

tur geht diese Form in eine viergliedrige über, welche es auch bei seiner Reduction auf nassem Wege annimmt, und in dieser hat es ein Volumgewicht

$$7,14 - 7,18.$$

Die Volumverminderung des letzteren in der Wärme ist hierdurch erklärt.

Die Legirungen AuSn^n und FeSn^n sind viergliedrig, während CuSn^2 sechsgliedrig ist. Vielleicht ist die zweite Zinnform gleichfalls sechsgliedrig.

Das Verhältniss der Volumgewichte einiger dimorpher Körper in beiden Formen ist:

Zinn, durch Schmelzen krystallisirt: viergliedrig	= 100 : 98,6,
Schwefel, zweigliedrig: zwei- und eingliedrig	= 100 : 96,6,
Aragonit: Kalkspath	= 100 : 93,1.

207. E. Budde: Ueber die Naumann'sche Atomwärmelehre und Horstmann's Kritik derselben.

Im ersten Decemberheft dieser Berichte von 1869 hat Horstmann Einwürfe gegen die bekannte Naumann'sche Hypothese $\gamma = (n + 3) \frac{\gamma^1 - \gamma}{2}$ gemacht, welche ich in Folgendem widerlegen will.

a) Die einschneidenste Behauptung Horstmann's ist die, dass (S. 725) Naumann's Zerlegung der lebendigen Kraft in 2 Componenten, von denen eine gleich gross und gleich gerichtet ist mit der lebendigen Kraft des Schwerpunktes des Molecüls, die andere sich auf die relative Bewegung der Atome gegen diesen Schwerpunkt bezieht, unstatthaft sei.

„Beide Theile, sagt Horstmann, sollen unabhängig von einander, proportional der Temperatur sein. Es wäre nun eine solche Unabhängigkeit schon für die Geschwindigkeiten schwer zu beweisen, für die lebendige Kraft ist aber die Zerlegung in dieser Weise gar nicht zulässig. Ist nämlich S die Geschwindigkeit des Schwerpunktes und V diejenige des Atoms im Molecül, so ist die gesammte lebendige Kraft des Atoms nicht gleich $\frac{1}{2} m (V^2 + S^2)$. Um deren wirkliche Grösse zu finden, müssen wir V zerlegen in eine Componente ($=u$) nach der Richtung von S und eine darauf senkrechte ($=v$), so dass $V^2 = u^2 + v^2$ ist. Die lebendige Kraft ist dann

$$\frac{1}{2} m [(u + S)^2 + v^2] = \frac{1}{2} m (V^2 + S^2 + 2uS).$$

Sie ist um $2uS$ grösser als der erste Ausdruck, und diese Grösse ($2uS$) verschwindet nur unter Voraussetzungen, die zu machen wir nicht berechtigt sind.“

Es ist richtig, dass im Allgemeinen für ein Atom $2uS$ nicht verschwindet; aber Naumann zerlegt auch nicht die lebendige Kraft eines Atoms in der angegebenen Weise, sondern die lebendige Kraft des ganzen Molecüls, und die Summe der sämtlichen $2uS$, welche in dem so erhaltenen Ausdruck auftritt, ist, wie sich leicht nachweisen lässt, immer $= 0$.

Zum Beweise denken wir uns ein Molecül, bestehend aus n -Atomen mit den Massen $p_1 p_2 \dots p_n$, und legen durch den Punkt des Raumes, in welchem sein Schwerpunkt zur Zeit liegt, ein im Raume festes rechtwinkliges Coordinatensystem.

Vorläufig wollen wir die Annahme machen, dass die Atome keine Rotation besitzen, so dass die Betrachtung ihrer Schwerpunkte genügt. Ferner können wir uns auf die Betrachtung einer, der x -Componente beschränken, weil für die beiden andern dasselbe gilt, wie für diese. Es ist also im Nächstfolgenden, wo von Lage und Bewegung die Rede ist, überall das Wort „ x -Coordinate der“ oder „ x -Componente der etc.“ zu ergänzen. Endlich wolle man sich alle vorkommenden Summenzeichen Σ_r mit den Grenzen $r = 1$ bis $r = n$ versehen denken.

Die Schwerpunkte der einzelnen Atome mögen zur Zeit die Lagen $x_1 x_2 \dots x_n$ haben. Nach einer unendlich kleinen Zeit dt beträgt die Verrückung derselben $dx_1 dx_2 \dots dx_n$, ihre Geschwindigkeiten

$$\frac{dx_1}{dt} \dots \frac{dx_n}{dt}$$

ihre lebendigen Kräfte

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dx_1}{dt} \right)^2 p_1 \dots \frac{1}{2} \left(\frac{dx_n}{dt} \right)^2 p_n,$$

deren Summe

$$\frac{1}{2} \frac{\Sigma(p_r dx_r^2)}{dt^2} \quad (= Ix).$$

Andererseits hat zur Zeit t der Schwerpunkt des ganzen Molecüls die Lage

$$\frac{\Sigma(x_r p_r)}{\Sigma p} = 0^*)$$

zur Zeit $t + dt$

$$\frac{\Sigma(x_r + dx_r) p_r}{\Sigma p} = \frac{\Sigma(p_r dx_r)}{\Sigma p},$$

seine Geschwindigkeit erhält man durch Division dieses Ausdruckes mit dt , und seine lebendige Kraft ist

$$\frac{1}{2} \left(\frac{\Sigma(p_r dx_r)}{dt \Sigma p} \right)^2 \Sigma p (= M_x)$$

