

## Mittheilungen.

### 22. Friedrich Mohr: Die mathematische Begründung des Avogadro'schen Gesetzes.

(Eingegangen am 26. Novbr. 1870; vorgelegt in der Sitzung vom 28. Novbr. von Hrn. Wichelhaus.)

Es sind in neuerer Zeit mehrfache Versuche gemacht worden, das Avogadro'sche Gesetz mathematisch zu begründen, die jedoch nicht ohne Widerspruch blieben. Al. Naumann hat im 7. Supplementbande der Annalen der Chemie und Pharmacie (S. 399) eine Ableitung desselben aus der mechanischen Gastheorie unternommen, und im selben Bande (S. 348) hat Zöppritz eine andere Ableitung desselben Gesetzes versucht. Letzterer hat aber selbst im Band 154 derselben Annalen (S. 135) eine Berichtigung seiner Ableitung gegeben und tritt freiwillig zurück, indem er zugiebt, dass seine Schlussfolgerung nicht begründet sei. Zuletzt hat Jul. Thomsen in diesen Berichten (III., 828) diesen Gegenstand besprochen und kommt zu dem Resultate, dass das Avogadro'sche Gesetz nicht aus der Erfahrung abgeleitet werden könne, oder, wie er sagt, dass die mechanische Wärmetheorie nicht zwischen der Erfahrung und dem Avogadro'schen Gesetz entscheide. Es kann hier unerörtert bleiben, ob Avogadro dasselbe unter seinem Gesetz verstanden habe, was wir jetzt hinein legen; die grössere Summe der neueren Chemiker versteht darunter jenen Satz, dass gleiche Volumina verschiedener Gase, bei gleichen physischen Bedingungen, gleichviel Molecüle der chemischen Substanz enthalten. Es ist dies eigentlich ein *petitio principii*, dass man mit Molecülen rechnet und ihre Existenz als gegeben voraussetzt.

Unter Molecül versteht die moderne Chemie die mechanische Vereinigung zweier wagbarer Atome. Der Begriff Atom ist aber ebenfalls nicht physikalisch begründet, sondern ist nur eine Hypothese, um die Erfahrung, dass sich die Elemente in bestimmten Gewichtsgrössen und einfachen Multiplen derselben chemisch vereinigen, zu erklären. Einen andern Beweis haben wir für die Existenz der Atome nicht. Wenn wir uns diesen Begriff physikalisch zurecht legen wollen, so stossen wir auf unübersteigliche Schwierigkeiten. Dass das Jodatome 127 mal, das Wismuthatome 208 mal so schwer als das Wasserstoffatome ist und dennoch mechanisch untheilbar sein soll, lässt sich nicht leicht begreifen. Ueber das specifische Gewicht der Atome und ihr relatives Volum wissen wir nichts, denn die Cohäsionsformen der Elemente berechtigen uns nicht entfernt zu einem Schlusse hierüber, wie aus den 2 Krystallsystemen des Schwefels, aus den 2 Phosphorarten, überhaupt aus den Allotropieen hervorgeht. Gleichwohl müssen wir den Begriff Atom, so schwankend wie er ist, festhalten, weil wir

ohne ihn die Thatsache (nicht Gesetz) der multipeln Proportionen absolut unbegreiflich finden. Die Annahme des Molecüls bringt uns an dieser Schwierigkeit nicht vorüber, denn sie setzt ja schon das Atom voraus, und fügt noch eine neue Schwierigkeit hinzu, die vorausgesetzt aber nicht bewiesene Annahme der Verbindung zweier Atome zu einem neuen Wesen. Wenn nun versucht wird, das Avogadro'sche Gesetz auf mathematischem Wege aus der Wärmetheorie abzuleiten, so wird durch einen gewaltsamen Sprung die Existenz der Molecüle vorausgesetzt aber nicht begründet. Die Mathematik macht aber keine Entdeckungen, sie entwickelt keine Begriffe oder Gedanken, sondern kennt nur Zahlen und Zahlenverhältnisse, die wiederum nur Zahlen sind. Die Algebra macht nicht den Ansatz, sondern sie rechnet ihn nur aus. Der Naturforscher macht den Ansatz und ihm ist die Mathematik ein Werkzeug, wodurch er mit Hilfe geläufiger Operationen die unbekannte Grösse aus einer durch die Natur gegebenen Verkettung von Bedingungen herausfindet, aber Begriffe kann man nicht damit entwickeln. Wenn man, wie Hr. Naumann that (l. c. S. 341),  $n$  und  $N$  als die Anzahl der Molecüle in eine Gleichung hineinsetzt, so kommt natürlich auch wieder  $n$  und  $N$  heraus, weil die Grössen durch Rechnung ihre Natur und Zeichen nicht verändern können.

