

Mittheilungen.

223. Alex. Naumann: Ueber die Berechnung der Zersetzungswärme nach der Formel $r = u A T \frac{dp}{dt}$.

(Eingegangen am 6. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Die Formel der mechanischen Wärmetheorie *) $r = u A T \frac{dp}{dt}$

bringt die durch Temperaturänderung bedingte Aenderung der Dampfspannung in Zusammenhang mit der latenten Verdampfungswärme. Hierin bedeutet r die latente oder gebundene Wärme des Dampfs, A den Wärmewerth der Arbeitseinheit, T die absolute Temperatur, p den Druck und t die Temperatur des gesättigten Dampfs, u die Volumzunahme der Gewichtseinheit beim Uebergang in den gesättigten Dampf.

Wie Budde**) nachgewiesen hat, ist diese Formel nur anwendbar, wenn bei einer Anordnungsänderung eine Aenderung der in dem Körper als lebendige Kraft seiner Bestandtheile enthaltenen Wärmemenge, seines s. g. wahren Wärmeinhalts ausgeschlossen ist.

Diese beschränkte Anwendbarkeit obiger Gleichung giebt auch Horstmann***) zu, indem er einer elementaren Ableitung des ihr entsprechenden Ausdrucks $Q = A T \frac{dp}{dt} dv$ die Bemerkung zufügt: „ Q ist

dann die Wärmemenge, welche bei der Zustandsänderung in Arbeit verwandelt wird. Es stellt aber zugleich die gesammte Wärmemenge dar, welche überhaupt aufgenommen worden, wenn unserer Voraussetzung gemäss die in dem Körper enthaltene lebendige Kraft der Wärmebewegung sich bei der Zustandsänderung verändert hat.“

Trotzdem trägt Horstmann †) kein Bedenken, in ausgedehnter Weise von dieser Formel für chemische Vorgänge Gebrauch zu machen, ohne das Zutreffen dieser Voraussetzung nachzuweisen und zudem unter Verhältnissen, welche schon an sich die Unzulässigkeit derselben aufdrängen. Es findet nämlich bei allen Zersetzungserscheinungen, für welche Horstmann aus der Aenderung der Dissociationsspannung mit der Temperatur nach obiger Gleichung die Zersetzungswärme be-

*) Vergl. z. B. Zeuner, mechanische Wärmetheorie 1866. S. 274, wo sich auch eine nähere Besprechung des Antheils der verschiedenen Forscher an der Entwicklung dieser in der angezeigten Form zuerst von Clausius (Pogg. Ann. 1850, LXXIX, 508; Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie I, 58) aufgestellten Gleichung findet.

**) Pogg. Ann. 1870, CXLII, 426.

***) Ann. Chem. Pharm. 1870, Suppl. VIII, 121.

†) Ebendasselbst 124 bis 130.

rechnet hat, eine Aenderung und zwar eine Vermehrung der Zahl der Moleküle statt.

Nun hat mich eine nähere Betrachtung der specifischen Wärmen der Gase früher*) zu Ergebnissen geführt, welche die Abhängigkeit des wahren Wärmeinhalts einer Summe von Atomen von der Anzahl der aus ihnen gebildeten Moleküle als allgemeineres Resultat in sich schliessen.

Zwar versuchte Horstmann**) den Beweis, dass mein damaliges Verfahren der Zerlegung des wahren Wärmeinhalts in Molekularbewegungswärme und Atombewegungswärme „gar nicht zulässig“ sei. Demselben wurde aber daraufhin von Budde***) in eingehender Weise die Unrichtigkeit der mir entgegengehaltenen Betrachtungen erwiesen†).

Horstmann hätte hiernach folgerichtig die „scheinbare Ueberlegenheit der Naumann'schen Hypothese“, zu deren Gunsten es nach ihm spricht, „dass sich die aus der Beobachtung berechneten Werthe der spec. Wärme der Gase bei constantem Volum besser durch die Formel mit zwei Constanten $\gamma = \mu + na$ ausdrücken lassen als durch die andere $\gamma = na$ “ nunmehr als eine auch aus „theoretischen Gründen“ wirkliche Ueberlegenheit anerkennen und ferner sich den Satz: „Diesen Umstand vernachlässigt Naumann und dadurch gelangt er zu einem sonderbaren Resultat, welches, wenn richtig, allerdings für die Thermochemie von grosser Wichtigkeit wäre“, nachdem die Nichtigkeit dieses vermeintlichen Umstands sich ergeben hatte, ebenfalls in entsprechender Weise abändern müssen.