Ferner wird die relative Verrückung des ersten Atoms gegen den Gesamtschwerpunkt dargestellt durch die Differenz

*) $= 0$ wegen der Lage des Anfangpunktes.

$$dx_1 = \frac{\sum(p_r dx_r)}{\sum p},$$

seine lebendige Kraft durch

$$\frac{1}{2} \left(\frac{dx_1}{dt} = \frac{\sum(p_r dx_r)}{dt \sum p} \right)^2 p,$$

oder aufgelöst:

$$\frac{1}{2} \frac{dx_1^2}{dt^2} p_1 = \frac{dx_1}{dt^2} \frac{\sum(p_r dx_r)}{\sum p} p_1 + \frac{1}{2} \left(\frac{\sum(p_r dx_r)}{dt \sum p} \right)^2 p_1.$$

Dieselbe Grösse ist für das zweite Atom

$$\frac{1}{2} \frac{dx_2^2}{dt^2} p_2 = \frac{dx_2}{dt^2} \frac{\sum(p_r dx_r)}{\sum p} p_2 + \frac{1}{2} \left(\frac{\sum(p_r dx_r)}{dt \sum p} \right)^2 p_2$$

⋮

⋮

⋮

Summa aller

$$\frac{1}{2} \frac{\sum(p_r dx_r^2)}{dt^2} = \frac{\sum(p_r dx_r)}{dt^2} \cdot \frac{\sum(p_r dx_r)}{\sum p} + \frac{1}{2} \left(\frac{\sum(p_r dx_r)}{dt \sum p} \right)^2 \sum p (= N_s)$$

Diese Summe stellt die lebendigen Kräfte aller relativen Bewegungen der Atome gegen den Gesamtschwerpunkt dar. Man sieht sofort, dass ihr erstes Glied = F_s , das zweite gleich dem doppelten des dritten und = $2M$ ist, also

$$F_s = M_s + N_s.$$

Für die beiden anderen Componenten gilt dasselbe; versehen wir die Atome mit Rotationsbewegungen, so ergibt sich, wenn man statt ihrer Schwerpunkte ihre sämmtlichen Punkte betrachtet, ein entsprechender Ausdruck, in dem an die Stelle der Summenzeichen Integrale treten; es ist also allgemein

$$F = M + N$$

d. h. Naumann's Zerlegung ist vollkommen richtig.

Daraus folgt ohne Weiteres, dass Horstmann's vorhergehende Betrachtung unrichtig ist. In der That ist $\frac{T\mu}{A}$ (S. 724, letzte Alinea)

bei der Horstmann'schen Voraussetzung nicht constant; denn, wie Horstmann selbst bemerkt, ist die Geschwindigkeit des Molecülschwerpunktes gleich einem Mittelwerthe aus den parallelen Geschwindigkeiten der Atome, seine lebendige Kraft also gleich einer Constanten multiplicirt mit der Masse des Molecüls, d. h. sie ist der Zahl der Atome resp. ihre Masse proportional, was den Principien der Wärmetheorie widerstreitet.

b) Weiter wendet Horstmann richtig ein, dass Naumann's Hypothese gegen den bekannten Satz von Clausius, dass die Anordnung der Bestandtheile auf den Wärme-Inhalt keinen Einfluss habe, verstosse. Ich halte aber diesen Satz trotz aller Hochachtung gegen die Autorität eines Clausius für unrichtig. Die Naumann'sche Zerlegung ist allein schon ein hinreichendes Argument gegen dieselben, und in einer gleichzeitig an Poggendorff's Annalen eingeschickten

Abhandlung habe ich den Beweis angetreten, dass in die Clausius'sche Ableitung Voraussetzungen aufgenommen sind, welche derselben ihre Beweiskraft rauben, und dass aus dem Satze „die mechanische Arbeit, welche die Wärme bei irgend einer Anordnungsänderung thun kann, ist der betreffenden absoluten Temperatur proportional“ nichts Weiteres folgt, als der Satz:

„Wenn durch ein und dieselbe Aenderung der Molecularconstitution der wahre Wärme-Inhalt einer Substanz bei verschiedenen Temperaturen geändert wird, so ist die jedesmalige Aenderung der zugehörigen absoluten Temperatur proportional“. Diesem Satze entspricht die Naumann'sche Hypothese vollkommen.