Wir betrachten die Gase als aus einer wägbaren Unterlage bestehend, worin diese in einer vibratorischen geradlinigen Bewegung begriffen ist, die sich nach den Gesetzen des elastischen Stosses vollzieht, wobei also kein Theil der Massenbewegung in Wärme übergeht. Wir nehmen an, dass die wägbaren Theile des Gases gegen die Wände und gegen sich selbst anstossen und mit gleicher Geschwindigkeit zurückspringen. Wir sind genöthigt, dem kleinsten Theilchen, werde es Atom oder Molecül genannt, absolute Elasticität beizulegen, obschon wir damit wieder in eine grosse Schwierigkeit gerathen. Die absolute Elasticität verlangt, dass das kleinste Theilchen beim Anprall seine Gestalt verändert, wie eine Billardkugel, und indem es sie wieder herstellt, die Umkehr der Bewegung veranlasst. Dadurch nehmen wir aber noch kleinere Theilchen im Atom an, wenn eine Gestaltveränderung gedacht werden soll. Man muss Jedem überlassen, wie er sich damit zurecht findet, aber die absolute Elasticität der Atome kann nicht aufgegeben werden.

Die Ableitung von Al. Naumann beginnt nun so: „Es sei die Masse eines Molecüls  $m$  und seine Geschwindigkeit  $c$ , und die eines anderen  $M$  und seine Geschwindigkeit  $C$ . Es steht dann die Stärke der Stösse in direktem Verhältniss der Massen und Geschwindigkeiten, ist also dem Produkt beider, der sogenannten Bewegungsgrösse pro-

portional, d. h.  $= \frac{m c}{M C}$ “

Hier liegt nun gleich ein grosser Irrthum vor. Die Bewegungsgrösse, Masse mal Geschwindigkeit, ist von Descartes aufgestellt, aber schon von Leibnitz abgewiesen worden, und es ist ihr noch einmal in neuerer Zeit von Robert Mayer heimgeleuchtet worden. Es steht zwar diese Formel noch in vielen Lehrbüchern der Physik, wird aber dadurch nicht zur Wahrheit. Der richtige Ausdruck für die Bewegungsgrösse  $mc^2$  und  $MC^2$  ist aus den Gesetzen des freien Falles abgeleitet. Es unterliegt keinem Zweifel, dass man, um einen Körper doppelt so hoch zu heben, auch doppelt so viel Bewegung, oder wie man gewöhnlich sagt, Kraft, anwenden müsse. Das eigentliche Maass ist also Gewicht  $\times$  Hubhöhe oder Gewicht  $\times$  Fallhöhe. Nun verhalten sich aber die Fallräume beim freien Falle wie die Quadrate der Geschwindigkeiten, und ebenso die Hubhöhen wie die Quadrate der Anfangsgeschwindigkeiten. Um einen Körper doppelt so hoch in die Höhe zu werfen, muss er mit einer 4fachen Geschwindigkeit anfangen, zur 3fachen Hubhöhe mit einer 9fachen Geschwindigkeit etc.

Setzen wir  $m=M$ , so würde die Bewegungsgrösse nach Naumann sich wie  $c:C$  verhalten; sie verhalten sich aber wie  $c^2:C^2$ . Für diesen merkwürdigen Satz existirt noch kein logischer Beweis, sondern nur der physikalische oder experimentelle aus den Fallgesetzen.\*)

Durch einen zweiten Fehler kommt Naumann wieder zu der richtigen Formel. Es sagt, dass die in gleichen Zeiten von einem Molecül ausgeübten Stösse wiederum seiner Geschwindigkeit, das heisst  $c$  proportional seien, und deshalb verhielten sich in Rücksicht auf

Masse und Geschwindigkeit die Drucke wie  $\frac{mc}{MC} \cdot \frac{c}{C} = \frac{mc^2}{MC^2}$ . Der Druck eines Gases auf seine Wände addirt sich nicht, weil damit keine Arbeit verbunden ist; es ist also ganz falsch, dass bei blossem Druck die Zeit mit in Betracht kommt. Ebenso wenig addirt sich der Druck eines Gewichtes, welches auf einem Tische steht. Hr. Naumann kommt nun zu dem Schluss: „es verhalten sich die Drucke wie die lebendigen Kräfte der Molecularbewegungen.“

