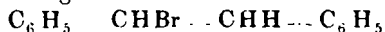


Benzoinreihe würde die Synthese eines Körpers von der Formel $C_6H_5 \dots CO \dots CO \dots C_6H_5$ sein. Nach Brigel*) entsteht allerdings ein solcher Körper (Dibenzoyl) bei Einwirkung von Natriumamalgam auf Benzoylchlorid, doch konnte Jena**) nach derselben Methode kein derartiges Product erhalten. Auch meine Versuche in dieser Richtung sind bisher ohne Erfolg gewesen; Benzoylchlorid wird beim Erhitzen mit Silber oder Kupfer kaum angegriffen; Zinkstaub dagegen wirkt schon in der Kälte energisch ein, aber die Zersetzung scheint eine tief eingreifende zu sein, wenigstens habe ich noch keine gut charakterisirte Verbindung erhalten können. Andere Versuche wurden vom Dibenzyl ausgehend gemacht, ich hoffte durch Oxydation die beiden CH_2 in CO umzuwandeln. Das Dibenzyl wird jedoch merkwürdigerweise von der Chromsäuremischung nur sehr langsam angegriffen; erst nach längerem Kochen hatte sich eine kleine Menge Benzoessäure gebildet, deren Bildung möglicherweise die des Dibenzoyls vorausgegangen sein konnte. Salpetersäure von 1,4 spec. Gew. wirkt auf Dibenzyl schon nitrirend ein, verdünnte ist fast ohne Wirkung. Andere Oxydationsmittel habe ich noch nicht versucht, doch versprechen dieselben eben so wenig Erfolg.

Schliesslich will ich noch eine Beobachtung erwähnen, die in ihrer weitem Verfolgung ebenfalls geeignet sein dürfte, Etwas zur Kenntniss dieser Körper beizutragen. Stilben mit rauchender Bromwasserstoffsäure einige Zeit auf $150-160^\circ$ erhitzt, nimmt Br und H auf; die entstehende Verbindung wird wahrscheinlich der Formel



entsprechen und bei der anscheinend möglichen Umwandlung in einen Aether und weiter in einen Alkohol zum Toluylenhydrat führen, welches Limpricht und Schwanert aus dem Desoxybenzoin erhalten haben.***)

247. R. A. Mees: Erwiderung.

Erst jetzt kam mir der Aufsatz des Hrn. Thomsen, „Einige Erwiderungen“, zu Händen (diese Berichte, IV, 595). In diesem behauptet Hr. Thomsen, dass die von mir angeführten Einwendungen gegen seine Theorie der Molekularbewegungen in Gasgemischen nicht zutreffend sind, weil ich ein Moment übersehen habe, wodurch die von mir gezogene Schlussfolgerung unrichtig wird. In meinem Aufsätze (diese Berichte, IV, 196) versuchte ich zu beweisen, dass, wenn

*) Ann. Ch. Pharm. 135. 171.

**) Dasselbst 155. 104.

***) Ann. Ch. Pharm. 155. 59.

man die Thomsen'sche Theorie annimmt, die lebendige Kraft des ganzen Gasgemisches durch die Reaction der Moleküle an der Wand allmähig eine Aenderung erleiden muss. Darüber sagt Hr. Thomsen das Folgende: „In seiner Entwicklung betrachtet aber Hr Mees nur die eine Hälfte dieser Reaction, indem er nicht die durch die Reaction der Moleküle 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 Gasmoleküle der einzelnen Gase (und nur von dieser kann beim Gasgemischen die Rede sein) derjenigen der ungemischten Gase gleich werden; die einzelnen Moleküle können aber eine verschiedene lebendige Kraft empfangen, je nachdem sie von der einen oder der andern Stelle der durch das Anstossen der Moleküle veränderten Wand zurückgeworfen werden. Die Wand ist der Träger der lebendigen Kraft, welche die Moleküle abgeben, und die empfangene lebendige Kraft giebt sie wieder an andere Moleküle ab. Wenn man überhaupt annehmen will, dass Moleküle 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.“ Ich muss gestehen, der letzte Satz ist mir nicht recht klar. Hr. Thomsen nimmt hier als wahr an, was gerade zu beweisen ist. Dass ich den Einfluss der localen Temperaturänderungen der Wand ausser Acht gelassen habe, ist richtig. Es muss aber untersucht werden ob daher mein Beweis unrichtig ist, und ob man durch Hineinziehen dieses Einflusses in die Rechnung die von mir gezeigte Aenderung der lebendigen Kraft des Gasgemisches beseitigen kann. Ich glaube, dass dies nicht der Fall ist. Die Gründe für diese Meinung werde ich hier vorführen.