Will man, um den Clausius'schen Satz gegen die Erfahrung zu vertheidigen, die intramoleculare Arbeit zu Hilfe nehmen, so stösst man auf neue Unwahrscheinlichkeiten und Unsicherheiten. NH_3 z. B. müsste nach Clausius die Wärmecapacität 2 haben und hat 1,36. Um dies zu erklären, müsste man im einen Extrem dem Wasserstoff und Stickstoff die wahre Wärmecapacität $\frac{1,37}{2}$, also intramoleculare

Arbeit im Betrage von 0,315 zuschreiben, wobei NH_3 arbeitsfrei bliebe, oder man müsste, um für NH_3 das viel wahrscheinlichere Resultat zu erhalten, dass bei ihm die innere Arbeit grösser sei, als bei H und N, zu dem anderen Extrem greifen und die wahre Wärmecapacität der einfachen Gase kleiner als 0,37 annehmen, ihre scheinbare spezifische Wärme bei constantem Volumen also mit dem ungeheuren Quantum von mehr als $63\frac{1}{2}\%$ innere Arbeit belasten.

Dann wird freilich, wenn man die wahre Wärmecapacität der einfachen Gase = 1, ihre intramoleculare Arbeit, in thermischem Maass ausgedrückt = a setzt, die Capacität des Ammoniaks = $2 + (\Delta a)$ aber dann ist die Benutzung der empirischen spezifischen Wärme für theoretische Zwecke auch ziemlich zu Ende. Ueber die Existenz oder Nichtexistenz der intramolecularen Arbeit muss noch eine genauere Untersuchung geführt werden; nur kann man eine Ausbeutung derselben, welche zu solchen Schwierigkeiten führt, wohl jetzt schon als unstatthaft bezeichnen. Dass der Wasserstoff in festen Verbindungen eine kleinere spezifische Wärme zeigt, denn als Gas, kann man so, wie Horstmann es thut, erklären, kann es aber auch einer möglichen Condensation zu mehratomigen Molecülen zuschreiben, die beim Festwerden der Verbindung Statt findet; ich halte das Letztere einstweilen für wahrscheinlicher.

Was nun die Naumann'sche Formel selbst betrifft, so ist allerdings zu bemerken, dass die empirischen Wärmecapacitäten der Gase nicht ganz wie gewöhnliche Beobachtungsergebnisse behandelt werden dürfen; denn die in ihnen enthaltenen Fehler sind nicht bloss gewöhnliche Beobachtungsfehler, welche sich in mittleren Werthen ausgleichen,

sondern sie kommen wahrscheinlich zum grössten Theil auf Rechnung innerer Arbeit, haben also sämmtlich die Tendenz, das wirkliche Resultat zu vergrössern. Deshalb ist es gewagt, ein Mittel aus ihnen direct als angenähert richtige Zahl zu benutzen, und man kann der Annahme Naumann's noch nicht unbedingt zustimmen. Ich habe aber auch weniger beabsichtigt, die Positionen Naumann's zu vertheidigen, als die Negationen hinwegzuräumen, welche einer unbefangenen Prüfung der Lage im Wege stehen. Jedenfalls wird man zugeben müssen, dass eine Formel für die Wärmecapacitäten der Gase existiren muss, welche, wie die Naumann'sche, bei Contraction der Verbindung eine Verringerung des wahren Wärme-Inhalts anzeigt, weil allein unter dieser Voraussetzung die Capacitäten von NH_3 , CH_4 u. a. m. sich mit der Theorie vereinigen lassen.

Correspondenzen.

208. B. Gerstl, aus London am 16. Juli 1870.

Die gelehrten Gesellschaften haben ihre Sitzungen bis auf den nächsten Herbst vertagt. Ueber die Chemical Society habe ich nun nichts zu berichten. In der Royal Society gab es in der letzten Sitzung ein reiches Programm chemischer Abhandlungen, allein der Mangel an Zeit gestattete kaum mehr als das Verlesen der bezüglichen Ueberschriften. Eine der Arbeiten vermag ich übrigens ausführlicher wiederzugeben. Hr. E. Armstrong hat die Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform, Hexachlorbenzol, Perchloräthylenchlorid, Schwefelkohlenstoff und Phosphorchlorür untersucht. In allen Versuchen wurde der flüssige Bestandtheil mittelst einer Tropfpipette dem Schwefelsäureanhydrid zugesetzt.

Die Reaction des Schwefelsäureanhydrids und Tetrachlorkohlensoffs beginnt sogleich, wenn diese beiden Körper zusammengebracht werden, und ist mit constanter Entwicklung von Gas verbunden. Das Gas wurde als Oxychlorkohlenstoff erkannt. Wird nach Beendigung der Operation die schwere, dunkelbraune Flüssigkeit der Destillation unterworfen, so geht anfangs etwas CCl_4 über, dann aber zwischen 130° und 150° der bei weitem grösste Theil der Flüssigkeit. Nach wiederholtem Rectificiren erhält man eine bei 141° bis 145° siedende Flüssigkeit, deren Analyse zur Formel $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$ führt. Die Reaction von Schwefelsäureanhydrid auf Tetrachlorkohlenstoff verläuft demnach so:



Dieser Körper, vom Verfasser Pyrosulphurylchlorid genannt, wurde von Rose entdeckt, welcher in der Beschreibung der Eigenschaften desselben darauf besonders aufmerksam macht, dass der Kör-