

August Friedrich Horstmann †

Die Nacht scheint tiefer tief hereinzudringen
Allein im Innern leuchtet helles Licht.

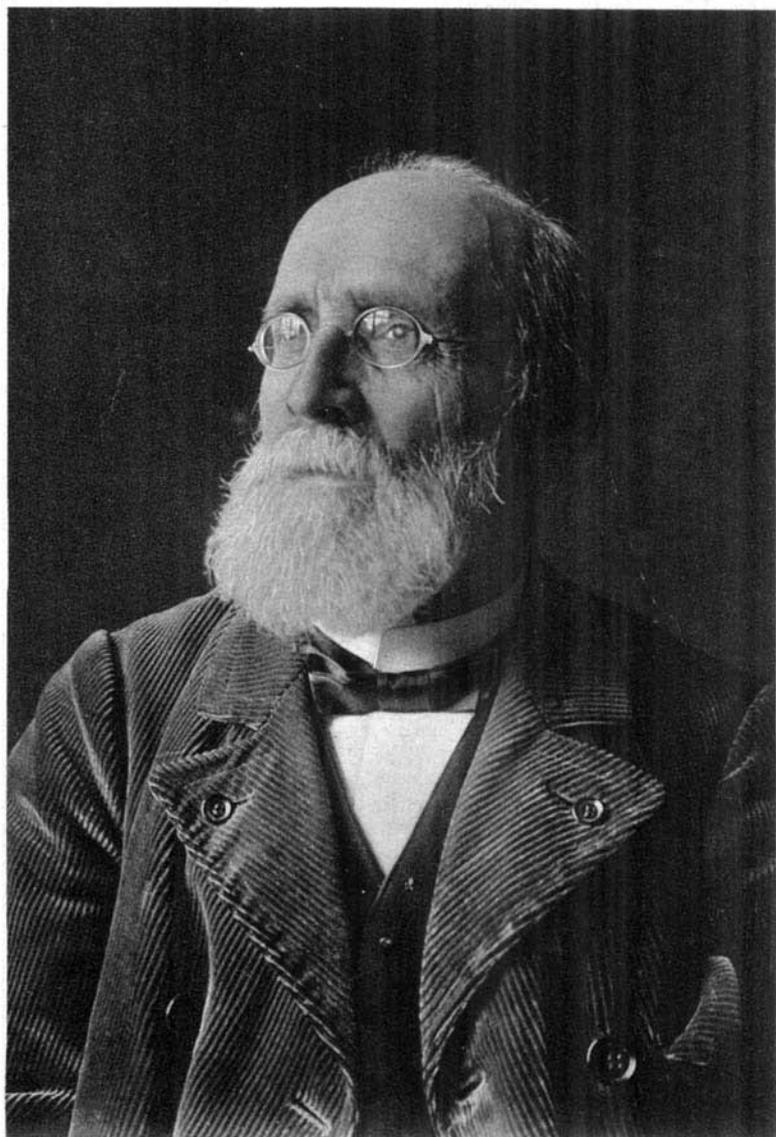
Faust.

Die Physikalische Chemie hat einen ihrer Bahnbrecher verloren, einen ihrer Großen, den Ersten, der in der Thermodynamik die Waffe erkannte, den Urwald der chemischen Tatsachen zu lichten, und der die ersten Straßen in ihn schlug, auf denen heute noch der Forscher wandelt. Schwachen Auges von Jugend auf, folgte er dem innern Licht seines starken Geistes. Jetzt ist er dahingegangen im höchsten Greisenalter. Fast 87-jährig schloß er die altersmüden Augen, die ihm schon vor 40 Jahren den Dienst versagten.

Fast dies ganze lange Leben hat er in seiner Heimat, der Pfalz, in Mannheim oder Heidelberg verbracht. Die Familie, der Mannesstamm, ist nicht hier zuhause gewesen. Aber wie in den meisten Familien Westdeutschlands oder wenigstens Südwestdeutschlands, so läßt sich auch hier ihr Schicksal nur bis zum 30-jährigen Krieg zurückverfolgen. Seither, so berichtet der alte Stammbaum, waren die Vorfahren durch neun Generationen hindurch evangelische Pfarrer. Der Großvater unseres Horstmann, Philipp Bernhard Horstmann, war der erste Jurist in dieser Reihe. 1792 war er Rechtskonsulent am Hof des Fürsten von Nassau-Saarbrücken, bis die Franzosen einrückten; darüber berichtet ein drastischer Brief: Die Guillotine entfaltete ihre Tätigkeit, Bürger und Hof wurden gebrandschatzt. Die Familie Horstmann flüchtete aufs rechte Rheinufer, wo später der Fürst auf einer Jagd den Tod fand. Dann finden wir Horstmann am Hof des Fürsten von Nassau-Weilburg.

1805 ward der Vater unseres Horstmann geboren, der mit 8 Geschwistern aufwuchs. Der Vater unseres Horstmann war der erste Kaufmann in der Reihe der männlichen Vorfahren. Er wanderte 1820 in die Lehre nach Frankfurt a. M., ein noch erhaltenes Stammbuchblatt im Ränzel. Dort trat er als Lehrling in einen kleinen Kolonialwarenladen ein, wohnte bei seinem Lehrherrn und war Sonntags sein Tischgast beim heimischen „Äpfelwein“. Nach Abschluß der Lehrzeit kam er als Kommis nach Stuttgart. Danach begann die Mannheimer Zeit in dem höchst angesehenen Großhandels- und Ladengeschäft der Gebr. Eglinger, an der Westseite des Marktes.

