

durch Behandeln der gesammten Reactionsmasse mit alkoholischem Kali bei  $120^{\circ}$ ; das Benzonitril wird verseift, das Stilben bleibt unverändert. Sendet man jetzt durch die von der Hauptmenge des Alkohols befreite Flüssigkeit einen Dampfstrom, so nimmt derselbe nahezu reines Stilben auf, welches sich bereits in der Kühlröhre in weissen Krystallblättchen abscheidet; es wird von äusserst geringen Mengen Dibenzyl begleitet, welche — zu wenig, um in Substanz isolirbar zu sein — gleichwohl in Folge des äusserst charakteristischen Geruches nicht verkannt werden können. Das Stilben zeigt alle diesem Körper zugehörenden Eigenschaften; es krystallisirt aus erkaltendem Alkohol in irisirenden, silberweissen Tafeln vom constanten Schmelzpunkt  $124^{\circ}$  und giebt; in ätherischer Lösung mit Brom behandelt, die sich sofort ausscheidenden, in Aether schwer löslichen Nadeln des zweifach gebromten Dibenzyls vom Schmelzpunkt  $237^{\circ}$ . Zum Ueberfluss wurde die Zusammensetzung ermittelt, welche sich wie erwartet in Uebereinstimmung mit der Formel  $C_{14}H_{12}$  zeigte:

0.102 g gaben 0.3473 g Kohlensäure und 0.0651 g Wasser.

Berechnet für $C_{14}H_{12}$	Gefunden
C 93.33	92.86 pCt.
H 6.66	7.09 »

### 13. F. Urech: Zur thermodynamischen Formulirung des Temperatureinflusses auf die chemische Reactionsgeschwindigkeit.

[Fortsetzung zur Abhandlung III. Diese Berichte XX, 1836.]

(Eingegangen am 2. Januar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Meine Bemerkung am Ende der vorigen Abhandlung muss ich dahin ergänzen, »dass man für den Temperatureinfluss zu derselben Schlussgleichung gelangt, ob man bei der hierzu verwendeten Formulirung des Gleichgewichtszustandes von der Entropie ausgehe, indem man wie Horstmann die Bedingung stellt, dass die Entropie einen Maximalwerth, oder ob man von der freien Energie ausgehend bedingt, dass letztere einen Minimumwerth annehmen muss<sup>1)</sup>. »Erwähnt sei auch, dass Hr. Wald<sup>2)</sup> die vereinfachte Schlussgleichung der mittelst der

<sup>1)</sup> Ostwald, Lehrb. d. a. Chem. Bd. II, 719.

<sup>2)</sup> Zeitschr. f. phys. Chem. I, 299.

Entropie oder auch der freien Energie formulirten Gleichgewichtszustandsdifferentialgleichungen von Horstmann und Gibbs zu einer Formulirung der freien Energie verwendet, indem er die Arbeitsfähigkeit einer Reaction (ausgedrückt durch die Reactionswärme und einige Coëfficienten) als Maass der freien Energie gesetzt, d. h.  $\lg \frac{c_1}{c_2} = \frac{-q}{RT} + B'$  in  $R \cdot T \lg \frac{c_1}{c_2} = -q + RTB' = F =$  freie Energie transformirt hat.

Das wiederholte Studium der Literatur über diesen Gegenstand zeigte mir, dass jene Formel zur Formulirung des Temperatureinflusses genau genommen nicht verwendet wurde, sondern nur ähnliche. Um dies betreffend und meiner am Schlusse dieser Abhandlung mitgetheilten anderen Berechnungsweise wegen den Leser nicht mit allzuvielen Hinweisen zu bemühen und seine Zeit für Sichtung derselben zu sehr in Anspruch zu nehmen sowohl, als auch in Folge eines gründlicheren und schärferen Eingehens in den Gegenstand, als es in der vorigen Abhandlung der Fall war, muss ich auf einige dort besprochene Formeln zurückkommen.

Van't Hoff hat zur Formulirung des Temperatureinflusses auf die Reactionsgeschwindigkeit sehr einfache Formeln zutreffend gefunden<sup>1)</sup>, nämlich  $\lg c = -\frac{A}{T} + C$  und  $\lg c = B T$ . Beide Gleichungen besagen, dass wenn die Temperatur in arithmetischer Progression zunimmt, die Geschwindigkeitsconstante nach geometrischer Progression sich ändert, denn statt  $\lg c = B T$  kann man auch schreiben  $N \cdot \lg c = N \cdot T \cdot \lg \beta^T = c$  und statt  $\lg c = -\frac{A}{T} + C$  kann man setzen  $\lg c - C = -\frac{\lg \alpha}{T} = \lg c - \lg \gamma$  und  $N (\lg c - \lg \gamma) = N \cdot -\frac{1}{T} \lg \alpha = \alpha^{-\frac{1}{T}} = \frac{c}{\gamma}$  also  $c = \gamma \cdot \alpha^{-\frac{1}{T}}$ , wobei  $B$ ,  $A$  und  $C$  als Logarithmen der Zahlen  $\beta$ ,  $\alpha$  und  $\gamma$  betrachtet wurden.

Van't Hoff leitet seine Gleichungen von der thermodynamischen Differentialgleichung  $\frac{d \cdot \lg c}{dT} = -\frac{A}{T^2} + B$  ab, deren Integration  $\lg c = -\frac{A}{T} + B T + C$  giebt, in letzterer wird dann bei ihrer Anwendung auf die von Van't Hoff bestimmten Reactionen eine oder zwei der Constanten gleich Null, während für die andere Reactionen z. B. Esterverseifung nach Reichers, und für Inversion der Saccharose nach meinen Berechnungen alle drei Constanten zur Anwendung kommen.