Besonders aber durfte man von Horstmann erwarten, dass er nunmehr, nachdem er Budde's Ausführungen und Ergebnisse still schweigend hingenommen hatte, der Unzulässigkeit der seinen Berechnungen von Zersetzungswärmen zu Grunde liegenden Voraussetzung, der Wärmeinhalt sei unabhängig von der Anordnung derselben Bestandtheile, Rechnung tragen würde.

*) Ann. Chem. Pharm. 1867, CXLII, 265; auch Naumann. Thermochemie 1869, 40.

**) Diese Berichte 1869, 723.

***) Diese Berichte 1870, 726.

†) Ich selbst habe uterders im Jahresbericht für Chemie f. 1869, 88, folgende Bemerkung beigefügt: „Mein Verfahren der Zerlegung der gesammten lebendigen Kraft in solche der Molekularbewegung und solche der Atombewegung sowie der specifischen Wärme bei constantem Volum in Molekularbewegungswärme und Atombewegungswärme findet seine Berechtigung in dem bekannten, in den Lehrbüchern der Mechanik bewiesenen Satze, dafs die gesammte lebendige Kraft eines Systems gleich ist der lebendigen Kraft der Bewegung des Schwerpunkts, vermehrt um diejenige der relativen Bewegung gegen den Schwerpunkt. Indem nun Horstmann dieses Verfahren für „gar nicht zulässig“ erklärte, versties er gegen diesen Satz der Mechanik und musste der von ihm versuchte Beweis nothwendigerweise irrigte Annahmen in sich schliessen, wenn er zu dem erstrebten Ziele führen sollte“.

Statt dessen fährt Horstmann*) ungestört fort, auf seine nach obiger Formel ausgeführten Berechnungen von Zersetzungswärmen für chemische und zumal mit einer Aenderung der Molekülzahl verbundene Vorgänge zu verweisen, als ob unterdess diese Leistung in ihren Grundlagen durchaus keine Erschütterung erfahren hätte.

Sollte Horstmann wenigstens bezüglich des Salmiak sich berufen auf die gemäss seinen Bestimmungen der Dampfspannung berechnete Verdampfungswärme im Vergleich mit der von Marignac beobachteten, so wäre dem gegenüber darauf hinzuweisen, dass, ganz abgesehen von der nicht grossen Sicherheit der Horstmann'schen Methode, Marignac**) nach einem sehr ungenauen Verfahren die latente Verdampfungswärme für 1 Gr. Salmiak zu 706 Wärmeeinheiten fand „unter der grossen Wahrscheinlichkeit, dass der wirkliche Werth zwischen 617 und 818 begriffen sei“. Setzt man bei der Verdampfung des Salmiak eine Verdoppelung der Molekülzahl durch Zerlegung des chemischen Moleküls voraus, so berechnet sich mit alleiniger Rücksicht hierauf für die Aenderung der Molekularbewegungswärme nach meinen***) dies bezüglich mit den oben erwähnten Betrachtungen über spezifische Wärme der Gase in Zusammenhang stehenden Entwicklungen eine Zahl, die auf die Gewichtseinheit reducirt noch weit innerhalb der Grenzen der möglichen Versuchsfehler Marignac's liegt. Die combinirten Versuche von Marignac und von Horstmann haben mithin für die experimentelle Entscheidung vorliegender Frage keinen Werth.

Jedenfalls liegt es nicht im Interesse einer auf sicherem Boden fortschreitenden Erkenntniss, wenn man die bestimmte und wesentliche Unterscheidung zwischen Molekülen und ihren Bestandtheilen verwischen muss, um die Allgemeingültigkeit eines Satzes aufrecht zu erhalten, besonders auch für solche Fälle, die gerade durch eine unzweifelhafte Anordnungsänderung der elementaren Atome zu einer anderen Anzahl von Molekülen sich auszeichnen. Es kann hier mit vollem Recht verlangt werden, dass nicht einfach von vornherein der Einfluss einer solchen Aenderung auf den wahren Wärmehalt verneint, sondern dass sein Nichtstatthaben besonders erwiesen werde.