Von den frühesten Vorfahren der Horstmans wird berichtet, sie seien aus dem Paderbornschen gewesen, wo es heute noch einen Horstmans-Hof geben soll. Doch ist darüber Genaueres nicht bekannt.



Prof. S. A. Horsburgh

Durch das ganze Leben des großen Physikochemikers Horstmann ziehen sich die Hinweise auf sein schwaches Gesicht, schon von der Kindheit an. Daß wir von dieser etwas wissen, verdankt man ihm selber, der in hohem Alter seine Erinnerungen in einer nur für die Familie bestimmten Niederschrift festgehalten hat, und seiner Tochter Charlotte, der wir für die mündliche Mitteilung einzelner Abschnitte daraus zu danken haben.

Von Mannheim aus, wo Horstmann am 20. November 1842 geboren wurde, hat er manchen vergnügten und nahrhaften Familien-Spaziergang in die Umgebung mitgemacht „am Stadtgraben wohlriechenden Angedenkens vorbei“. Er nahm es symbolisch und hat es nie vergessen, daß er da bei einem Wettrennen mit Kameraden zwar gewann, jedoch mit voller Wucht gegen einen Schlagbaum rannte, kurzsichtig wie er war. Noch oft sollte seine Kurzsichtigkeit mit seinem Temperament in Konflikt geraten. Dies schwache Gesicht machte ihn so unsicher, daß er für furchtsam galt und es im Dunkeln in der Tat auch gewesen ist. Sonst aber fehlte es ihm keineswegs an Kraftgefühl; er hat immer viel Freude am Sport gehabt, konnte mit 7 Jahren schon gut schwimmen, auch im freien Rhein, und hat bis zum 60. Lebensjahr, als er schon längst fast nichts mehr sah, den Eislauf geliebt.

Auffallende Natur-Erscheinungen haben sich ihm sehr früh eingeprägt. Das damals sehr einfache Leben, die bedürfnislos eingerichtete Wohnung der doch recht gut gestellten Eltern waren auch gewiß mehr geeignet, als die heutige Buntheit der auf ein Kind einströmenden Eindrücke, seine Aufmerksamkeit für Unerwartetes wachzuhalten.

So sah man sich in Baden-Baden, wo die Familie im Sommer eine einfache Pension bezogen und darin durch Hochwasser der Oos sogar schon eine zweitägige Gefangenschaft durchgemacht hatte, mit rauchgeschwärzten Gläsern eine Sonnen-Finsternis an, ein Ereignis, das auf den jungen Horstmann einen unauslöschlichen Eindruck gemacht hat. Ein anderes Mal erzählt er von dem großen Kometen vom Jahr 1859, 10 Jahre später berichtet er von einem herrlichen Nordlicht über Heidelberg.

An vielen Schuljungen-Streichen hat Horstmann teilgenommen. Er konnte sich das leisten, denn er faßte rasch auf; auch gewann er früh seine ersten Beziehungen zur Chemie: Der Edinger Bäcker lieferte Holzkohle, aus Mannheim brachte man Schwefel und Salpeter und vermählte diese Mischung auf dem Schultisch in einer Reibschale durch eine versehentliche Zündung, so daß die Fenster hinausflogen.

Auch sonst war das Interesse an der Naturwissenschaft so groß, daß Horstmann von einem Lehrer der Naturwissenschaften mit gewohnter Plastik meldet: „Er ist mir in der Tat so im Gedächtnis geblieben, als ob ich wirklich etwas von ihm gelernt hätte.“

Im humanistischen Gymnasium war er seinen Lehrern durch seine Kurzsichtigkeit unbequem — er konnte nicht einmal bis zur Tafel sehen —, und schon nach $\frac{5}{4}$ Jahren war ihm das Latein ein Greuel. Ein schlimmes Hindernis für Leute seiner Begabung, meint er, sei die ungeheure Belastung mit Grammatik, besonders die 9 Stunden im Lateinischen. Dies will er alles auf die Universität verbannt wissen; in der Mittelschule wünscht er mehr den Wortschatz und das Sprachgefühl gepflegt zu sehen. Er hat dann mit dem Latein bald aufgehört, mit dem Griechischen schon seiner Augen wegen nicht begonnen. Die griechischen Buchstaben kannte er aus der Mathematik

und meinte: „Humanisten mögen mich über die Schulter angesehen haben, wenn ich einmal ein Zitat nicht verstand.“

