

indem ich nicht bezweifle, daß bei der Einwirkung von Chlor auf Chloramyl das zweite Chloratom, wie bei der Einwirkung auf Chloräthyl und Chlorhexyl, an das Kohlenstoffatom tritt, welches schon mit einem Chloratom direct verbunden ist. Hiernach würde dem gechlorten Chloramyl die Formel  $C_4H_9 - CHCl_2$  zukommen, und diese führt zu  $C_4H_9 - CH$ , der Formel für Alphaamylen, für den daraus isolirten Kohlenwasserstoff.

Berlin, org. Laboratorium der Gew.-Academie.

## 72. A. Horstmann: Zur Theorie der Dissociationserscheinungen.

(Mitgetheilt von Hrn. H. Wichelhaus.)

Die Dissociationserscheinungen stehen in scheinbarem Widerspruch mit der sehr wahrscheinlichen Annahme, daß alle Molecüle eines Körpers der zersetzenden Kraft der Wärme den gleichen Widerstand entgegen setzen und deshalb alle bei einer und derselben Temperatur zerlegt werden müssen.

Pfaundler \*) hat zuerst darauf aufmerksam gemacht, wie dieser Widerspruch durch die dynamische Gastheorie gelöst wird.

Es ist nach dieser Theorie bekanntlich die Temperatur eines Gases proportional der mittleren lebendigen Kraft der Molecularbewegung, die wir als Wärme beobachten. Die lebendige Kraft der einzelnen Molecüle kann in Folge der fortwährenden Zusammenstöße nicht jener mittleren lebendigen Kraft gleich sein. Die Temperatur eines Molecüles kann innerhalb ziemlich beträchtlicher Gränzen schwanken und wird im Allgemeinen von der mittleren Temperatur des Gases, die das Thermometer anzeigt, verschieden sein. Werden nun die Molecüle eines Gases bei einer bestimmten Temperatur zersetzt und liegt die Mitteltemperatur in der Nähe der Zersetzungstemperatur, so wird diese letztere von einigen Molecülen überschritten, und wir beobachten die Erscheinung der Dissociation.

Diese Erklärung wurde von Naumann \*\*) weiter ausgebildet, welcher zeigte, wie der Grad der Zersetzung von der relativen Lage der Mitteltemperatur und Zersetzungstemperatur, und von der Vertheilung der Temperaturen unter die Molecüle abhängt.

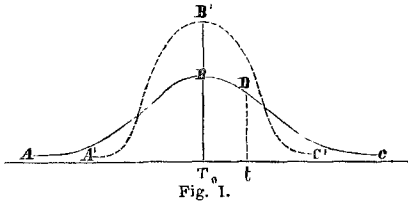
Es liegt nun nahe, über die Art der Vertheilung der Temperaturen eine Hypothese zu machen, die in der dynamischen Gastheorie schon öfter \*\*\*) angewendet wurde, die Hypothese nämlich, die Ver-

\*) Pogg. Ann. Bd. 131 S. 60.

\*\*) Ann. Chem. Pharm. V. Suppl. Bd. 341.

\*\*\*) Von Clausius, Maxwell und Anders wurde die in Rede stehende Hypothese eigentlich nur auf die Vertheilung der Geschwindigkeiten bei der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Molecüle angewendet. Die Bewegung, welche die

theilung geschehe, wie es die Wahrscheinlichkeitstheorie verlangt, nach der sog. Wahrscheinlichkeitsfunction.



In Fig. I ist diese Vertheilung durch graphische Darstellung veranschaulicht. Die Abscissen stellen die Temperaturen dar, die zugehörigen Ordinaten die relative Anzahl der Molecüle, welche jene Temperaturen besitzen, wenn die

Mitteltemperatur bei  $T_0$  liegt. Es verhält sich demnach z. B. die Anzahl der Molecüle von der Temperatur  $t$  zur Anzahl der Molecüle von der Temperatur  $T_0$  wie  $Dt$  zu  $BT_0$ . Die Anzahl der Molecüle nimmt nach beiden Seiten in gleicher Weise ab für Temperaturen, die sich von der Mitteltemperatur entfernen.