Welcher kann der Einfluss der localen Temperaturänderungen der Wand sein? Wir haben im Gasgemische Moleküle m und M . Die ersteren haben ausser dem Gemische eine Geschwindigkeit u , die zweiten eine Geschwindigkeit U^*). Ich habe in meinem vorigen Aufsatze angenommen $mu^2 > MU^2$. c und C seien die Geschwindigkeiten der Moleküle im Innern des Gemisches, zwischen welchen das Verhältniss besteht $mc^2 = MC^2 = K$. Die Moleküle m , wenn sie mit der Wand in Berührung kommen, nehmen Wärme von dieser auf. Die Stösse dieser Moleküle müssen daher eine locale Temperaturerniedrigung der Wand verursachen. Stossen später Moleküle M an denselben Stellen

*) Wenn ich hier und nachher von Geschwindigkeiten und lebendigen Kräften rede, meine ich fast immer die mittleren Geschwindigkeiten und die mittleren lebendigen Kräfte. Um nicht zu weitläufig zu werden, habe ich das Wort mittlere immer fortgelassen. Ich glaube nicht, dass dies irgendwo Zweideutigkeit veranlassen wird.

gegen die Wand, so werden sie an diese Wärme abgeben, und in grösserer Menge als wenn die vorhergehende Temperaturniedrigung nicht stattgefunden hätte. Die Moleküle M geben bei ihren Stössen gegen die Wand an diese Wärme ab, und bringen daher eine locale Temperaturerhöhung der Wand hervor. Treffen nachher die Moleküle m dieselben Stellen der Wand, dann werden sie mehr Wärme von dieser aufnehmen, als ohne die vorhergehende locale Temperaturerhöhung der Fall gewesen wäre. Wenn daher Moleküle verschiedener Art nach einander dieselbe Stelle der Wand treffen, werden die Austauschungen von Wärme der Moleküle beider Art mit der Wand durch die lokalen Temperaturänderungen der letzteren grösser werden. Wenn dagegen Moleküle gleicher Art nach einander gegen dieselbe Stelle der Wand stossen, werden diese Austauschungen kleiner werden. Die ersteren Austauschungen werden aber meiner Ansicht nach immer einen überwiegenden Einfluss ausüben müssen. Wenn die beiden Arten von Molekülen in ungefähr gleicher Zahl im Gemische vorhanden sind, oder besser, wenn sie in gleicher Zahl in einer bestimmten Zeit gegen die Wand stossen, ist dies ganz klar, denn der erstere Fall wird dann mehr vorkommen als der letztere. Weniger klar ist es, wenn die eine Art von Molekülen in überwiegender Anzahl vorhanden ist. Es seien z. B. viel mehr Moleküle m als M im Gasgemische, dann werden die Moleküle m öfters nach einander dieselbe Stelle der Wand treffen, während nur dann und wann die Moleküle M sich dazwischen mischen. Die lokalen Temperaturänderungen der Wand, hervorgebracht durch jeden der Stösse der Moleküle m werden in diesem Falle aber sehr viel geringer sein, als die, hervorgebracht durch jeden der Stösse der Moleküle M , weil $\frac{m u^2}{2}$ oder die lebendige Kraft der Moleküle m ausser

dem Gemische dann viel weniger von $\frac{K}{2}$ oder der lebendigen Kraft beider Arten von Molekülen im Innern des Gemisches abweicht, als $\frac{M U^2}{2}$ oder die lebendige Kraft der Moleküle M ausser dem Gemische.

Obgleich also die Aufeinanderfolge von Stössen gleichartiger Moleküle gegen die Wand mehr vorkommen wird, als die ungleichartiger Moleküle, werden doch, wie ich meine, die Austauschungen von Wärme mit der Wand für beide Arten von Molekülen grösser werden wegen der viel grösseren lokalen Temperaturänderungen, durch jeden der Stösse der Moleküle M hervorgebracht, als durch jeden der Stösse der Moleküle m . Während es im erstoren Falle, wenn die Moleküle beider Arten in einer bestimmten Zeit in gleicher Zahl gegen die Wand stossen, für mich also feststeht, dass die Wärmeaustauschungen zwischen den beiden Arten von Molekülen und der Wand durch die lokalen Temperaturänderungen der letzteren grösser werden müssen,