Horstmann hat es nie bereut, daß er das Gymnasium verließ und in die 6-klassige Real-Bürgerschule kam. Und jetzt, zum erstenmal, hat er auch einen echten Lehrer gefunden, das war der Direktor Heinrich Schröder. Er gab Mathematik, Physik und Chemie, kümmerte sich nur um die wenigen selbständigen Schüler und überließ die übrigen „Chaldäer“ sich selber. Dieser interessante Mann nahm damals in einer Abhandlung zusammen mit dem Mediziner Th. v. Dusch die Bakterienlehre vorweg, vor Pasteur. Die Verfasser zeigten da experimentell, daß Gärung und Fäulnis auf Keime und Sporen aus der Luft zurückzuführen seien, die man durch Wattefilter abhalten kann; auch der Notwendigkeit der Krystallkeime zum Krystallisieren übersättigter Lösungen wird gedacht. Pasteur hat später statt Watte Schießbaumwolle verwendet, bei deren Auflösung in Äther dann die Keime hinterblieben zur Untersuchung, wie überhaupt seine Arbeiten einen umfassenderen und naturgemäß vollständigeren Charakter tragen. H. Schröder ist aber auch sonst wissenschaftlich hervorgetreten; er ist der Schöpfer der Steren-Theorie, die er zur Deutung der Regelmäßigkeiten der Raumerfüllung fester und flüssiger Stoffe entworfen hat. Wie hoch man ihn nachmals einschätzte, geht auch daraus hervor, daß er bei Jollys Weggang nach München als sein Nachfolger in der Heidelberger Physik-Professur ins Auge gefaßt worden ist. Als Lehrer muß er auf die Befähigten einen sehr starken Eindruck gemacht haben, wenn er etwa über den Satz von der Erhaltung der Kraft oder über andere neuere Forschungs-Ergebnisse sprach. Und Horstmann ist doch wohl durch ihn der Physikalischen Chemie gewonnen worden. Auch Schröders Söhne sind später dem Haus Horstmann treue Freunde geblieben.

Ein anderer Freund des Hauses war der „alte Mayer“, von dem auch unser Horstmann viel gelernt hat. Sein Sohn, der bekannte Agrikulturchemiker, Prof. Dr. Adolf Mayer¹⁾, der heute noch in Heidelberg lebt und dem man einen Teil der hier vorliegenden Erinnerungen an Horstmann verdankt, ist in seinen Jugendtagen beim freigesinnten Pfarrer Schellenberg mit unserem Horstmann konfirmiert worden und ist Horstmann bis in die letzten Lebensjahre ein treuer Freund gewesen.

Die 6. Klasse der Bürgerschule verließ Horstmann ohne besondere Prüfung. Für einen praktischen Beruf hatte man zwar die Technische Hochschule für ihn in Betracht gezogen, doch machte seine Kurzsichtigkeit ihm selbst und anderen schon damals zu große Bedenken.

So hat er sich ohne Zwang dem Beschluß gefügt, daß er als Lehrling in das väterliche Geschäft eintrete. Er hat da 4 Jahre zugebracht und hat dies später vor allem deshalb beklagt, weil er sich sonst damals eine gründlichere mathematische Ausbildung hätte verschaffen können. Man mag zweifeln, ob diese Klage im vollen Maß zu Recht bestanden hätte. Denn der Vorteil unregelmäßigen Studiengangs ist doch oft mehr als ein geistreiches Paradoxon.

So verbrachte nun Horstmann sein Leben in dem stillen alten Haus und in den Geschäftsräumen der angesehenen Firma Horstmann & Koehler.

¹⁾ Verf. d. Agrikulturchemie, 7. Aufl. Heidelberg, C. Winter, 1927. 3 Bde.; daselbst findet man auch die zitierte Arbeit von Schröder u. v. Dusch besprochen (S. 49).

Der Geschäfts-Teilhaber Jakob Koehler hatte für den begabten jungen Mann mit den schwachen Augen ein warmes Verständnis, wie sich bald zeigen sollte. Denn als das 20. Lebensjahr herangekommen war, da begann die übliche Kaufmanns-Ausbildung eben doch auf Schwierigkeiten zu stoßen. Wo war die eigentliche Lebensaufgabe?

Da kam es einmal zu einem Ausflug mit Koehler zu der alten Papiermühle nach Schönau, die noch mit der Schöpfmethode arbeitete, und zu einem Heimweg durch Heidelberg, wo ihnen Studententrupps begegneten. Wie war es wohl mit diesem Beruf? Und damit begann der Weg zu früher Forschergröße und spätem Ruhm.

Bald wohnte der junge Student bei einer alten Dame in der Hauptstraße und hatte Lüroth (später Mathematiker in Freiburg i. B.), Noether, Dyckerhoff und andere Kameraden kennen gelernt. Eben war die große Blütezeit der Naturwissenschaften; Kirchhoff und Bunsen lehrten; außer bei ihnen hörte Horstmann, um sich einmal zu orientieren, auch Nationalökonomie, Geschichte u. a. Aber bereits im 2. Semester trat bei Horstmann die Naturwissenschaft, und zugleich seine Eigenart mehr hervor. „Künstler,“ sagt schon Leonardo da Vinci, „deine Kraft liegt in der Einsamkeit“. Bunsens Großbetrieb im Laboratorium paßte Horstmann nicht; mehr zog ihn Erlenmeyer in der Karpfengasse an. Die Chemie war in fruchtbarer Ausdehnung, die organische gewann Bedeutung auf dem Gebiet der Farbstoffe. Zugleich kam es zu ihrer Umbildung durch theoretische Gedanken, die Bunsen ablehnte, Kopp zwar erwähnte, aber nicht förderte. Carius, Erlenmeyer, Lossen, Brühl, Dorn waren es, bei denen moderne Theorien gelehrt wurden. Und bald erkannte Horstmann, daß die Theoretische Chemie für ihn das geeignetste Gebiet sei; machte doch die praktische Arbeit immer und immer wieder Schwierigkeiten.

