Gastheorie abgeleitet. Es scheint demnach, dass Hr. N. meine Bemerkungen über seine Beweisführung nicht verstanden hat, und ich muss deshalb etwas ausführlicher die Unzu-

länglichkeit des Beweises darlegen. Zuvor muss ich jedoch hervorheben, dass es mir durchaus nicht daran gelegen ist, das Avogadro'sche Gesetz als ungültig zu erklären; im Gegentheil erkenne ich den bedeutenden Einfluss an, welchen diese Theorie auf die chemischen Anschauungen ausgeübt hat. Es existiren indessen mehrere Fälle (deren Zahl sich zu vermehren scheint), in welchen das Avogadro'sche Gesetz nicht mit der üblichen chemischen Theorie im Einklang steht. Solche Anomalien haben grosse Bedeutung für die fernere Ausbildung der Theorien, und man darf sie nicht als unwesentliche Phänomene betrachten. Die Theorien sind Resultate des menschlichen Denkens, die Phänomene aber die Sprache der Natur, die Wahrheit, die wir aber nicht stets ganz verstehen. Wenn zwei Theorien nicht im Einklang stehen, ist an der einen oder an beiden etwas zu berichtigen; liesse sich nun beweisen, es sei das Avogadro'sche Gesetz allgemein gültig, dann müsste man die chemischen Theorien darnach abändern. Deshalb habe ich auf die unzulängliche Beweisführung des Hr. N. bezüglich der Gültigkeit des Avogadro'schen Gesetzes aufmerksam gemacht, damit man sich nicht bezüglich der Anomalien damit beruhigen sollte, es sei das Gesetz auf mathematische Weise erwiesen, und die Anomalien wären nur scheinbare. In der That bestehen Differenzen zwischen den beiden Theorien; sie gründlich zu beseitigen ist der Zweck der Wissenschaft. —

Es sei ein Gas von normaler Dichte, d. h. bei normalem Drucke  $p_0$  und normaler (absoluter) Temperatur  $t_0$ ; die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit sei  $n$ , die Masse und die Geschwindigkeit der Molecüle  $m$  und  $u_0$ . Es ist dann nach der von Krönig und Clausius entwickelten mechanischen Gastheorie

$$p_0 = \frac{nm u_0^2}{3} \leftarrow p v \dots \dots (1)$$

indem  $v$  das Volumen bedeutet, welches einem Gase von normaler Dichte bei dem Drucke  $p$  und unveränderter Temperatur  $t_0$  entsprechen würde.

Nun ist nach den vereinten Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac bei allen Veränderungen, welchen man dieselbe Gasmenge unterwirft, indem  $P, V$  und  $T$  Druck, Volumen und absolute Temperatur bezeichnen,

$$\frac{P V}{T} = \text{Const.}$$

Wenn nun  $u$  die Geschwindigkeit der Molecüle bei der Temperatur  $t$  bezeichnet, erhält man

$$\frac{p v}{t} = \frac{nm u^2}{3 t} = \text{Const.} \dots \dots (2)$$

Es ist demnach die absolute Temperatur proportional dem Quadrate

der Geschwindigkeit, also auch der lebendigen Kraft des einzelnen Molecüls und ebenfalls der ganzen im Gase enthaltenen lebendigen Kraft.

Nehmen wir jetzt eine andere Gasart. Es sei  $N$  die Anzahl der Molecüle in der Volumeneinheit bei normaler Dichte,  $M$  die Masse des einzelnen Molecüls und  $U_0$  die Geschwindigkeit bei der normalen Temperatur, dann ist wie oben

$$p_0 = \frac{NMU_0^2}{3} = p v. . . . . (3)$$

Es sei nun  $U$  die Geschwindigkeit bei der Temperatur  $t$ ; man erhält dann

$$\frac{p v}{t} = \frac{NMU^2}{3 t} = \text{Const.} . . . . . (4)$$

Also ist auch für dieses Gas die Temperatur proportional dem Quadrate der Geschwindigkeit, oder der lebendigen Kraft des einzelnen Molecüls oder derjenigen der ganzen Gasmenge.