Zu welchen Ungereimtheiten Horstmann kommen dürfte, wenn er die Consequenzen der willkürlichen Voraussetzung in besonderen Fällen ziehen würde, will ich nicht näher erörtern. Nur möchte ich beispielsweise fragen, ob bei der Umwandlung von dreiatomigem Ozon in zweiatomigen Sauerstoff Horstmann die jedenfalls auch ihm un-

*) Diese Berichte 1871, 635.

**) Jahresbericht für Chemie f. 1868, 72.

***) Ann. Chem. Pharm. 1868, Suppl. VI, 295; auch Naumann, Thermochemie 1869, 93: über den Einfluss der Aenderung der Molekülzahl auf die Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen.

umgängliche Annahme einer Vermehrung der in der lebendigen Kraft der fortschreitenden Molekularbewegung sich darstellenden Wärme im Verhältniss von 2 : 3 in wunderbarer Weise auszugleichen wagt durch eine entsprechende Verminderung der lebendigen Kraft der Atome hinsichtlich ihrer auf den Molekülschwerpunkt bezogenen Bewegung, trotzdem im Sauerstoff 2 Sauerstoffatome Molekularstösse von gleicher lebendiger Kraft auszuhalten haben, wie sie sich im Ozon auf 3 Sauerstoffatome vertheilen?

Vorstehende Bemerkungen mögen wohl ausreichend darauf hinweisen, dass die seither von Horstmann nach der oben mitgetheilten Formel der mechanischen Wärmetheorie ausgeführten Berechnungen von Zersetzungswärmen wegen der Unzulässigkeit der zu Grunde liegenden Voraussetzungen nicht nur unnütz sind, sondern auch bei Hin- nahme ohne nähere Prüfung zu bedenklichen Irrthümern führen.

Giessen, 1. September 1871.

224. Philipp Schreiner. Ueber das Melolonthin, einen neuen stickstoff- und schwefelhaltigen, krystallisirbaren Bestandtheil thierischer Organismen.

(Eingegangen am 10. August; verl. in der Sitzung von Hrn. Liebermann.)

Der hier zu beschreibende Körper wurde neben Leucin, Sarkin, zweifelhaften Spuren von Xanthin und reichlichen Mengen von harnsauren Salzen und oxalsaurem Kalk in den Maikäfern (*Melolontha vulgaris*) aufgefunden.

Zur Darstellung dieser Körper wurde der wässrige Auszug der zerquetschten Thiere durch Aufkochen von Albuminaten befreit, colirt, hierauf filtrirt und das eingeengte Filtrat mit Bleiessig gefällt. Aus dem Filtrat vom Bleiniederschlage wurde das überschüssige Blei durch Einleiten von Schwefelwasserstoff entfernt, hierauf vom Schwefelblei abfiltrirt und auf ein kleines Volumen eingeengt, wobei sich harnsaure Salze abschieden. Nach Entfernung der letzteren durch das Filter, schied die Flüssigkeit bis zur Syrupsconsistenz concentrirt, nach längerem Stehen Krystalle ab, welche unter dem Mikroskop neben den kugeligen Formen des Leucins wohlausgebildete, nadel förmige Krystalle erkennen liessen. Aus der Mutterlauge dieser Krystallisation schied sich nach mehreren Tagen noch eine zweite ähnliche ab. Beide Krystallisationen vereinigt wurden zuerst mit viel Alkohol von 80 $\frac{p}{100}$, dann von 70 $\frac{p}{100}$ längere Zeit gekocht, wobei sich das Leucin löste und ein weisser, flockiger Körper ungelöst zurückblieb, der, unter dem Mikroskop gesehen, aus äusserst feinen kleinen Nadeln bestand. Aus dem 70 procentigen Alkohol schieden sich schon während des Filtrirens weisse