Als Immaturer konnte Horstmann zur Immatrikulation nicht zugelassen werden, nur als Hörer; er mußte dabei auch einen Revers unterzeichnen, laut dem er an den Staatsdienst keinen Anspruch erheben wolle. „An den Staatsdienst habe ich,“ betont er, „damals und später nie gedacht.“

So hat ihn der vom Vater erarbeitete Wohlstand und das eigene körperliche Gebrechen vor dem akademischen Daseins-Kampf bewahrt, der einem originalen Bahnbrecher wie ihm, vollends, wo er „worzweg“ zu reden liebte, sehr bitter und schwer hätte werden können. Zwar ist ihm das allgemeine Los der Bahnbrecher an sich auch nicht erspart geblieben; es hat etwa 2—3 Jahrzehnte gedauert, bis man wirklich allgemein sehen lernte und sehen wollte, was er geschaffen hatte. Man hat das natürlich zuerst nicht beachtet oder abgelehnt und als es nicht mehr ging, das Verdienst anderen zugeschoben. Aber man konnte ihm sonst nichts anhaben, da er gesichert leben und experimentieren konnte; und dann ist damals das Leben und auch das Forschen ohnehin einfacher gewesen, so daß der Konkurrenzkampf weit weniger hart war.

In 5 Semestern erlernte man damals das zur Promotion in den 3 gewählten Fächern Nötige. Doch vor dieser hatte der Nicht-abiturient erst noch eine Prüfung im Latein zu bestehen. Da gab es denn immer dieselbe Komödie mit dem „alten Baehr“. Man ließ sich ein Kapitel Caesar einpauken und machte dazu ein Manuskript. Baehr erschien und fragte den unwissenden Naturwissenschaftler mitleidig nach einem Schriftsteller. Man nannte Caesar da und da. Baehr zückte ein unaufgeschnittenes Exemplar, und man begann loszulegen. Dann zog die Fakultät sich zur Beratung über die Befähigung des Kandidaten zurück, während Baehr sich empfahl.

Dann kam am 25. Januar 1865 das Doktor-Examen selbst in Chemie als Hauptfach, mit den Nebenfächern Physik und Mineralogie; ohne Vorlegung einer Dissertation. Horstmann hat wohl nie eine solche gemacht. Das Examen verlief bei Bunsen und Kirchhoff sehr angenehm, da beide vortreffliche Examinatoren gewesen sind. Zwar kannte Horstmann Bunsens neue analytische Methoden nicht genau, hatte aber das Prinzip begriffen, und diese Schilderung fesselte Bunsen; er fragte noch nach dem SO_2 -Verbrauch durch eine gegebene Jodmenge und ähnliche einfache Dinge. Dann prüfte der Hofrat Blum, und da der Prüfling den Kalkspat-Winkel anzugeben imstande war, so war auch diese Klippe umschifft, und die Gesamtnote II wurde erteilt, Insigni cum laude²⁾). Horstmann hat bescheiden die

²⁾ Zur Geschichte des Promotionswesens im damaligen Heidelberg ist vielleicht die Wiedergabe der Akten von Interesse, deren Kenntnis ich Hrn. Oberbibliothekar Finke verdanke. Aus ihnen geht auch hervor, daß die Vorlegung einer Dissertation nicht nötig war. Statt dessen konnte man eine Gebühr erlegen, wovon man recht oft Gebrauch machte. Wir lassen nun den Wortlaut der Akten folgen:

1. Gesuch um Zulassung:

Decane spectatissime, Professores ordinis philosophorum clarissimi illustrissimi.

In animo mihi est summos in philosophia honores a Vobis impetrare. Itaque Vro oro rogoque, ut ad examen in chemia potissimum, deinde in physica et mineralogia rite subeundum me admittatis, mihi que, si Vobis satisfecero, summos illos honores benigne conferre velit.

Heidelbergae, die XIII Januarii MDCCCLXV

Augustus Horstmann

2. Lebenslauf:

Natus sum ego Augustus Horstmann, Mannheimii anno MDCCCXLII. Fidei addictus sum evangelicae. Primis literarum elementis in urbe patria imbutus, mox ad elegantiora studia proventus, lyceum quod in patria urbe floret, frequentavi. Sed miro quodam amore ad eas disciplinas quae in pervestiganda rerum natura versantur ductus, his studiis praecipuam operam navare decrevi. Hunc finem, ut assequerer anno MDCCCLXII satis praeparatus ad almam Ruperto-Carolinam florentissimam literarum sedem me contuli, ubi clarissimi viri, Bunsen, Kopp, Kirchhoff et Blum duces mihi exstiterunt, quorum scholis de chemia, physica et mineralogia interfui. Hi enim viri omnia mihi ea suppeditarunt quae in literarum studiis me ducere et ad altiores gradus scientiae provehere possent; quare his omnibus viris gratias quam maximas ago gratumque semper animum conservabo.