Vergleichen wir aber verschiedene Gase mit einander, dann ist bei derselben Temperatur

$$n m u^2 = NMU^2 . . . . . (5)$$

und bei verschiedener Temperatur

$$\frac{t_1}{t} = \frac{NMU_1^2}{n m u^2} . . . . . (6)$$

Da nun  $NM$  und  $n m$  die Masse des Gases bedeutet, die in der Volumeneinheit unter normalem Druck und bei der normalen Temperatur oder mit andern Worten diejenige, welche in dem normalen specifischen Gewicht des Gases enthalten ist, so resultirt für verschiedene Gase die absolute Temperatur proportional der in dem normalen specifischen Gewicht der Gase enthaltenen lebendigen Kraft. Da nun ferner bei gleichem Drucke und gleicher Temperatur auch die Volumina der beiden Gase gleich gross sein werden, so wird unter gleichen äusseren Umständen die lebendige Kraft gleich grosser Volumina verschiedener Gase gleich gross sein.

So weit sind wir einig; es lässt sich über diese Resultate nicht streiten, denn es sind die einfachen Consequenzen der Theorie. Nun sucht aber Herr N. zu beweisen, dass für verschiedene Gase  $N = n$  sei, oder mit andern Worten, dass gleiche Volumina verschiedener Gase unter gleichen äusseren Umständen auch eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten, oder auch, dass die lebendige Kraft der einzelnen Molecüle verschiedener Gase unter gleichen äusseren Umständen gleich gross sei.

In diesen Berichten II. 693 argumentirt Hr. N. folgendermassen: „Beim Mischen verschiedener, nicht auf einander einwirkender Gase von gleicher Temperatur bleibt diese ungeändert, unabhängig von

dem Mengenverhältniss der gemischten Gase und ihrem Volumen. Daher muss bei derselben Temperatur die lebendige Kraft der Molecularbewegungen auch bei verschiedenen Gasen gleich gross sein.“ Es fehlt aber hier der Beweis. Es lässt sich vielmehr beweisen, dass die Gleichheit der lebendigen Kraft der einzelnen Molecüle verschiedener Gase keine nothwendige Bedingung für die Unveränderlichkeit der Temperatur beim Mischen gleich temperirter Gase ist.

Es werden zwei verschiedene Gase, deren auf normale Temperatur und normalen Druck reducirte Volumina  $a$  und  $A$  betragen, und deren Druck und Temperatur gleich gross, nämlich  $p$  und  $t$ , mit einander vermischt; was ist dann die Temperatur oder der Druck der Mischung bei unverändertem Volumen?

Es ist die lebendige Kraft der gemischten Gase gleich der Summe der Bestandtheile oder

$$\frac{a n m u^2 + A N M U^2}{2}$$

diese vertheilt sich bei der Reaction so, dass sämtliche Molecüle gleich grosse lebendige Kraft erhalten, denn, wie Hr. N. bemerkt, müssen alle Molecüle eines gemischten Gases dieselbe lebendige Kraft besitzen. Da nun  $a n + A N$  Molecüle zugegen sind, wird die lebendige Kraft jedes Molecüls

$$\frac{a n m u^2 + A N M U^2}{2(a n + A N)} = \frac{K}{2} \dots \dots (7)$$

und es ist demnach

$$m c^2 = M C^2 = K \dots \dots (8),$$

indem  $c$  und  $C$  die neuen Geschwindigkeiten der entsprechenden Molecüle bezeichnen.

Im Ganzen haben wir  $a + A$  reducirte Volumina Gas; jedes dieser Volumina enthält demnach  $\frac{a n}{a + A}$  Molecüle des einen und

$\frac{A N}{a + A}$  Molecüle des andern Gases, deren Geschwindigkeit durch die Formel (8) gegeben ist. Ebenso wie für das einfache Gas, lässt sich für die Mischung die Grösse des Druck aus der Molecularbewegung berechnen. Die Volumeneinheit bei normalem Druck und normaler Temperatur giebt beim Drucke  $p$  und der Temperatur  $t$  der Gase das Volumen  $v$ . Es ist demnach sowohl vor als nach der Mischung der Gase die Summe der Volumina  $v(a + A)$ , weil das Volumen als unveränderlich betrachtet wird. Nach der Mischung sei nun der Druck  $p_1$  und die Temperatur  $t_1$ . Für die getrennten Gase haben wir

$$p v = \frac{n m u^2}{3} = \frac{N M U^2}{3} = t \cdot \text{Const.} \dots (9).$$

