

wirkten auf in Xylol gelöstes Parabromnitrobenzol bei  $140^{\circ}$  nicht ein. Ich versuchte nun das Brom durch Cyankalium zu eliminiren, da bekanntermassen die Chlor- und Bromderivate durch Eintritt von Nitrogruppen eine grössere Reactionsfähigkeit erlangen. Die Reaction verläuft aber durchaus anders: es findet Substitution von  $\text{NO}_2$  durch  $\text{CN}$  statt, wobei die Nitrogruppe als salpetrigsaures Kali auftritt. Beim Erhitzen von Bromnitrobenzol mit Cyankalium (reinem) in alkoholischer Lösung in zugeschmolzenen Röhren bei  $180$ — $200^{\circ}$  findet sich im ausgezogenen Ende kohlenaures Ammoniak sublimirt. Beim Öffnen der Röhren entweicht viel Ammoniak. Der Inhalt mit Kalilauge gekocht, giebt mit Schwefelsäure gefällt eine Säure, welche Brom, aber keine Nitrogruppe enthält. Die Säure konnte noch nicht rein abgeschieden werden; es scheinen deren zwei zu sein — die eine in Wasser fast unlöslich, schmolz sublimirt über  $220^{\circ}$ , die andere, welche auffallend löslich in Wasser ist, schmolz bei gegen  $140^{\circ}$  (sublimirt). Das Auftreten von salpetriger Säure bei der Reaction konnte constatirt werden, wobei nur die äquivalente Menge  $\text{KCN}$  genommen war. Das Auftreten von Ammoniak erklärte ich mir durch eine Reduction des salpetrigsauren Kali's durch überschüssiges  $\text{KCN}$ . In der That zeigte der directe Versuch, als  $\text{KNO}_2$  mit  $\text{KCN}$  in alkoholischer Lösung auf  $200^{\circ}$  erhitzt wurde, dass bedeutende Mengen von Ammoniak auftreten. Die nähere Untersuchung dieser Reaction, Einwirkung von  $\text{KCN}$  auf Nitrokörper behalte ich mir vor und sehe mich zu dieser leider unvollständigen Mittheilung veranlasst, da ich für einige Zeit meine Arbeiten unterbrechen muss.

#### 10. Alex. Naumann: Ueber das Avogadro'sche Gesetz.

(Eingegangen am 3. Jan. 1871; vorgelegt in d. Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

Thomsen hat in diesen Berichten III, 949 meiner Widerlegung Seiner Einwände gegen den Beweis des Avogadro'schen Gesetzes eine Gegenerwiderung folgen lassen, in welcher Derselbe zur ferneren Behauptung der Unzulänglichkeit meiner Beweisführung einen nur auf einen besonderen Fall sich beschränkenden Satz, der die Richtigkeit meiner Ableitung nicht berührt, als ganz allgemeingiltig behandelt und eine nähere Ausführung meiner Erwiderung ganz mit Stillschweigen übergeht, die allein schon die Berechtigung meiner Beweisführung ergibt, selbst wenn andere Beweisgründe nicht als zwingend anzuerkennen wären, gegenüber der von Thomsen erfundenen Diffusionstheorie für gemischte Gase, deren Unhaltbarkeit übrigens wohl jedem Leser sich aufgedrängt haben möchte.

Folgende Betrachtung hatte ich\*) angestellt: „Die Erfahrung zeigt, dass beim Mischen verschiedener nicht auf einander 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 Molecularbewegung nur in Form von Molecularbewegung auf das andere Gas übergegangen sein.“ Trotzdem erachtet Thomsen zu meiner Belehrung den Beweis für nöthig, dass Druck und Temperatur sich nicht ändern, wenn beim Mischen sämtliche Molecüle gleich grosse lebendige Kraft erhalten, und zugleich die lebendige Kraft (der Molecularbewegung) der gemischten Gase gleich der Summe derjenigen der Bestandtheile bleibt. Es wäre die in mathematische Form gekleidete Beweisführung an und für sich ein nach vorstehendem Hinweis zwar überflüssiges aber doch harmloses Vergnügen, wenn nicht Thomsen zugleich aus diesem erlangten Satz einen falschen Schluss zöge, indem Er unerlaubter Weise die dem Beweisverfahren zu Grunde liegende einschränkende Voraussetzung fahren lässt, aber die Folgerung festhält. Thomsen schliesst nämlich, „dass bei der Mischung von Gasen, deren Temperatur und Druck dieselben sind, die Temperatur und der Druck dieselben bleiben; selbst wenn gleiche Volumina der Gase eine ungleich grosse Anzahl von Molecülen enthalten.“ Da dieser Satz nur unter der Voraussetzung, dass nur lebendige Kraft der Molecularbewegung von einem Gase auf das andere übergehen und zwar wieder nur in Form von Molecularbewegung, erhalten wurde und Geltung hat, so ist derselbe in der von Thomsen ihm beige-messenen unbeschränkten Ausdehnung falsch, und deshalb eine Folgerung aus ihm auf die Unzulänglichkeit meiner Beweisführung unzulässig.

Thomsen würde diesen Irrthum wohl vermieden haben, wenn es Ihm beliebt hätte, nachfolgende Stelle meiner Erwiderung etwas näher anzusehen, welche die Unrichtigkeit des Thomsen'schen Satzes näher erläutert und zugleich das Avogadro'sche Gesetz erweist, weshalb ich dieselbe hier wiederhole: „Nach der mechanischen Wärmetheorie steht die lebendige Kraft der Molecularbewegung zu der gesammten in einem Gase enthaltenen lebendigen Kraft in einem für dasselbe Gas bei allen Temperaturen constanten Verhältniss\*\*). Dieses Verhältniss ist aber im Allgemeinen für verschiedene Gase verschieden und nur in

\*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. VII, 346.