3. Protokoll der Prüfung:

25. Januar 1865.

Prüfung des Candidaten August Horstmann aus Mannheim.

Herr Prof. Baehr eröffnet die Prüfung:

Ich legte dem Cand. Caesar de bello Gallico I, 33. u. 34. zur Interpretation vor und fand mich befriedigt. Baehr.

Herr Prof. Kopp prüfte in Chemie:

Ich fand mich von den Antworten des Candidaten recht befriedigt. Kopp.

Prof. Bunsen setzte die Prüfung in Chemie fort und fand sich von allen Antworten des Candidaten ganz befriedigt. R. W. Bunsen.

Herr Prof. Blum prüfte in Mineralogie:

Die Antworten des Candidaten haben mich im Ganzen befriedigt. Blum.

Herr Prof. Kirchhoff prüfte in Physik:

Ich war von den Antworten des Candidaten ganz befriedigt. Kirchhoff.

Die Fakultät beschloß auf Antrag der Examinatoren dem Candidat die zweite Note: insigni cum laude zu erteilen. R. W. Bunsen, dekan.

Ansicht vertreten, der Heidelberger Doktor sei damals so leicht gewesen, daß er verrufen gewesen sei. Er selbst habe seinen Dr.-Titel erst 50 Jahre später ernst genommen, als die Fakultät ihn ihm erneuerte.

Der neugebackene Doktor wollte jetzt Mathematik nachholen, in Heidelberg, wo auch Lüroth und Noether waren. Er hatte Helmholtz kennen gelernt, der ihm der Größe erschien unter den 3 Großen der Naturwissenschaft. Er berichtet, einen Genuß und eine Anregung sondergleichen von seinen Vorlesungen gehabt zu haben.

Danach, als die Thermodynamik in Zürich durch Clausius entwickelt zu werden begann, rieten ihm die Freunde und Erlenmeyer, Zürich zu beziehen, und das hat er denn auch im Jahr 1865 getan.

An den 3 Mitteltagen der Woche hörte er Clausius, außerdem Wislicenus. Den Rest der Woche hat er vortrefflich ausgenutzt: Anfangs mit dem unersetzlichen Opernglas, später mit einer scharfen Brille und einem Zwicker bewaffnet genoß er die Schönheit Zürichs aus der Nähe und aus der Ferne. Bäder und Schwimmen im schönen Zürichsee wechselten mit Segelboot-Ausflügen, die manchmal mit dem Wind weiter gingen, als nachher gegen diesen angenehm zu rudern war. Manchen Abend hat er in lustiger Gesellschaft auf dem Ütliberg verbracht. Später kam er nochmals in die Schweiz: 1868 besuchte er als Privatdozent V. Meyer in Engelberg, wo auch Kekulé und Graebe waren. Damals kam es zu einer Titlis-Besteigung, die er sehr anschaulich in allen Einzelheiten berichtet, wobei seine unauslöschliche Freude an dem damals Geschauten hervortritt. 1872 hat er mit Lüroth und Fritz Eisenlohr auch einmal den Großglockner erstiegen. Seine Züricher Studienzeit ging rasch zu Ende. Schon 1866 finden wir ihn in Bonn auf ein Semester bei Landolt, an den ihn Erlenmeyer empfohlen hatte; Im Anschluß an diesen Aufenthalt ist er auch einmal mit dem (Bakteriologen) Fitz und Lüroth nach Paris gekommen, wo er die Thermochemiker Regnault und Silbermann kennen lernte.

Die Arbeit, die Horstmann im Bonner Laboratorium über Dampfdichten gemacht hatte, gedachte er zur Habilitation zu benützen. So wandte er sich, um die Messungen fortzusetzen, an Bunsen selbst. Dieser hat ihm persönlich alles erklärt, die Glasgefäße selbst angefertigt, die Wage zur Verfügung gestellt und ihm ihre Fernrohr-Ablesung gelehrt und ihn überhaupt weitgehend beraten. Gegen Ende des Sommer-Semesters 1867 war die Arbeit abgeschlossen und konnte, mit ein paar theoretischen Betrachtungen versehen, noch vor Semester-Schluß zur Bewerbung an die Fakultät gehen. Damals lagen 2 Jahre Pflichtfrist zwischen diesem Akt und der Promotion.

Nächst Bunsens eigenen physikalisch-chemischen Arbeiten gehört wohl diese Habilitation zur Frühgeschichte der Physikalischen Chemie und des heute für sie bestehenden Instituts in Heidelberg. Deshalb mögen die zugehörigen Akten hier Platz finden. Man sieht aus ihnen aber auch einen Teil der wissenschaftlichen Interessen-Richtung und des Scharfblickes von Horstmann.

Nr. 148.

Universität Heidelberg
Engerer Senat

Hdlbg. 9. Okt. 1867.
Das Habilitationsgesuch
des Dr. August Horstmann
aus Mannheim betr.

Verehrliche philosophische Fakultät benachrichtigen wir zur weiteren Eröffnung hiermit ergebenst, daß nach Erlaß Gr. Ministeriums des Innern v. 28. vor. Monats

Nr. 12300 die Zulassung des Dr. Horstmann zur Habilitation als Privatdozent an hiesiger Universität genehmigt worden ist. Die von Dr. Horstmann vorgelegte Habilitationsschrift schließen wir hier an.