Nach der Mischung erhalten wir

$$p_1 v = \frac{a n m c^2 + A N M C^2}{3(a + A)} = t_1 \cdot \text{Const.}$$

Nun ist aber  $m c^2 = M C^2 = K$ ; es wird dann

$$p_1 v = \frac{a n + A N}{3(a + A)} K = \frac{a n m u^2 + A N M U^2}{3(a + A)} = t_1 \cdot \text{Const.}$$

Da nun ferner  $n m u^2 = N M U^2$ , erhalten wir

$$p_1 v = \frac{n m u^2}{3} = \frac{N M U^2}{3} = t_1 \cdot \text{Const.} \quad (10)$$

Vergleichen wir diese Gleichung mit der Gleichung (9), dann resultirt, dass

$$p = p_1 \text{ und } t = t_1,$$

oder, dass bei der Mischung von Gasen, deren Temperatur und Druck dieselben sind, die Temperatur und der Druck unverändert bleiben, selbst, wenn gleiche Volumina der Gase eine ungleich grosse Anzahl ( $n$  und  $N$ ) von Molecülen enthalten. Selbstverständlich dürfen die Gase nicht auf einander chemisch reagiren.

Die oben citirte Argumentation von Hrn. Naumann ist demnach unrichtig und beweist nicht, dass  $n = N$ .

In den Ann. Chem. Pharm. Suppl VII. 346 argumentirt Hr. N. folgendermassen: „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 Moleculargeschwindigkeit und somit auch die lebendige Kraft der Molecularbewegung durch das Mischen keine Aenderung erlitten. Nach den Gesetzen der Mechanik müsste aber eine Aenderung der lebendigen Kraft der Bewegung der Molecüle beim Mischen und dadurch erfolgenden häufigen Zusammenstoss der Molecüle der verschiedenen Gase eintreten, wenn dieselbe für die Molecüle verschiedener Gase verschieden wäre. Daher muss die (mittlere) lebendige Kraft der Bewegung der einzelnen Molecüle verschiedener Gase bei derselben Temperatur gleich gross sein.“

Ich habe eben bewiesen, dass wenn bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke Gase, deren einzelne Molecüle eine verschiedene lebendige Kraft besitzen, beim Mischen ihre lebendige Kraft so ausgleichen, dass ohne Verlust an lebendiger Kraft alle Molecüle gleich grosse lebendige Kraft erhalten, dieses geschieht, ohne dass dadurch die Temperatur oder der Druck sich ändert. Wenn nun die Diffusion der gemischten Gase keine Aenderung erleidet, obgleich die Molecular-

bewegungen der einzelnen Molecüle sich geändert haben, dann ist die Sache folgendermassen zu erklären.

Abgesehen von jeder Hypothese ist es erstens völlig klar, dass die Temperatur der Gase von der Temperatur der Umgebung, des Gefässes, bestimmt wird; ändert sich die Temperatur der Wände des Gefässes, dann ändert sich auch diejenige des sich im Gefässe befindenden Gases. Diese Aenderung erklärt sich dadurch, dass die Molecüle, indem sie mit der Wand in Berührung kommen, einen Bewegungszustand empfangen, welcher der Temperatur der Wand entspricht; nach und nach kommen alle Molecüle theils unter sich, theils mit der Wand in Berührung, und es entsteht dann wieder der Gleichgewichtszustand, den wir gleiche Temperatur verschiedener Körper, hier des Gases und der Wand, nennen. Ist nun das Gas kein Gemisch, dann ist diese Reaction der Wand auf die Gasmolecüle mit dem eingetretenen Gleichgewichtszustande beendet. Ist aber das Gas ein Gemisch von verschiedenen Gasen, deren Molecüle vor dem Mischen eine ungleich grosse lebendige Kraft besitzen, nach dem Mischen aber, wie oben angenommen, gleich grosse lebendige Kraft erhalten, und ist ferner die Temperatur der Gase gleich derjenigen der Wand, dann findet doch fortwährend eine Aenderung der lebendigen Kraft des einzelnen Molecüle statt. In Berührung mit der Wand empfängt jedes Molecül diejenige lebendige Kraft, welche es vor dem Mischen besass, denn die Temperatur hat sich beim Mischen nicht geändert und ist derjenigen der Wand gleich; in Berührung mit dieser nimmt das Molecül die Temperatur der Wand an, d. h. es empfängt seine ursprüngliche Geschwindigkeit oder lebendige Kraft wieder. Durch die Reaction der ungleichen Molecüle der beiden Gase gleicht sich wieder die ungleiche lebendige Kraft aus, so dass die Molecüle im Innern des Raumes gleich grosse lebendige Kraft besitzen, in Berührung mit der Wand dagegen diejenigen der ungemischten Gase. Diese Reactionen gehen selbstverständlich vor sich ohne irgend eine Aenderung der lebendigen Kraft des ganzen Gasvolumens.