Es sieht nun aus, als wenn dieser Satz hier durch eine Gleichung bewiesen wäre, während er doch von selbst verständlich ist und ohne weiteres in die Gleichung hineingelegt ist. Der Druck auf eine Wand ist nichts anderes, als die Summe der Anstösse, welche sie von dem wägbaren Körper empfängt, diese Anstösse sind durch das Gewicht des Körpers mal dem Quadrat seiner Geschwindigkeit gegeben, und diese Grösse nennen wir lebendige Kraft. Es ist also eine ganz einfache Gedankenoperation, wenn man aufstellt, dass der Druck gleich

\*) Einen logischen Beweis habe ich in meiner Allgemeinen Theorie der Bewegung und Kraft (S. 135) versucht.

sei der Summe der lebendigen Kräfte, welche auf die Fläche wirken. Das Wort Molecularbewegung ist im obigen Satz ganz unberechtigt, wenn man dem Worte Molecül eine so bestimmte Bedeutung unterlegt, während man dem Ausdruck „Summe der wägbaren Substanz“ keinen Vorwurf machen kann, dass er etwas postulire. Die nun folgende Entwicklung auf Seite 342 und 343 führt zum Mariotte'schen Gesetz, dass die Drucke sich umgekehrt verhalten wie die Volume der Gase. Es ist aber dieses Gesetz nicht durch Berechnung, sondern durch den Versuch mit der Mariotte'schen Röhre gefunden worden. Kein Naturforscher hätte dies Gesetz ohne den Versuch durch blosser Denkopoperationen entwickeln können, obschon es uns jetzt wie selbstverständlich erscheint. Wenn sich nämlich durch die Compression in der Beschaffenheit der Gase nichts ändert, als die Dichte, so muss die Summe der wägbaren Bestandtheile in der Raumeinheit sich umgekehrt verhalten wie der Raum, und bei gleicher Temperatur die Geschwindigkeit der Atome oder Molecüle ungeändert bleiben. Der Druck auf die Wände muss dann im geraden Verhältniss mit der Masse, und im umgekehrten mit dem Volum stehen. So ist denn auch durch den Versuch nachgewiesen worden, dass es für gesättigte Dämpfe nicht gilt, und für leicht verdichtbare Gase ( $\text{Cl}$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{N}$  etc.) eine kleine Modification erleidet. Auch das ist nicht durch Berechnung gefunden worden.

Man muss deshalb vollkommen mit Jul. Thomsen übereinstimmen, wenn er sagt, dass das Avogadro'sche Gesetz weder aus der Erfahrung, noch aus der mechanischen Wärmetheorie, welche der wissenschaftliche Ausdruck einer Erfahrung ist, abgeleitet werden kann. Er sagt am Schlusse seiner Mittheilung: „Das Avogadro'sche Gesetz verlangt gleich grosse Molecularvolumen; die Erfahrung hat aber gezeigt, dass die Molecularvolumen im einfachen Verhältniss wie 1:2:4 stehen, indem die Mehrzahl der Körper dem mittleren Volumen entsprechen; die mechanische Wärmetheorie verlangt gleich grosse lebendige Kraft für gleiche Volumen, entscheidet aber nicht zwischen Erfahrung und dem Avogadro'schen Gesetz.“

Den zweiten Theil dieses Satzes kann man unbedenklich unterschreiben, während der erste Theil noch einen Zweifel zulässt. Die Entscheidung, in welche der drei Klassen ein Körper gehört, ist keine absolute, sondern sie hängt vom Atomgewicht ab, und dieses wird nach Analysen oder Dampfdichten bestimmt. Doublirt man ein Atomgewicht, so wird die Anzahl der Atome in der Volumeinheit auf die Hälfte gebracht. Setzt man aber die Dampfdichte gleich dem Moleculargewicht, so hat man etwas postulirt aber nicht bewiesen. Kommt man überein, die Dampfdichte gleich dem Molecül oder Atom zu setzen, so hat man eine Convention aber kein Gesetz. Der eben gebrauchte Ausdruck Molecularvolumen lässt eine doppelte Deutung zu. Einmal

kann er bedeuten das Gewicht der Volumeinheit eines Gases im Zustande eines vollkommenen Gases, also bei einer Temperatur weit über dem Verdichtungspunkt; sodann kann er bedeuten das Volum des trockenen Molecüls, also des eigentlichen wägbaren Elementes ohne Gasform. Von dieser letzten Grösse wissen wir absolut nichts, und der Ausdruck kann nur hier im ersten Sinne gebraucht sein. Aus allem geht hervor, dass die Versuche Naumanns, das Avogadro'sche Gesetz mathematisch zu beweisen oder es aus der mechanischen Wärmetheorie abzuleiten, vollkommen verunglückt sind.