Friedrich
z. Zt. Prorektor.

Habilitat.-Schrift.

Ueber die Beziehungen zwischen dem Moleculargewicht u. spezifischen Gewicht elastisch-flüssiger Körper.

Das Gesuch ging damals noch (die Naturwiss.-Math. Fak. d. Univ. Heidelberg wurde erst am 1. X. 1890 selbständig):

An die hohe philosophische Fakultät Heidelberg.

Nachdem Großh. Ministerium des Innern meine Zulassung zur Habilitation genehmigt hat, ersuche ich die hohe Fakultät, mir die Abhaltung einer Probevorlesung über theoretische und physikalische Chemie gestatten zu wollen.

Heidelberg 14. Okt. 1867.

Dr. phil. Aug. Horstmann.

Themata zur Probevorlesung des cand. Dr. Horstmann.

1. Ueber die Beziehungen der Krystallform zur chem. Zusammensetzung.
2. Ueber die Elektrolyte.
3. Ueber den Zusammenhang zwischen spezif. Gewicht und chemischer Zusammensetzung.

Thesen, welche zur Erlangung der *venia legendi* öffentlich vertheidigen wird mit Genehmigung der hohen philos. Fakultät Aug. Horstmann Dr. philos.

1. Eine Theorie der Chemie ist ohne Annahme discreter Massentheilchen nicht möglich.
2. Die Annahme, daß die Atome der sog. Elemente unzerlegbar sind, ist weder notwendig noch wahrscheinlich.
3. Neben den Atomgewichten haben Aequivalentgewichte keinen Werth.
4. Es gibt keinen wesentlichen Unterschied zwischen atomistischen und molecularen Verbindungen.
5. Die sog. Atomigkeitstheorie ist eine Erweiterung der sog. Typentheorie.
6. Die Dampfdichtebestimmung allein genügt nicht zur Feststellung des Moleculargewichts.

Dazu ging ein Gesuch an die

Philosophische Fakultät

Herr Dr. Horstmann richtet beifolgend an die Fakultät das Gesuch, die über ein Thema aus der „theoretischen und physikalischen Chemie“ abzuhaltende

Probevorlesung

anzuberäumen.

Indem ich, dem Wunsche des Bewerbers gemäß, vorläufig Montag den 21. d. M. als Termin ansetze, lade ich die Herren Collegen Bunsen und Kopp ein, sich über „drei vorzuschlagende Fragen“ zu einigen und diese Mittwoch, den 16. d. M. mit in die Sitzung zu bringen, in welcher nach dem Examen des Herrn cand. Mühlhäuser auch über dieses Gesuch entschieden werden soll.

H. d. 14. Okt. 1867.

x

.....

Die zwischen Herrn Coll. Kopp u. mir vereinbarten Themata liegen bei
R. W. Bunsen.

Philosophische Fakultät

Montag, den 21. Okt. 1867.

Der angehende Privatdozent Dr. Horstmann hielt diesen Abend 7 Uhr seine Probevorlesung über das von der Fakultät ihm aufgebene Thema:

„Ueber den Zusammenhang zwischen spezifischem Gewicht und chemischer Zusammensetzung“.

Die Fakultät beschloß, dem Candidaten auf diese Probevorlesung hin die 2te Note: hinreichend fähig

zu erteilen u. das Weitere seine Habilitation betreffend zu veranlassen. Köchly

Anwesend: Hofr. Kopp

Prof. Hesse

„ Zeller

Geh. R. Knies

Prof. Weil

Es fehlen wegen

„ Wattenbach

„ Stark

Unwohlseins die

„ Hofmeister

„ Kayser

Herrn Blum,

Geh. R. Rau

Noch unterschrieben:

Bunsen, Kirchhoff

Prof. v. Reichlin-Meldegg

Zeller

Geh. Hofr. Baehr

Kirchhoff

Hofr. Holtzmann

O. Hesse

Prof. Pagenstecher

Philosophische Fakultät

Samstag, den 2. Nov. vorm. 11 Uhr.

Hr. Dr. Horstmann disputierte über die von ihm aufgestellten Thesen u. zwar über These 3 mit Herrn Dr. Meier (gemeint ist V. Meyer)

über „ 4 „ „ Dr. Emmerling

Zur Beglaubigung

Köchly

R. W. Bunsen

Reichlin-Meldegg

Dem gemäß ist unter dem heutigen Datum dem akademischen Direktorium die Anzeige von der Aufnahme des Hrn. Dr. Horstmann zum Privatdozenten gemacht worden.

3. Nov.

Köchly.

Dies ist übrigens derselbe begeisterte klassische Philolog Köchly gewesen, der sich im endlich erreichten Athen zu Tode erkrankt die Grabschrift dichtete:

Ἀρμίνιος Κοῦχλος ὅς τ' ἀλί γ' ἐπόθησεν Ἀθήνας

Ὅψ' ἐ τοχίων ἰδέσειν μοῖραν ἴδεν θανάτου.

Die Habilitationsschrift ward angenommen. Der Kandidat, der in- zwischen in Rippoldsau den Leib gekräftigt hatte, reiste nach Heidelberg zurück und sah sich der von Kopp ausgehenden Auflage gegenüber, das Zahlenmaterial noch zu berechnen, was denn auch durch eine von Freund Noether gegebene Interpolationsformel bald genug gelang.