Für den vorliegenden Zweck kommt es darauf an, die relative Anzahl der Molecüle zu kennen, welche eine bestimmte Temperatur, die Zersetzungstemperatur, überschreiten. Man erhält die Anzahl, wenn man sämtliche Ordinaten von der betreffenden Temperatur aufwärts addirt. Mit andern Worten, das Verhältniß der Anzahl der Molecüle, welche die Zersetzungstemperatur überschreiten, zu der Anzahl der Molecüle, welche diese Temperatur nicht erreichen, ist gleich dem Verhältniß der beiden Flächentheile, in welche die Fläche  $ABCT_0$  durch die Ordinate der Zersetzungstemperatur zerlegt wird. Wie die Figur zeigt, ist demnach die Anzahl der Molecüle über und unter der Mitteltemperatur gleich groß.

Wie das Verhältniß  $= \frac{x}{y}$  für eine beliebige Mitteltemperatur  $= T_0$  und eine bestimmte Zersetzungstemperatur  $= t$  sich mathematisch ausdrücken läßt, kann ich hier nur anführen. Es ist nämlich

$$x = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{t} dT \cdot e^{-h^2(T-T_0)^2};$$

$$y = \frac{h}{\sqrt{\pi}} \int_{t}^{+\infty} dT \cdot e^{-h^2(T-T_0)^2};$$

worin  $e$  und  $\pi$  die bekannten Zahlen und  $T$  die variable Temperatur der einzelnen Molecüle bezeichnet.

Die Größe  $h$  hängt von der Natur des betrachteten Körpers ab Die Fig. 1 zeigt nämlich im Allgemeinen die Form der Vertheilungs-

---

Zersetzung bewirkt, ist zwar anderer Art, indess wird sie nach Größe und Richtung durch dieselben Ursachen hervorgebracht und ich halte deshalb eine weitere Rechtfertigung der Anwendung der Hypothese hier für unnöthig.

curve; allein es ist klar, dass Curven von ähnlicher Form, wie etwa A'B'C' unendlich viele existiren können, und in der That lehrt die Erfahrung, dass für verschiedene Körper die Curve eine verschiedene ist. Bei den Einen steigt dieselbe steiler an, bei Andern breitet sie sich flacher aus und gleichzeitig nähern sich die Punkte, in welchen die Curve der Abscissenaxe sich nähert, mehr oder weniger der Mitteltemperatur. Diese Unterschiede bestimmen die Gröfse h, deren Abhängigkeit von anderen Eigenschaften eines Körpers vorläufig unbekannt ist. Wir finden nun, dass für jeden Körper die Form der Curve durch einen bestimmten Werth von h unzweideutig charakterisirt ist.

Sind für einen dissociationsfähigen Körper h und t bekannt, so kann man das Verhältnifs x : y der zersetzten zu den unzersetzten Molecülen für beliebige Mitteltemperaturen berechnen. Die daraus abgeleitete scheinbare Dichte des Körpers erlaubt dann die Theorie mit der Beobachtung zu vergleichen. Ist die theoretische Dichte des unzersetzten Körpers =  $\Delta$  und zerfällt ein Molecül durch die Wärme in n Molecüle, so ist die scheinbare Dichte

$$D = \frac{\Delta}{x + ny}$$

Setzt man in diese Formel die Werthe von x und y, welche die angenommene Hypothese lieferte, so erhält man noch einigen Transformationen

$$D = \frac{2\Delta}{(n+1) - \int_0^{\xi_1} d\xi \frac{2(n+1)e^{-\xi^2}}{\sqrt{\pi}}};$$

oder für den bis jetzt allein beobachteten Fall, dass n = 2 ist:

$$D = \frac{2\Delta}{3 - \int_0^{\xi_1} d\xi \frac{2e^{-\xi^2}}{\sqrt{\pi}}};$$

worin  $\xi$  für h (T — T<sub>0</sub>) und  $\xi_1$  für h (t — T<sub>0</sub>) der Kürze wegen gesetzt ist.