Die Ableitung von Zöppritz (Ann. Ch. Pharm. VII. Suppl. S. 348) können wir hier übergehen, da er selbst davon zurückgetreten ist. Es könnte nun sehr betrüben, dass selbst eine mathematische Behandlung keine Gewissheit der Unfehlbarkeit giebt, und dennoch darf man der Mathematik diesen Misserfolg nicht zuschreiben, denn der Fehler liegt im Ansatz und nicht in der Berechnung. Wenn es überhaupt möglich wäre, diesen Beweis mathematisch zu führen, so wäre darin auch der Beweis von der Existenz der Molecüle einbezogen. Allein dieser Schluss würde keine andere Beweiskraft haben, als jener, den Lucian von dem griechischen Sophisten Timocles anführt: „Es giebt Altäre, folglich giebt es auch Götter.“ Es ist aber einleuchtend, dass erst über die Existenz von Molecülen entschieden sein muss, ehe man damit rechnen kann.

Wenn zwei verschiedene Gase in einem Gefässe durch eine undurchdringliche, aber ohne Reibung bewegliche Zwischenwand getrennt sind, so werden sie diese Wand so lange verschieben, bis der Druck auf beiden Seiten der Wand ein gleicher ist. In diesem Falle haben die Gase das, was wir gleiche Spannung nennen. Es findet sich dann, dass die Gase ungleiche specifische Gewichte haben. Nun kommt aber dazu der merkwürdige Umstand, dass diese specifischen Gewichte genau in demselben Verhältniss stehen, als in welchem sie sich chemisch verbinden. Es folgt nun schon hieraus, dass sich die Gase in gleichen Volumen oder in einfachen Multipeln derselben mit einander verbinden, und diese Thatsache wurde auch von Gay-Lussac festgestellt. Beide sind identisch und aus jeder kann die andere erschlossen werden. Verbinden sich gleiche Volumina, so stehen die wägbaren Elemente im Verhältniss der specifischen Gewichte der Gase, denn die specifischen Gewichte für gleiche Volumina sind absolute Gewichte. Wäre diese merkwürdige Entdeckung von Gay-Lussac über die Verbindung der Gase in einfachen Volumverhältnissen nicht hineingekommen, so würden wir uns über die Zahl der Atome oder Molecüle in der Volumeinheit keine Sorge gemacht haben.

Durch eine spätere Erwiderung des Hrn. Prof. Naumann auf S. 862 wird an obigen Entwicklungen nichts geändert. Er sagt,

dass die Temperatur eines Gases von der mittleren lebendigen Kraft der einzelnen Molecüle, von  $\frac{mc^2}{2}$  (durch Druckfehler wahrscheinlich  $\frac{mc_2}{2}$  geworden) abhängt. Das lehrt uns ganz einfach der Gay-Lussac'sche Ausdehnungsquotient in Verbindung mit dem Mariotte'schen Gesetz, und er behauptet, dass diese Bewegungsgrösse unabhängig sei von der Grösse des Volums, welches ein Gas einnehme. Dieser Satz ist im höchsten Grade zweifelhaft und gründet sich auf die Versuche von Gay-Lussac und Joule, dass ein in ein Vacuum sich ergiessendes Gas keine Temperaturveränderung zeige. Ich werde später auf diesen Punkt zurückkommen und hier nur bemerken, dass die Versuche von Gay-Lussac und Joule nicht beweisend sind, weil in ihren grossen Calorimetern die sich zeigende Abkühlung, wenn sie auch 1° C. betrug, nur als  $\frac{1}{10000}$  oder  $\frac{1}{10000}$ ° C. erscheinen konnte, was an einem Thermometer nicht mit Sicherheit wahrgenommen werden kann. Wenn man ein Gas comprimirt, so erwärmt es sich; lässt man diese Wärme entweichen und zieht den Kolben wieder auf das ursprüngliche Volum zurück, so soll es sich abkühlen; dann kann man es durch Compression wieder erwärmen, und so hätte man durch eine Reihe Compressionen und Ausdehnungen eine unendliche Quelle Wärme, wenn die Luft sich bei der Ausdehnung nicht abkühlt. Es ist also klar, dass der Satz von Hrn. Naumann auf schwachen Füssen steht.