Nun ist aber nach Clausius (Pogg. Ann. CV. 239) die mittlere Länge der Wege, welche bei der Molecularbewegung gasförmiger Körper von den einzelnen Molecülen zurückgelegt werden, nur gering gegen die Grösse des Gasvolumens, was auch ganz mit der Erfahrung übereinstimmt; denn es zeigt sich, dass verschiedene Gase sich nur langsam mischen, wenn nicht äussere Bewegungen hinzutreten. Daraus folgt dann, dass die Molecüle, die der Wand am nächsten liegen, die lebendige Kraft der ungemischten Gase besitzen müssen; allmählich, mit der Entfernung von der Wand, tritt aber das normale Verhältniss der gemischten Gase, die gleiche lebendige Kraft der verschiedenen Molecüle, hervor.

Da nun die Diffusion an der Wand vor sich geht, können nur die in der Nähe der Wand sich befindenden Molecüle daran theilnehmen; da aber diese Molecüle jedes für sich dieselbe lebendige Kraft enthalten wie die Molecüle der Gase im ungemischtem Zustande, so muss die Diffusion stattfinden, als wären die Gase im ungemischtem Zustande in dem gemeinschaftlichen Raume zugegen. Jeder Bestandtheil der Mischung wird demnach diffundiren, als wäre er allein im gemeinschaftlichen Raume zugegen.

Es resultirt demnach, dass bei der Mischung von Gasen, deren Temperatur und Druck dieselben sind, die Temperatur und der Druck unverändert bleiben; und ebenfalls bleibt das Verhältniss, in welchem die gemischten Gase diffundiren, dasselbe, als wären die Gase jedes für sich im gemeinschaftlichen Raume zugegen, — selbst wenn gleiche Volumina der Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur eine ungleich grosse Anzahl ( $n$  und  $N$ ) von Molecülen enthalten. Selbstverständlich dürfen die Gase nicht auf einander chemisch einwirken.

Die oben citirte, auf die Diffusion sich stützende Argumentation von Hrn. Naumann beweist demnach auch nicht, dass  $n = N$ . Da Hr. N. gleichwohl aus diesen Argumenten die lebendige Kraft der einzelnen Molecüle verschiedener Gase gleich gross setzt, was dasselbe ist wie  $n = N$ , so führt er demnach ohne Beweis in die Formeln hinein, was eben zu beweisen war.

Es ist einleuchtend, dass hier durchaus nicht von „gewissen chemischen Anschauungen“ oder von „chemischem Gewissen“ die Rede ist; es handelt sich nur um zwei physikalische Theorien, die mechanische Wärmetheorie und das Avogadro'sche Gesetz, und es ist die Frage, ob das Avogadro'sche Gesetz eine nothwendige Consequenz der mechanischen Wärmetheorie sei. Bis auf Weiteres ist die Antwort: Nein; es verlangt nicht die mechanische Wärmetheorie, dass gleiche Volumina verschiedener Gase unter denselben äusseren Umständen eine gleiche Anzahl von Molecülen enthalten; es widerspricht aber anderseits diese Annahme nicht der genannten Theorie.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1870.

## 272. Julius Thomsen: Zur Chlorbereitung aus Chlorwasserstoff und Sauerstoff.

(Eingegangen am 8. December; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In der Abhandlung des Hrn. Henry Deacon, die mir freilich nur durch den Auszug im Chemischen Centralblatt No. 46 p. 723 bekannt ist, heisst es: „die Reaction selbst ist eine Wärmequelle, da