\*\*) Clausius, Pogg. Ann. 1857 C. 855. 377 und Abhandl. über die mechan. Wärmmeth. II, 232, 256.

dem besonderen Falle gleichatomiger Molecüle gleich, wie ausser theoretischen Gründen auch die bezüglich der specifischen Wärme vorliegenden Beobachtungen zeigen \*). Es kann mithin im Allgemeinen lebendige Kraft der Molecularbewegung nicht von einem Gase auf das andere übertragen werden, ohne dass zugleich in den Gasen enthaltene anderweitige lebendige Kraft in solche für Molecularbewegung 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 Molecularbewegung verschiedener Gase für gleiche Temperatur, d. h. bei verschiedener Molecülzahl in der Volumeneinheit bei gleichem Druck und gleicher Temperatur, so folgt zunächst unmittelbar für ungleichatomige Gase eine gleiche Zahl von Molecülen. Dasselbe Avogadro'sche Gesetz ergibt sich aber dann auch für Gase von gleicher Atomzahl im Molecüle 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 Molecülzahlen für gleiche Volumen 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 Molecüle wie Sauerstoff, d. h. das Avogadro'sche Gesetz ist dann ganz allgemein giltig.“

Es stellt sich sonach eine weitere Bemängelung meines Beweisverfahrens als ein weiterer Irrthum Thomsen's heraus, zugleich mit meiner Berechtigung, den ursprünglich in diesen Berichten II, 693 aufgestellten Satz: „Beim Mischen verschiedener, nicht auf einander einwirkender, Gase von gleicher Temperatur bleibt diese Temperatur ungeändert, unabhängig von dem Mengenverhältniss der gemischten Gase und ihren Volumen. Daher muss bei derselben Temperatur die lebendige Kraft der Molecularbewegungen auch bei verschiedenen Gasen gleich gross sein“, sowie das daraus entspringende Avogadro'sche Gesetz vollständig aufrecht zu erhalten.

Es würde der vollen Giltigkeit der vorbesprochenen Beweisführung nicht der mindeste Abtrag geschehen, selbst wenn es Thomsen gelungen wäre, mir eine weitere Stütze, welche ich in den Diffusionserscheinungen gesucht habe, vollständig zu entziehen. Aber auch dies ist nicht der Fall. Die von Thomsen ersonnene Diffusionstheorie zeigt zwar von grosser Erfindungsgabe, bietet aber in vielfacher Hinsicht so offenbare Schwächen, dass ich, um nicht unnö-

\*) Dasselbe, und Naumann, Ann Chem Pharm. 1867, CXLII, 265, ferner E a d e, diese Berichte III, 726.

thigerweise allzu ausführlich zu werden, von deren besonderer Hervorhebung absehen darf.

Giessen, 31. December 1870.

### 11. Lothar Meyer: Ueber die Hypothese Avogadro's.

(Eingegangen am 3. Januar 1871; vorgelegt in der Sitzung von Herrn Wichelhaus.)

In diesen Berichten ist in letzter Zeit wiederholt die Frage erörtert worden\*), ob die von Avogadro zuerst ausgesprochene, bisher stets als Hypothese behandelte Ansicht, dass die Gase und die den Gesetzen des Gaszustandes folgenden Dämpfe bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke alle in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl Theilchen oder Molekeln enthalten, aus gewissen Sätzen der mechanischen Wärmetheorie sich als richtig erweisen lasse.

Herr Alex. Naumann suchte diesen Beweis zu liefern mittelst der alten Ansicht vom Wesen des Gaszustandes, welche in unserer Zeit von Joule, Krönig und Clausius neu erdacht und unter Mitwirkung anderer Forscher zu der jetzt sogenannten „Theorie der molecularen Stösse“ entwickelt wurde. Es musste sofort auffallen, dass Herr Naumann diesen Beweis auf dieselben Voraussetzungen und Rechnungen stützte, aus welchen der Urheber dieser Rechnungen nur die Wahrscheinlichkeit der Annahme Avogadro's gefolgert hatte\*\*). Eine nähere Einsicht in seine Schlussfolgerung zeigte auch alsbald, dass in derselben die für die Bewegungen eines einzelnen Gasheilchens geltenden Gleichungen nicht streng gesondert worden waren von den für eine bestimmte Summe von Theilchen geltenden, und dass durch die Verwechslung beider das als Voraussetzung in die Rechnung eingeführt worden war, was als Ergebniss derselben gesucht wurde. Ich habe damals Hrn. Naumann, wie dieser bereits mitgetheilt\*\*\*), meine Einwürfe gegen seine Schlussfolgerung brieflich ausgesprochen. Ich würde mich auch jetzt kaum an der öffentlichen Besprechung des Gegenstandes betheiligen, wenn nicht Hr. Julius Thomsen in seinen letzten gegen die Naumann'sche Beweisführung gerichteten Bemerkungen†) einer von Hrn. Naumann gemachten, aber, wie ich glaube, für jetzt nicht mit Sicherheit zu beweisenden Annahme ausdrücklich das Gewicht eines a priori ein-

\*) Jahrg. 1869, S. 690; 1870 S. 828, 862, 949; auch Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. 7, S. 339, 348; Bd. 154, S. 135.

\*\*\*) Clausius, Pogg. Ann., Bd. 100, S. 369 ff.; Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie II. S. 243 ff.

\*\*\*) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, S. 347.

†) diese Ber. S. 952.