

178. Julius Thomsen: Einige Erwiderungen.

(Eingegangen am 1. Juli.)

1.

Hr. R. A. Mees hat in diesen Berichten IV. 196 die von mir im Streite mit Hrn. A. Naumann über das Avogadro'sche Gesetz zur Erklärung der Diffusionserscheinungen entwickelte Theorie der Molecularbewegungen in gemischten Gasen einer näheren Erörterung unterworfen, wobei er durch eine mathematische Entwicklung zu dem Resultate gelangt, dass diese Theorie unhaltbar ist. Es ist aber in dem von Hrn. Mees geführten Beweis ein Moment übersehen, wodurch die Schlussfolgerung unrichtig wird.

In diesen Berichten III. 954 habe ich geschrieben: Ist das Gas ein Gemisch von verschiedenen Gasen, deren Molecüle vor dem Mischen eine ungleich grosse lebendige Kraft besitzen, nach dem Mischen aber 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 der 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 diejenige der ungemischten Gase. Diese Reactionen gehen selbstverständlich vor sich ohne irgend eine Aenderung der lebendigen Kraft des ganzen Gasvolumens.“

Hr. Mees sucht nun zu beweisen, dass diese Reactionen eine Veränderung der lebendigen Kraft des ganzen Gasvolumens bewirken müssen. In seiner Entwicklung betrachtet aber Hr. Mees nur die eine Hälfte dieser Reactionen, indem er nicht die durch die Reaction der Molecüle an der Wand hervorgebrachten localen Aenderungen der lebendigen Kraft (oder Temperatur) in die Rechnung hineinzieht. An der Wand des Luftvolumens wird die mittlere lebendige Kraft der Gasmolecüle der einzelnen Gase (und nur von dieser kann beim Gasvermischen die Rede sein) derjenigen der ungemischten Gase gleich werden; die einzelnen Molecüle können aber eine verschiedene lebendige Kraft empfangen, je nachdem sie von der einen oder der andern Stelle der durch das Anstossen der Molecüle veränderten Wand zurückgeworfen werden. Die Wand ist der Träger der lebendigen Kraft, welche die Molecüle abgeben, und die empfangene

lebendige Kraft giebt sie wieder an andere Molecüle ab. Wenn man überhaupt annehmen will, dass Molecüle mit gleicher lebendiger Kraft der fortschreitenden Bewegung, aber ungleichen Geschwindigkeiten neben einander in einem Gasgemische bestehen können, muss auch die von mir supponirte Vertheilung der Bewegungszustände im Gasgemische möglich sein. Eine ganz andere Frage ist es aber, ob überhaupt in einem Gasgemisch Molecüle neben einander bestehen können, wenn sie nicht dieselbe Geschwindigkeit besitzen, oder mit andern Worten, ob die mechanische Gastheorie, welche nur gleiche lebendige Kraft der Molecüle verlangt, in der That auf einer reellen Grundlage fusst.

2.

Hr. F. Hurter hat in diesen Berichten IV. 199 sich über die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Chlorwasserstoffs mittelst Sauerstoffs bezüglich der von Hrn. Deacon benutzten Methode der Chlorbereitung ausgesprochen. In diesen Berichten III. 955 hatte ich gezeigt, dass man zur Berechnung der für den chemischen Process nützlichen Wärmeentwicklung nur die Reaction der Körper im gasförmigen Zustande betrachten darf, nicht aber die Condensationswärme des Wasserdampfes mit in die Rechnung hineinziehen; denn, da die Reaction bei etwa 300° stattfindet, ist das gebildete Wasser als Dampf zugegen, und die durch die Condensation des Wasserdampfes entwickelte Wärme kann auf den Verlauf des Processes keinen Einfluss ausüben, da die Verdichtung des Dampfes ausserhalb des Zersetzungsraumes stattfinden muss. Hierin scheint Hr. Hurter mit mir vollständig einverstanden zu sein; denn in seiner Mittheilung IV. 199 macht er die Berechnung der nützlichen Wärmeentwicklung unter dieser Voraussetzung und gelangt natürlicherweise zu demselben Resultate wie ich vorher. In der Abhandlung des Hrn. Deacon figurirt aber eine andere Zahl als nützliche Wärmeentwicklung, nämlich diejenige, welche zugleich die Condensationswärme des Wasserdampfes in sich schliesst und demnach doppelt so gross ist. Es heisst in den Chem. News 22,160: *“10679 units of heat are given out, using Favre and Silbermann's figures of 34462 units, resulting from the union of oxygen and hydrogen, less 23783. units required as the combining heat of hydrogen and chlorine. The water and nitrogen present absorb this heat and reduce the apparent temperature, but this evolution of heat is a material assistance in making up for the loss of heat in the decomposing apparatus from radiation.”* Es ist unmöglich, diese Worte anders zu verstehen, als dass die 10679 Wärmeeinheiten dem Zersetzungsapparate nützlich werden. Die Hälfte dieser Wärmemenge ist aber die Condensationswärme des Wassers, die nur ausserhalb des Zersetzungsraumes hervortreten kann, und das ist eben die

Einwendung, die ich l. c. gemacht habe, die ferner Hr. Hurter als „der Sache nach richtig“ anerkennt, deren Ursache er aber in einer fehlerhaften Uebersetzung der fraglichen Stelle des Originals im Chemischen Centralblatt sucht. Eine Vergleichung des Originals mit der Uebersetzung zeigt aber eine vollständige Uebereinstimmung, und die Ursache ist demnach nur, dass die Worte der Originalabhandlung in den Chem. News nicht die Gedanken des Verfassers exact ausdrücken.