Für die numerische Rechnung müssen nun zuerst t und h aus der Beobachtung bestimmt werden. Für t ist dies ziemlich leicht, da, wenn t = T<sub>0</sub> ist, x = y =  $\frac{1}{2}$  wird, wie oben schon erwähnt. t ist daher gleich derjenigen Mitteltemperatur, bei welcher die beobachtete Dichte

$$D = \frac{\Delta}{\frac{1}{2} + 2\frac{1}{2}} = \frac{2}{3}\Delta$$

ist.

h bestimmt sich in folgender Weise mit Hülfe von Tafeln \*), welche für jeden Werth von  $\xi_1$  den Werth des Integrals in obiger Formel angeben. Schreibt man jene Gleichung

$$\int_0^{\xi_1} d\xi \frac{2e^{-\xi^2}}{\sqrt{\pi}} = 3 - \frac{2A}{D},$$

berechnet damit für irgend ein beobachtetes D den Werth des Integrals und sucht den dazugehörigen Werth von  $\xi_1$ , so liefert die Gleichung, welche  $\xi_1$  definiert, den Werth von h, wenn vorher t bestimmt ist.

Hat man so h und t gefunden, so giebt das umgekehrte Verfahren in einfachster Weise die Werthe von D für beliebige  $T_0$ . Die folgenden Tabellen enthalten das Resultat einer solchen Rechnung verglichen mit der direkten Beobachtung, für die drei Körper, für welche die Veränderung der Dampfdichte in Folge der Zersetzung am ausführlichsten studirt ist.

### I. Bromwasserstoffs-Amylen.

$$t = 245. \quad h = 0,0178.$$

$T_0$	$D$		$T_0$	$D$	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
140,0	5,37	5,22	215,0	4,12	4,28
152,0	5,37	5,19	225,0	3,68	4,01
155,8	5,18	5,17	236,5	3,83	3,70
160,5	5,32	5,15	248,0	3,30	3,43
165,0	5,14	5,13	262,5	3,09	3,14
171,2	5,16	5,08	272,0	3,11	2,99
173,1	5,18	5,06	295,0	3,19	2,76
183,3	5,15	4,94	305,3	3,19	2,71
185,5	5,12	4,91	314,0	2,98	2,67
193,2	4,84	4,78	319,2	2,88	2,66
195,5	4,66	4,74	360,0	2,61	2,62
205,2	4,39	4,52			

### II. Phosphorchlorid.

$$t = 198^\circ. \quad h = 0,011.$$

$T_0$	$D$		$T_0$	$D$	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
182	5,08	5,14	274	3,84	3,83
190	4,99	4,96	288	3,67	3,75
200	4,85	4,76	289	3,69	3,74
230	4,30	4,26	300	3,65	3,70
250	4,00	4,02			

\*) Berliner Astronomisches Jahrbuch 1834.

## III. Untersalpetersäure.

$$t = 58. \quad h = 0,0209.$$

$T_0$	$D$		$T_0$	$D$	
	beobachtet	berechnet		beobachtet	berechnet
26,7	2,65	2,71	* 79,0	1,84	1,84
* 28,0	2,70	2,68	80,6	1,80	1,82
* 32,0	2,65	2,61	90,0	1,72	1,74
35,4	2,53	2,54	100,1	1,68	1,68
39,8	2,46	2,46	111,3	1,65	1,64
49,6	2,27	2,27	121,5	1,62	1,62
* 52,0	2,23	2,23	135,0	1,60	1,59
60,2	2,08	2,09	154,0	1,58	1,59
70,0	1,92	1,94	183,2	1,57	1,59
* 70,0	1,95	1,94			

Die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung erscheint als genügend, wenn man beachtet, daß die Beobachtungsfehler, besonders bei hohen Temperaturen, sehr bedeutende sein können. Meinen Rechnungen ist ferner die theoretische Dichte zu Grunde gelegt. Wenn die betrachteten Körper in der Nähe des Siedepunktes eine höhere Dichtigkeit besitzen, so muß dies die Uebereinstimmung zwischen Rechnung und Beobachtung auch im ferneren Verlaufe stören. Bei der Untersalpetersäure ist die Uebereinstimmung am vollkommensten, und gerade bei dieser ist die Genauigkeit der Beobachtung am besten verbürgt, da einmal die Versuchstemperaturen niedriger sind, und da sich außerdem die Angaben von zwei Beobachtern (Deville und R. Müller, die Angaben des letzteren sind in der Tabelle mit einem \* bezeichnet) kontrolliren.

