

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. Oktober.)

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 unmittelhbares 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.

Werthe von Q , um rückwärts $\frac{dp}{dT}$ zu berechnen, so findet sich 0.992 resp. 1.357, was sich fast ebenso gut mit den Debray'schen Zahlen verträgt.

Es geht aus dieser Vergleichung hervor, dass streng genommen die benutzten Beobachtungen nicht genau genug sind, um als Grundlage solcher Rechnungen dienen zu können. Dessen war ich mir, nicht nur bei diesen, sondern auch bei den anderen Beispielen der citirten Abhandlung wohl bewusst. Ich beabsichtigte nur zu zeigen, wie und wann der zweite Hauptsatz der mech. Wärmetheorie auf chem. Erscheinungen angewendet werden kann, nicht eine Prüfung der betreffenden Gleichungen.

Ich wollte diese betreffenden Gleichungen auch nicht, wie Hr. Naumann *) zu glauben scheint, erst beweisen. Die Ableitung derselben, welche ich a. a. O. gab, bezweckte, wie ausdrücklich erwähnt (S. 113), nichts weiter, als mit Hülfe bekannter Hypothesen deren Bedeutung zu versinnlichen.

Die Formel $Q = AT \frac{dp}{dT} \delta v$ ergibt sich, wie Jeder weiss, der mit der mechanischen Wärmetheorie vertraut ist, unmittelbar aus dem zweiten Hauptsatz ($\int \frac{dQ}{T} = 0$) unter der einzigen Voraussetzung, dass der Energieinhalt eines Körpers während der betrachteten Zustandsänderung durch Volum und Temperatur eindeutig bestimmt sei. Sie giebt dann die Wärmemenge, welche bei jener Aenderung, gleichgültig wozu, verbraucht wird.

Jene Voraussetzung ist in den behandelten Fällen erfüllt. Denn wenn man z. B. eine Gewichtseinheit Salmiak von einem gegebenen Anfangszustande auf ein bestimmtes Volum und eine bestimmte Temperatur bringt, so ist ein bestimmter Theil verdampft und man muss eine bestimmte Wärmemenge zuführen.

Somit gilt hier jene Formel, so gut wie der Hauptsatz selbst **). Da ferner bei dem Beweis des Letzteren bekanntlich keinerlei Annahmen über die Molekularconstitution der Körper und die Aenderung derselben bei thermischen Vorgängen, oder über die Art der Wärmebewegung gemacht werden, so ist auch jede strenge Folgerung aus demselben vollständig unabhängig von dem

*) S. diese Berichte Jahrg. IV, S. 760.

***) Ich ersuche Hrn. Naumann die Stelle der Abhandlung von Budde anzugeben, in welcher eine beschränkte Anwendbarkeit dieser Formel nachgewiesen wird. Ich kann dieselbe nicht finden, und glaube behaupten zu dürfen, dass Naumann auch bei diesem Citat die im Text besprochene Verwechslung zwischen den strengen Folgerungen der mechanischen Wärmetheorie und der Hypothese, welche dieselbe hervorgerufen hat, begeht.

Werth unserer Hypothesen über die molekularen Vorgänge. Bei dem Schmelzen des Eises z. B. sind wir in dieser Beziehung noch heute völlig im Dunkeln, und doch hat die obige Formel schon vor 20 Jahren die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch erhöhten Druck richtig vorausgesagt.

Der Angriff Naumann's im letzten Hefte dieser Berichte ist daher grundlos. Denn das ist wohl sicher, dass die Gültigkeit einer Formel nicht dadurch erschüttert wird, dass für dieselbe neben dem strengen Beweis eine Ableitung aus hypothetischen Grundlagen möglich ist, so zweifelhaft deren Werth auch sein mag.

Offenbar aber wird durch die Möglichkeit einer solchen Ableitung der Werth der benutzten Hypothesen erhöht. Dies ist einer der Gründe, aus welchen ich heute noch, wie vor zwei Jahren *), die bei jener Ableitung benutzte Annahme, dass die lebendige Kraft der Wärmebewegung nur von der Temperatur, nicht von der Anordnung der Theilchen des Körpers abhängt, für wahrscheinlicher halte **), als eine widersprechende Hypothese Naumann's, wenngleich eines der damals angeführten Argumente falsch war (worauf Budde ***) aufmerksam gemacht hat). Ich sehe keine Thatsache, welche mit Hilfe der einen Annahme schwerer begreiflich wäre als mit der anderen, denn wenn es auch in einzelnen Fällen, wie z. B. bei der Zerlegung des Ozonmoleküls vorläufig wunderbar erscheint, dass eine Ausgleichung der vorhandenen lebendigen Kraft stattfindet, so dass die lebendige Kraft der geradlinigen Bewegung der einzelnen Moleküle gleich gross bleibt, so ist es doch gewiss ebenso wunderbar, wenn durch eine Aufnahme von lebendiger Kraft jene Gleichheit hergestellt wird, ohne dass dadurch die lebendige Kraft der Atombewegung beeinflusst werden soll.

Ich bemerke schliesslich, dass ich diese Entgegnung nur im Interesse der Sache und ungen veröfentlichliche, da der von Hrn. Naumann angeschlagene Ton eigentlich eine Erwiderung verbietet.

Heidelberg. 27. October 1871.

*) Diese Berichte 1869, S. 723.

**) Auch Clausius, von welchem jene Annahme zuerst aufgestellt worden, scheint trotz Naumann und Budde noch immer dieser Ansicht zu sein; vergl. Pogg. Ann. Bd. 142 S. 458; ebenso Boltzmann, Pogg. Ann. Bd. 143, S. 218.

***) Diese Berichte 1870, S. 726.