meine ich, dass auch im anderen Falle, wenn die ungleichartigen Moleküle in einer bestimmten Zeit in ungleicher Zahl gegen die Wand stossen, dasselbe wenigstens sehr wahrscheinlich auch stattfinden wird. Für die weiteren Erörterungen wäre es aber auch schon genügend, wenn dies nur im erstgenannten Falle so wäre. Wir glauben also berechtigt zu sein anzunehmen, dass wenigstens in diesem Falle die Wärmeaustauschungen zwischen den Molekülen und der Wand wegen der localen Temperaturänderungen der letzteren für beide Arten von Molekülen eine Vergrösserung erleiden müssen; wir sind aber weiter der Meinung, dass diese Vergrösserung nur sehr klein sein kann, weil der Einfluss einer Aufeinanderfolge von Stössen ungleichartiger Moleküle gegen dieselben Stellen der Wand zum grössten Theile durch den entgegengesetzten Einfluss einer Aufeinanderfolge von Stössen gleichartiger Moleküle wieder aufgehoben wird.

Wenn ich an und AN die Zahl der Moleküle m und M im Gemische nenne, habe ich im früheren Aufsätze für die Summe der Austauschungen in einer bestimmten Zeit gefunden:

$$anc \left(\frac{mu^2}{2} - \frac{K}{2} \right) - ANC \left(\frac{K}{2} - \frac{MU^2}{2} \right) =$$

$$\frac{an AN \left(\frac{mu^2}{2} - \frac{MU^2}{2} \right)}{an + AN} (c - C).$$

In diesem Ausdrücke stellt das erste Glied, welches c enthält, die Wärmemenge vor von den Molekülen m von der Wand aufgenommen, das zweite Glied, worin C vorkommt, die Wärmemenge von den Molekülen M an die Wand abgegeben. Beide Glieder werden durch den Einfluss der localen Temperaturänderungen der Wand grösser. Es ist nun sehr unwahrscheinlich, dass, indem beide Glieder grösser werden, ihr Unterschied kleiner und gerade gleich Null werden soll. Dazu würde erfordert werden, dass, wenn $c > C$, das zweite Glied durch die localen Temperaturänderungen der Wand eine grössere Zunahme erlitte als das erstere; wenn $c < C$ dagegen, das erstere Glied, eine grössere Zunahme als das zweite. In beiden Fällen müsste die ganze Austauschung von Wärme mit der Wand für diejenigen Moleküle die grösste Zunahme erleiden, welche im Gemische die kleinere Geschwindigkeit besitzen, d. h. für diejenigen Moleküle, welche die grössere Masse haben. Ich kann aber nicht einsehen, woher gerade dies und nicht das entgegengesetzte der Fall sein müsste.

Ich habe schon gezeigt, woher nach meiner Ansicht der Einfluss der localen Temperaturänderungen der Wand auf die Grösse der Wärmeaustauschungen zwischen Wand und Molekülen klein sein wird. Es giebt aber noch weitere Gründe, welche diesen Einfluss auf ein Minimum zu reduciren scheinen. Erstens werden die einzelnen

Stösse der Moleküle gegen dieselbe Stelle der Wand einander so schnell folgen, dass im Zeitraum zwischen zwei Stössen keine Ausgleichung der lebendigen Kraft oder Temperatur der an einander grenzenden Theile der Wand möglich ist? Diese gewiss zum Theil stattfindende Ausgleichung wird, wenn sie den betrachteten Einfluss auch nicht ganz aufhebt, ihn doch äusserst gering sein lassen. Zweitens, alle Gase besitzen bekanntlich bei gleichem Volumen eine sehr viel geringere specifische Wärme als die festen oder flüssigen Körper. Die vorausgesetzten Temperaturänderungen der Wand werden daher sehr unbedeutend sein; die Temperatur der verschiedenen Theile der Wand wird nur eine sehr geringe Aenderung von den Stössen der Gasmoleküle erleiden können, und in noch erhöhtem Maasse werden die lebendigen Kräfte, welche die Gasmoleküle nach ihrem Stossen gegen die verschiedenen Theile der Wand erhalten, nur sehr kleine Unterschiede zeigen können; denn wegen der so viel grösseren specifischen Wärme der Wand als des Gases, wird ein Theil der Wand eine ziemlich beträchtliche Aenderung ihrer lebendigen Kraft erfahren müssen, damit die gegen diesen Theil anstossenden Gasmoleküle eine merklich verschiedene lebendige Kraft erhalten. Man wird hiergegen nicht einwenden können, dass man hier nicht auf die Beziehung der specifischen Wärme bei gleichem Volumen, sondern auf die für jedes Molekül zu achten habe, und dass zwischen den letzteren specifischen Wärmen kein so grosser Unterschied besteht. Denn wenn man die Stösse der Gasmoleküle nicht gegen einen kleinen Theil der Wand, in welchem sich viele Moleküle befinden, sondern gegen ein einziges Molekül der Wand betrachten wollte, dann dürfte nicht vergessen werden, dass die aufeinanderfolgenden Stösse der Gasmoleküle gegen ein einziges Molekül der Wand so weit in Zeit auseinander liegen werden, dass in jener Zeit die Ausgleichung zwischen den lebendigen Kräften dieses Moleküls und der Nachbarmoleküle stattfinden kann.