Ich will noch bemerken, daß die Rechnung bei der Untersalpetersäure und dem Phosphorchlorid auf der Voraussetzung ruhen, daß wirklich dampfförmige Moleküle von den Formeln  $N_2 O_4$  und  $PCl_5$  existiren, was nicht alle Chemiker zugeben.

Nach Naumann\*) liegt die Temperatur des Anfanges der Dissociation näher bei der Zersetzungstemperatur als die Temperatur des Endes derselben und die Zunahme der Dissociation geht nicht ganz in derselben Weise vor sich, wie die Abnahme.

In die Sprache meiner Theorie übersetzt heißt dies,  $h$  muß mit steigender Temperatur abnehmen. Ich habe  $h$  trotzdem constant angenommen, einmal weil mir die Schlußfolgerung, auf welchen die Ansicht Naumanns ruht, nicht die nöthige Strenge zu besitzen scheint, und weil zweitens die Erfahrung zeigt, daß, wenn sich  $h$  wirklich ändert, diese Aenderung bei der bis jetzt erreichten Genauigkeit

\*) l. c. S. 366.

der Beobachtung nicht bemerkt werden können. Vielleicht entscheiden in dieser Richtung einige Versuche über die Dichte des bromwasserstoffs. Amylen, die ich nächstens nach der Bunsen'schen Methode anzustellen Gelegenheit haben werde.

Heidelberg, Okt. 1868.

### 73. A. Vogel: Ueber den Phosphorsäuregehalt einiger Kalisalze.

Auf das Vorkommen von Phosphorsäure im Weinstein, so wie in der hieraus dargestellten Potasche ist schon früher aufmerksam gemacht worden. v. Kobell \*) hat den Niederschlag, welcher in der genau neutralisirten Lösung des aus gewöhnlicher Potasche sowohl als auch aus Weinstein gewonnenen kohlen-sauren Kali's durch Chlorcalcium entsteht, als phosphorsauren Kalk mittelst des Löthrohes nachgewiesen. Bei der Prüfung verschiedener Sorten von kohlen-saurem Kalk habe ich diese Beobachtung vollkommen bestätigt gefunden; in einer jeden derselben konnte ein Gehalt an Phosphorsäure erkannt werden. Auch in dem aus gereinigtem Weinstein des Handels dargestellten kohlen-sauren Kali war Phosphorsäure vorhanden. Nur der durch mehrmaliges Umkrystallisiren vollkommen gereinigte Weinstein lieferte ein Phosphorsäure-freies Kali, wie dies am angegebenen Orte auch schon hervorgehoben ist. Sogar das officinelle essigsäure Kali zeigte Spuren von Phosphorsäure.

Es ist versucht worden, in einigen Potaschensorten die Phosphorsäure quantitativ nach den bekannten Methoden mit essigsäurem Uranoxyd und molybdänsäurem Ammoniak zu bestimmen. Gereinigtes kohlen-saures Kali aus gewöhnlicher Potasche dargestellt ergab 0,2 pCt. Phosphorsäure, das kohlen-saure Kali aus dem gereinigten weißen Weinstein des Handels 0,12 bis 0,15 pCt. Phosphorsäure. Ebenso ergaben sich Spuren von Phosphorsäure in dem durch Alkohol hergestellten kaustischen Kali, wenn hierzu nicht mehrmals umkrystallisirter Weinstein verwendet worden war.

Da die Angabe auch ganz geringer Mengen von Phosphorsäure bei Mineralanalysen niemals ohne Bedeutung ist, so dürfte auf den möglichen Gehalt der zu analytischen Zwecken verbrauchten Sorten von kaustischem und kohlen-saurem Kali an Phosphorsäure immerhin einige Rücksicht zu nehmen sein.

\*) Kastner's Archiv, Bd. 8. S. 323.