Am Morgen des kritischen Tages, anders als heute, wo eine Woche offiziell und in Wirklichkeit noch mehr Zeit zur Verfügung steht, erhielt der Kandidat das Thema für die Probe-Vorlesung. Bis zur festgesetzten Abendstunde sollte sie fertig sein; sie war es jedoch bereits nach einer halben Stunde. Nun ward noch eine Disputation verlangt, ganz öffentlich; niemand war verwehrt mitzureden; es konnte da allerhand passieren. Anfangs der neunziger Jahre ist dieser ganze Zopf abgeschnitten worden; aber auch damals war er so schlimm nicht. Denn in feiner Schrift ward eine Disposition der Disputation abgemacht mit Alb. Ladenburg und V. Meyer. „Und,“ so berichtet

Horstmann, „da entwickelten wir ein blendendes Feuerwerk von Gedanken, wo alle Fragen, die damals die Theorie beschäftigten, beleuchtet wurden, und bei dem ich natürlich zuletzt Sieger blieb.“ Einst alles wie heut' — bei vielen „Diskussionen“.

Die Habilitationsschrift (1) befaßt sich mit den „Ursachen der sog. abnormen Dampfdichten, der Zersetzung der Körper bei der Verdampfung durch Wärme, und den Abweichungen der Dämpfe ... von dem Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetz.“ Experimentell werden Essigsäure und CS_2 , H_2O und Äther untersucht. Aufmerksamkeit wird auch der Möglichkeit von Zeit-Erscheinungen zugewandt: „Es wäre ... sehr wohl denkbar, daß ein Dampf erst bei längerer Einwirkung der Wärme das der Temperatur entsprechende Maximum der Spannung (gemeint ist der Gasdruck im einphasigen System) erreichte.“ Horstmann neigt im Ergebnis mehr der Auffassung zu, daß Schwarmbildung (was gleichbedeutend ist mit ganz kurzlebigen Polymeren lockerster Bindung), die Abweichungen in der Gegend des Siedepunktes bedinge: „Für die Dämpfe der meisten Körper scheint es mir ... wahrscheinlicher, daß die größere Dichte in der Nähe der Siedetemperatur nicht durch die Bildung von komplizierteren Moleculen oder von Moleculgruppen veranlaßt wird. Die veränderliche Dichte muß ... erklärt werden ..., wenn man sich eine Vorstellung mit Hilfe der Moleculartheorie bilden will, dadurch, daß die mittlere Entfernung der Molecule in Folge von gegenseitigen Anziehungen kleiner wird, als bei gleichem Druck und gleicher Temperatur in anderen Gasen, die dem Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetze gehorchen.“ Am Schluß der Arbeit taucht bereits die Clausiussche Gleichung für die Verdampfungswärme und der Temperaturkoeffizient der letzteren auf, zwei Beziehungen, die das Interesse Horstmans wegen ihrer vielfältigen und zwangsläufigen Anwendungen sichtlich schon damals und mehr noch später fesselten.

Für das begonnene Semester zeigte Horstmann noch ein Kolleg über theoretische Chemie an, wozu sich denn auch ein richtiger Zuhörer mit roter Mütze einfand, vom jungen Dozenten mit stummer Würde begrüßt. Doch mit einem Blick auf die leeren Bänke verschwand er wortlos wieder. „Die Vorlesung,“ sagt Horstmann, „war nie ein besonderer Erfolg, denn die drahtlose Verbindung mit den Hörern durch das Auge läßt sich nicht ersetzen.“ Eine Erfahrung, die man bei Beurteilung der Tüchtigkeit manches heutigen Dozenten auch als mildernden Umstand beiziehen könnte. Die 5—6 Zuhörer bei einem theoretischen Kolleg (z. B. Erhaltung der Kraft) wollten im allgemeinen, wie Horstmann berichtet, nur lernen, was zum Examen nötig sei; nach 20 Jahren war dies auch nicht viel anders, als die Thermochemie 3 Hörer fesselte; das Maximum waren einmal 9 Hörer in den ersten Jahren. Ganz leer war das Kolleg nie; wie sehr es aber aufs Examen ankam, das zeigte sich, als Horstmann einmal H. Kopp's Vertretung im Examen aufgetragen ward; da war das ganze Lokal voll Leute. Damals waren diese Dinge aber nicht bloß wie heute von inoffizieller Wichtigkeit, sondern man hatte den zahlenmäßigen Nachweis des „Erfolges“ vorzulegen, weil man sich üblicherweise, anders als heute, 4 Jahre nach der Habilitierung selbst um den Titel eines Extraordinarius bewarb. Daneben legte man natürlich die Publikationen bei, und in der Tat hatte Horstmann bereits 1869 einige kleine Arbeiten veröffentlicht, und 1870 bei Kriegsausbruch kam es schon

zu Größerem, so daß er seiner Bewerbung ein Päckchen Sonderdrucke beilegen konnte. Großherzog Friedrich I. verlieh ihm denn auch den beantragten Titel. „Eine Berufung,“ schreibt Horstmann, „war kaum zu erhoffen, wegen der Forderung eines Experimentalkollegs, und dies konnte ich mir nicht zutrauen.“