Ich bleibe daher bei der Ansicht, dass, wenn die localen Temperaturänderungen der Wand auch einigen Einfluss auf die Grösse der ausgetauschten Wärmemengen zwischen der Wand und dem Gasgemische haben dürfen, dieser doch so unbedeutend sein wird, dass durch ihn unmöglich der ziemlich grosse Unterschied zwischen den vom Gasgemische von der Wand aufgenommenen und an diese abgegebenen Wärmemengen zu Null reducirt werden kann (dieser Unterschied ist doch, wie man leicht einsieht, von derselben Grösseordnung als der Unterschied zwischen den Geschwindigkeiten C und c); und dass daher bei der Annahme der Thomsen'schen Hypothese die lebendige Kraft des ganzen Gasgemisches allmählig eine Aenderung erleiden muss. Ich kann es aber nicht unterlassen hinzuzufügen, dass ich die gegebenen Erörterungen gar nicht als einen ganz strengen Beweis betrachtet haben will. Bei unserer gegenwärtigen geringen Kennt

niss über die Natur der Molekularbewegungen der festen und flüssigen Körper ist solch ein ganz strenger, mathematischer Beweis nicht möglich. Ich hoffe aber, dass es mir gelungen sein wird, der von mir vertretenen Ansicht wenigstens eine grosse Wahrscheinlichkeit gegeben zu haben.

Groningen, October 1871.

248. A. Horstmann: Ueber die Anwendung des zweiten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen.

(Eingegangen am 30. October.)

Hr. Pfaundler *) hat, zur Controle einer von mir ausgeführten Rechnung **), einige Versuche angestellt. Er fand zwischen den betreffenden Zahlen Differenzen, welche sicher grösser sind als die möglichen Fehler seiner Bestimmungen, die aber vollständig durch die Ungenauigkeit der Beobachtungen, welche meiner Rechnung zu Grunde liegen, erklärt werden ***). Man erkennt dies sofort, wenn man die Vergleichung in etwas anderer Weise anstellt, als Pfaundler gethan. Als unmittelbares Resultat meiner Rechnung er giebt sich nämlich †) die Wärmemenge Q, welche frei wird, wenn man dem phosphors. Natron das Krystallwasser als Wasserdampf von bestimmter Temperatur und Druck zuführt. Verdichtet man den Wasserdampf zuerst und verbindet das Salz mit dem flüssigen Wasser, so muss nach bekannten Sätzen die Summe der auf diesem Wege freiwerdenden Wärmemengen gleich Q sein. Nun ergab meine Rechnung für die ersten 7 Mol. H₂O: Q = 824.5 Cal., für die letzten 5 Mol. Q = 675.3 Cal. per Kilogr. Bei der Verdichtung des Wasserdampfes müssten frei werden 609.3 resp. 597.0 Cal. und Pfaundler fand die Verbindungswärmen zu 133.5 resp. 124.1 Cal. Jene Summe beträgt daher 742.8 resp. 721.1. Die Differenz mit Q beträgt in Procenten — 9.5 und + 6.7. Eine grössere Uebereinstimmung war kaum zu erwarten, denn der Differentialquotient $\frac{dp}{dT}$, welcher in Q als Factor eingeht, lässt sich aus den Debray'schen Beobachtungen höchstens bis auf 10 pCt. genau berechnen. Ich habe für denselben durch rohe graphische Interpolation die Werthe 1.105 resp. 1.275 (in Millimetern) abgeleitet. Benutzt man die aus Pfaundler's Versuchen folgenden

*) S. diese Berichte Jahrg. IV, S. 773.

**) Ann. Chem. Pharm. VIII, Suppl. Bd. 125.

***) Hr. Pfaundler hat dies selbst am Schlusse seiner Mittheilung angedeutet, und brieflich anerkannt.

†) Vgl. über alles Nähere die angef. Abhandlung.