

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

4 Volumina Salzsäure und 1 Volumen Sauerstoff 2 Volumina Wasser und 2 Volumina Chlor geben; bei der Vereinigung von Sauerstoff und Wasserstoff werden nach Favre und Silbermann 34462 Wärmeinheiten frei, bei der Vereinigung von Chlor mit Wasserstoff nur 23783, so dass die bei der Reaction auftretende Wärme 10679 Wärmeinheiten beträgt, welche vom Wasser und Stickstoff absorbiert werden; diese Wärmeentwicklung genügt, um die durch Strahlung verloren gehende Wärme zu ersetzen“.

Die Reaction ist freilich eine Wärmequelle; aber mit Rücksicht auf die Grösse täuscht sich der Verfasser. Ich verweise mit Rücksicht auf diese Frage auf das, was ich im Jahre 1854 in Pogg. Ann. Bd. 92, p. 40 mitgeteilt habe:

„Ganz anders verhält es sich, wenn zugleich Sauerstoff zugegen ist; unter diesen Umständen wird selbst Platin in Chlorplatin verändert, denn dann zersetzt der Sauerstoff den Chlorwasserstoff in Wasser und Chlor. Auch dieses stimmt mit der Theorie überein; denn es ist\*“

$$(H_2 O) = 58016^{\circ}$$

$$2 (H Cl) = 47792$$

also

$$(H_2 O) > 2 (H Cl).$$

Die Zersetzung des Chlorwasserstoffs durch den Sauerstoff (atmosphärische Luft) in Chlor und Wasser geschieht bekanntlich schon bei ziemlich niedriger Temperatur.

Während einerseits der Sauerstoff den trocknen Chlorwasserstoff zersetzt, wird anderseits das Wasser vom Chlor unter Sauerstoffentwicklung zersetzt, wenn überschüssiges Wasser vorhanden ist; denn es ist

$$(H_2 O Aq) = 69488^{\circ}$$

$$2 (H Cl Aq) = 78464$$

also

$$2 (H Cl Aq) > (H_2 O Aq),$$

welches ebenfalls mit der Erfahrung übereinstimmt, und es zeigt auch der Versuch, dass die erstere Zerlegung, die des Chlorwasserstoffs durch Sauerstoff, nicht möglich ist, wenn das Gemenge eine gewisse Menge Wasserdämpfe enthält, wie es z. B. der Fall ist, wenn man atmosphärische Luft durch concentrirte Salzsäure leitet; denn hier sind die Verhältnisse nicht mehr die ursprünglichen; die Affinität zwischen dem Wasser und dem Chlorwasserstoff verhindert die Zersetzung, ganz übereinstimmend mit dem, was aus den Zahlen hervorgeht“.

Aus dem Inhalte dieses Citats geht demnach hervor, dass die

\*) In meiner citirten Abhandlung sind die Zahlen für  $O = 1$  angegeben; hier sind sie für  $H = 1$  berechnet und die Aequivalentformeln durch Molecularformeln ersetzt.

Grösse der bei der Reaction des Sauerstoffs auf gasförmige Chlorwasserstoffsäure freiwerdenden Wärme 10224 Wärmeeinheiten für jedes Atom Sauerstoff beträgt, oder nur halb so viel Wärme als von Hrn. Henry Deacon berechnet wird; denn seine Zahl 10679 gilt für 1 Aequivalent Sauerstoff. Die Ursache ist diejenige, dass Hr. D. die bei der Bildung des Wassers sich entwickelnde Wärme in Rechnung gebracht hat, anstatt diejenige, welche die Bildung des Wasserdampfes begleitet.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1870.

### 273. C. W. Blomstrand: Zur Kenntniss der gepaarten Säuren des Schwefels.

(Vorläufige Mittheilung. Eingegangen am 8. Decbr.; verlesen in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Ich habe früher (diese Ber. 1869, 202) meine Ansichten über die gepaarten Stickstoffverbindungen, worin 2 oder mehrere Stickstoffatome einander binden, kurz angeführt. Es war meine Absicht, noch einmal darauf zurückzukommen. Ich finde mich aber aus besonderen Gründen veranlasst, bis auf Weiteres diese Mittheilung aufzuschieben, um über einige Versuche, die ich zur Prüfung meiner Auffassung von den Säuren des Schwefels, und zwar besonders denjenigen, die mehr als 1 Atom Schwefel enthalten, angestellt habe, in grösster Kürze vorläufig zu berichten.

Ueber die beiden von Alters her bekannten, einfachen Säuren, die Schwefelsäure und die schweflige Säure, bin ich meines theils nie in Zweifel gewesen, weil ich's immer als einfache Thatsache gerechnet habe, dass der amphogene Schwefel, wenn er, an Sauerstoff gebunden, als Grundlage eines Säureradicales auftritt, nicht mehr wie vorher 2-atomig, sondern zu gleicher Zeit quantitativ mehratomig und qualitativ beziehungsweise positiv wirkt, gleichwie überhaupt die Steigerung des Atomwerthes eine Schwächung des an sich Negativen oder Positiven hervorzurufen scheint.\* Es sind mir also, gemäss dem zuerst von Frankland ausgesprochenen Sättigungsgesetze, die Schwefelsäure  $\text{HO} \overset{\text{VI}}{\text{SO}}_2 \text{OH}$ , die schweflige Säure  $\text{HO} \overset{\text{IV}}{\text{SO}} \text{OH}$  und das Anhydrid, in welcher Form diese Säure, gleichwie die Kohlensäure, am liebsten auftritt -- augenscheinlich, weil der geringe Sauerstoffgehalt noch nicht zu entschieden sauren Eigenschaften veranlassen kann --  $\text{SO}^2$ . Hieraus folgt auch die Zusammensetzung der Aethersäuren  $\text{HO} \overset{\text{VI}}{\text{SO}}_2 \text{OR}$  und  $\text{HO} \overset{\text{IV}}{\text{SO}} \text{OR}$ , welche letztere, gleichwie die

\*) Z. B. Chlor treibt sehr leicht das 1-atomige halogene Jod aus seinen Verbindungen aus. Das mehratomige Chlor wird ebenso leicht aus seinen Verbindungen mit Sauerstoff durch Jod ausgetrieben.