<sup>1)</sup> Etudes d. dyn. chim. 716.

Ueber die Ableitung der thermodynamischen Differentialformel spricht sich Van't Hoff nicht näher aus, hingegen bringt sie Ostwald in Zusammenhang mit der Eingangs dieser Mittheilung besprochenen Gleichung  $\lg c = \frac{-q}{R T} + B'$ , letztere differenzirt, giebt nämlich  $\frac{d \cdot \lg c}{d T} = -\frac{q}{R T^2}$ , daran knüpft Ostwald die Bemerkung, »man könne schliessen, dass die Abhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit von der Temperatur durch eine Formel von der Gestalt  $\frac{d \cdot \lg c}{d \cdot T} = -\frac{A}{T} + B'$  ausgedrückt werde<sup>1)</sup>, also durch die Integralformel  $\lg c = -\frac{A}{2 T} + B T + C$ .« Obschon mit dieser Gleichung in der That viele Reactionen stimmen, so hat sie doch vorläufig bloss empirische Bedeutung.

Ich habe daher versucht, ob man nicht direct mittelst einer der thermodynamischen Formel  $\lg c = -\frac{q}{R T} + B'$  entsprechenden Formel  $\lg c = -\frac{A'}{T} + B'$  mit meinen Geschwindigkeitsconstanten für Inversion der Saccharose<sup>2)</sup> Uebereinstimmung erhalte (letztere Formel ist durch Vereinfachung der Gleichung:  $R \lg \frac{c_1}{c_2} = \frac{-q}{T} + m(C'_v - C_v)$ .  $\lg \cdot \frac{T}{T_0} + B$  entstanden, indem, da  $C'_v - C_v = 0$  gesetzt werden darf, das mittlere Glied rechts wegfällt).<sup>3)</sup>

Folgende Tabellen zeigen in welchem Umfange eine Uebereinstimmung vorhanden ist, wenn man als Ausgangspunkt der Temperaturzählung den Siedepunkt  $-80^0$  statt  $-273^0$  einführt.

I. Concent. 11.48 g Salzsäure  
in 100 cbm.

A = 615.5. B = 8.00.

Temperatur	lg c	
	Berechnet	Gefunden
10 <sup>0</sup>	1.140	1.146
20 <sup>0</sup>	1.850	1.875
30 <sup>0</sup>	2.405	2.398
16 <sup>0</sup>	1.590	1.496

II. Concent. 5.74 g Salzsäure  
in 100 cbm.

A = 545.5. B = 6.527.

Temperatur	lg c	
	Berechnet	Gefunden
10 <sup>0</sup>	0.477	0.477
20 <sup>0</sup>	1.087	1.097
30 <sup>0</sup>	1.570	1.602

<sup>1)</sup> Lehrb. d. a. Chem. II, 737.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XVI. 762.

<sup>3)</sup> Ostwald, Lehrb. d. a. Chem. II, 733.

III. Concent. 2.87 g Salzsäure  
in 100 cbm.

A = 665.0. B = 7.22.

Tempe- ratur	lg c	
	Berechnet	Gefunden
10°	— 0.50	— 0.0457
20°	0.67	0.653
30°	1.27	1.278
11°	0.53	0.592
12°	0.59	0.55

IV. Concent. 0.287 g Salzsäure  
in 100 cbm.

A = 632.95. B = 5.73.

Tempe- ratur	lg c	
	Berechnet	Gefunden
10°	— 1.30	— 1.24
20°	— 0.60	— 0.69
30°	0.03	0.04

Tübingen, im December 1887.

#### 14. Richard Möhlau und C. W. Krohn: Ueber die Umwandlungen des Dimethylanilins und Monomethylanilins unter dem Einfluss des Schwefels.

(Mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. W. Hofmann.)

Die Einwirkung des Schwefels auf aromatische Stickstoffverbindungen ist bereits mehrfach Gegenstand der Untersuchung gewesen.

Man weiss aus den Arbeiten von Merz und Weith<sup>1)</sup>, dass Anilin und Paratoluidin unter dem Einfluss des Schwefels bei höherer Temperatur unter Schwefelwasserstoffentwicklung in das Thioanilin und das Thiotoluidin übergehen.

A. W. Hofmann<sup>2)</sup> hat alsdann gezeigt, dass sich unter diesen Umständen die Anilide gewisser organischer Säuren in Verbindungen einer eigenthümlichen Körperklasse verwandeln, welche als Anhydroderivate von am Stickstoff durch Säureradikale substituirten Ortho-amidothiophenolen zu betrachten sind, »Thiazole«, wie sie neuerdings A. Hantzsch<sup>3)</sup> genannt hat. Als Prototyp dieser Verbindungen sei das

»Methenylamidophenylmercaptan«  $C_6H_4 \begin{matrix} \diagup N \\ \diagdown S \end{matrix} CH$  besonders erwähnt.

Aber nicht nur aromatische Amide und Anilide, auch ein secundäres Amin ist in ähnlicher Weise behandelt worden.

<sup>1)</sup> Diese Berichte IV, 384.

<sup>2)</sup> Diese Berichte XII, 2359; XIII, 1223; XX, 1798.

<sup>3)</sup> Diese Berichte XX, 3118.