3

Hr. H. Sainte-Claire-Deville hat im Bull. société chim. XIV. 5 meine Kritik der Angaben des Quecksilbercalorimeters (Berichte II. 701) erörtert. Anstatt aber auf die Realität der Sache einzugehen und die von mir nachgewiesenen sehr bedeutenden Fehler in den Angaben des Quecksilbercalorimeters durch directe, nach andern Methoden aufgestellte Versuche näher zu untersuchen, glaubt er die Sache mit den Worten: *„le calorimètre à mercure est un excellent instrument, dont on peut se servir avec une complète sécurité, pourvu que les expériences n'exigent pas un temps trop long et, par suite, un constance dans la température ambiante pas trop prolongée. Mais, en prenant certaines précautions, on peut encore à la sécurité ajouter la précision“* zu erledigen. Worauf Hr. Deville dieses glänzende Urtheil zu stützen vermag, ist mir ganz unbekannt; er sagt, dass „er und seine Schüler dieses Instrument seit Jahren mit Vortheil benutzen“, aber die Controle dieser Versuche fehlt doch. Möchte Hr. Deville mit Rücksicht auf sein Urtheil nicht etwas zweifelhaft werden, wenn er die vielen von mir in der oben mitgetheilten zweiten Kritik der Versuche von Favre und Silbermann nachgewiesenen Fehler betrachtet? Die Anzahl der Fehler und die Grösse der Abweichungen sind gar zu bedeutend, als dass man sie mit einem Veto schlechthin abweisen kann. Wenn Hr. Deville der Meinung sein sollte, dass wohl die älteren, mit diesem Calorimeter gewonnenen Resultate fehlerhaft sein konnten, die neueren von ihm und seinen Schülern gewonnenen aber genau, dann muss ich dazu bemerken, dass auch die neueren Versuche mit dem Quecksilbercalorimeter ähnliche Fehler zeigen, wie die von Favre und Silbermann gemachten Bestimmungen. So ist nach Troost und Hautefeuille (Bull. soc. chim. XIII. 217) die Wärmeentwicklung bei der Zersetzung des Chlorsiliciums mit Wasser pro Molekül 81650 °, während ich (Pogg. Ann. 139, S. 205) nur 69240 ° für denselben Process gefunden habe. Die Abweichung beträgt hier wiederum 12 Procent, und die Zahl des Quecksilbercalorimeters fällt zu hoch aus, so dass hier sowohl die Grösse als die Art des Fehlers vollkommen mit den Abweichungen übereinstimmen, welche ich für viele der von Favre und Silbermann gemachten directen Bestimmungen nachgewiesen habe. Trotz der Versicherungen des Hrn. De-

ville bin ich doch der Meinung, dass das Quecksilbercalorimeter für genaue thermochemische Bestimmungen ganz unzureichend ist.

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, Juni 1871.

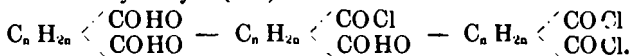
179. L. Henry: Untersuchungen über die Aetherderivate der mehratomigen Alkohole und Säuren.

(Eingegangen am 24. Juni; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichehaeus.)

Siebenter Theil.

Ueber die Monochloride der zweiatomigen und zweibasischen Säuren.

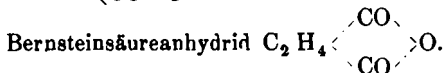
Den zweiatomigen und zweibasischen Säuren $C_n H_{2n} \begin{matrix} \diagup COHO \\ \diagdown COHO \end{matrix}$ können der Theorie nach zwei Chloride entsprechen, je nachdem man ein oder zwei Hydroxyle (HO) durch Chlor ersetzt.



Man kennt mehrere Bichloride, besonders das Bernsteinsäurechlorid $C_2 H_4 \begin{matrix} \diagup COCl \\ \diagdown COCl \end{matrix}$. Die Monochloride oder Hydroxychloride $C_2 H_4 \begin{matrix} \diagup COCl \\ \diagdown COHO \end{matrix}$ sind unbekannt, und es ist wenig Hoff-

nung vorhanden, dass es gelingen wird dieselben darzustellen, denn dieselben Gründe, welche sich der Existenz der Chloride der zweiatomigen und einbasischen Säuren entgegenstellen, wie dies der Fall für die Glycolsäure ist, lassen auch die Existenz dieser Körper nicht zu; die Chloridgruppe Cl reagirt auf die Säuregruppe CO.HO oder auf die Alkoholgruppe $CH_2.HO$, $CH.HO$ oder $C.HO$ und unter HCl Ausscheidung bildet sich das entsprechende Anhydrid. So erhält man in der That aus Bernsteinsäure unter Bedingungen, bei welchen man Monochlorid erhalten sollte, d. h. wenn man ein Molecül

$C_2 H_4 \begin{matrix} \diagup COHO \\ \diagdown COHO \end{matrix}$ auf ein Molecül Phosphorpentachlorid wirken lässt,



Diese Hydroxychloride können durch ihre Aether- oder Alkoholderivate ersetzt werden, denn die Säurechloride sind ohne Einwirkung auf die Oxyde der Alkoholradicale.

Nichts hindert die gleichzeitige Existenz der Gruppe COCl und der Gruppen $CO C_n H_{2n+1} O$ oder $CH_2 . C_n H_{2n+1} O$ etc. in demselben Molecül.