Auch ist die lebendige Kraft eines bewegten Körpers nicht  $\frac{mc^2}{2}$  sondern einfach  $mc^2$

$mc^2$  ist eine blosser Zahl, weder Pfunde, noch Fusse, noch Fusspfunde. Ein absolutes Maass wird erst daraus, wenn man sie auf Fusspfunde berechnet. Nun ist aber Fallhöhe =  $\frac{c^2}{2g}$ , also in Fuss-

pfunden ausgedrückt  $\frac{mc^2}{2g}$

Z. B. 3 Pfund mit 30 Fuss Geschwindigkeit stellen ein vergleichbares Maass durch  $3 \cdot 30^2 = 2700$  vor; aber  $2\frac{1}{6} \cdot 10^6$  giebt eine Summe der Bewegung von 43.5 Fusspfunden, d. h. 1 Pfund von 43.5 Fuss Höhe fallend; setzt man  $\frac{mc^2}{2}$ , so kommen nur 21.77 Fusspfunde heraus, welche nur die Hälfte der eigentlichen Bewegung darstellen.

„Um nun zu beweisen“, fährt Hr. Naumann fort, „dass für verschiedene Gase die mittlere lebendige Kraft bei gleicher Temperatur gleich gross ist, habe ich gesagt, dass beim Mischen verschiedener Gase, welche nicht (chemisch) auf einander wirken, die Temperatur unverändert bleibt.“ Das ist kein Beweis, sondern eine Thatsache, eine

Beobachtung. Erst sehen wir, dass die Gase sich nicht erwärmen, und dann sehen wir, dass sie ihre Spannung einfach addirt haben, und nun wissen wir das, was eben als ein Beweis aufgestellt wurde. Ueberhaupt lassen sich alle mechanischen und physikalischen Vorgänge vollkommen aus der Summe der wägbaren Theile und ihrer Geschwindigkeit erklären, aber nirgends bietet sich eine Gelegenheit, auf die Zahl der Atome oder Molecüle überzugehen. Hr. Naumann schliesst nun mit dem Satze: „Wenn dennoch das Avogadro'sche Gesetz nicht stattfände, so müsste bei gleicher Temperatur die mittlere lebendige Kraft der Molecüle für verschiedene Gase verschieden sein, ohne dass beim Mischen und dadurch erfolgenden häufigen Zusammenstoss ein Ausgleich oder eine Aenderung stattfände.“

Wenn das specifische Gewicht des Wasserstoffs 1 ist und das des Sauerstoffs 16, so müssen sich die wägbaren Theile des Wasserstoffs 4 mal so schnell bewegen, als die des Sauerstoffs, denn alsdann ist  $16.1^2 = 1.4^2$ , was wir gleichen Druck nennen. Wenn man nun wüsste, dass im Wasserstoff gleichviel Molecüle wie im Sauerstoff wären, dann wäre freilich auch bewiesen, dass die verschiedenen Molecüle gleich viel lebendige Kraft besitzen, aber zu diesem Schlusse können wir nicht gelangen. Wir nehmen also an, dass sie gleich viel Atome oder Molecüle enthalten, und dann verhalten sich die Geschwindigkeiten umgekehrt wie die Quadratwurzeln der specifischen Gewichte. Dabei bleiben aber Atome und Molecüle immer Hypothesen, und sind kein Dogma, wenn sie gleich von vielen dafür gehalten werden. Für das relative Gewicht der Summe der Molecüle und ihre relative Geschwindigkeit haben wir Anhaltspunkte, aber nicht für ihre Zahl. Wenn nach Hrn. Naumanns obiger Annahme die Kraft der Molecüle verschiedener Gase bei gleicher Temperatur eine verschiedene wäre, so würden sie keinen gleichen Druck haben, sie würden aber dann die bewegliche Zwischenwand so weit verschieben, bis wieder gleicher Druck eingetreten wäre, und dann ein anderes specifisches Gewicht zeigen, als sie jetzt haben. Das wäre aber eine neue Natur der Dinge, die nicht existirt.