Es ist bekannt, daß Bunsen alle Habilitierten dazu veranlaßte, sich in Heidelberg irgendwo Privatlaboratorien einzurichten, während er „selbst den Löwen fütterte.“ So ging es denn auch Horstmann. Aber seiner experimentellen Arbeit waren Schranken gezogen. Schon dadurch, daß alle Glasgefäße bei ihm mehr gefährdet waren als bei anderen. Auch seine Analysen stimmten nie genau. Aber das Zusammenstellen sinnreicher, wenn auch für damals verwickelter Apparaturen, und auch das dabei nötige Glasblasen lag ihm. Außer Geduld, über die er in reichem Maß verfügte, war Vorsicht und Vorbedacht, zielbewußte Ordnung nötig. Das war nur allein zu erreichen. Daher kam die Einrichtung der Privatlaboratorien, so einfach Horstmann sie machte, ihm nur zustatten. In allen 3 Wohnungen seiner Jungesellenzeit verfügte er über Wasser und Gas. Die erste lag Hauptstr. 4, beim Kaufmann Goos und war eine Küche, worin Horstmann als Kekulé's Nachfolger Bunsens Heizapparat benützte und eine gewöhnliche chemische Sartorius-Wage.

In diesen engen Verhältnissen hat Horstmann die Dampfdichte des Schwefelammoniums (2) nach der Bunsenschen Methode, ausgehend von NH_3 und H_2S , bestimmt, aber die Angaben von St. Claire-Deville und Troost nicht bestätigen können. „Aus welchem Grunde“, schreibt er, „kann ich nicht entscheiden, da eine detaillierte Beschreibung der betreffenden Versuche nicht vorliegt.“ Die experimentell hübsche Durchführung und die sichere Angabe: „Die erhaltenen Dampfdichten kann ich bis auf 4 bis 5 Einheiten der dritten Decimale verbürgen“ kennzeichnen den Verfasser. Die Untersuchung ist von französischen Forschern bestätigt worden. Nicht ohne Heiterkeit berichtet Horstmann, daß diese Arbeit ohne sein Wissen von Wurtz übersetzt und französisch veröffentlicht worden sei, da „begründete Aussicht bestand, es werde sich der Kollege (St. Claire-Deville) darüber ärgern.“

Sein zweites Laboratorium hat Horstmann in seiner Wohnung Hauptstraße 101 gehabt, wo vorher H. C. Caro, einer der Begründer der Badischen Anilin- und Soda-Fabrik, gewohnt hatte. Später befand sich da die Konditorei Schwehr. In einer Werkstatt im Haus ward jetzt das Laboratorium eingerichtet, wo die Arbeit (4) über Dampfdruck und Verdampfungswärme des Salmiak gemacht worden ist.

Diese Arbeit ist als erste später in die Klassiker der exakten Naturwissenschaften aufgenommen worden. Zu ihrer Vorgeschichte gehört eine kleine interessante Arbeit (3): Zur Theorie der Dissociationserscheinungen. Darin wird die Hypothese gemacht, „die Vertheilung der Temperaturen“ der Moleküle, „geschehe, wie es die Wahrscheinlichkeits-Theorie verlangt, nach der sog. Wahrscheinlichkeits-Funktion.“ „Von Clausius, Maxwell und anderen wurde die in Rede stehende Hypothese eigentlich nur auf die Vertheilung der Geschwindigkeiten bei der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Moleculen angewendet. Die Bewegung, welche die Zersetzung bewirkt, ist zwar anderer Art, indess wird sie nach Größe und Richtung durch dieselben Ursachen hervorgebracht, und ich halte deshalb eine weitere Rechtfertigung der Anwendung der Hypothese hier für unnöthig.“ Er nimmt

dann weiter für diese Wahrscheinlichkeits-Kurve sachgemäß an, daß „für verschiedene Körper die Curve eine verschiedene ist,“ und berechnet die Zersetzungs-Gleichgewichte von bromwasserstoffsäurem Amylen, von PCl_5 und N_2O_4 danach unter Ansetzung der symmetrischen Fehlerfunktion und Anpassung der für ihr Steigungsmaß kennzeichnenden Konstante h , deren Temperatur-Unabhängigkeit er voraussetzt, weil die experimentellen Unterlagen zu ihrer Bestreitung noch nicht hinreichten. Es fällt auf, wie klar Horstmann wahrnimmt, daß eine Deutung der Zerfalls-Gleichgewichte etwa mit der mechanistischen, vorstellungs-armen Voraussetzung, es hänge alles von der bloßen Geschwindigkeit der Molekeln (Stoßwucht z. B.) ab, mit der Mannigfaltigkeit und Art der Tatsachen sich nicht decken kann, und daß er deshalb mit dem Begriff der Molekül-, „Temperatur“ operiert; weiter, daß er die Hauptsache in ihrem Verteilungsgesetz sieht.

Damit kommt er zu thermodynamischen Gedankengängen zurück und gewinnt mit ihnen die Ergebnisse seiner ersten grundlegenden Arbeit (4). Kein Geringerer als van't Hoff hat sie später als erste unter Horstmanns bedeutendsten Arbeiten in Ostwalds Klassiker der exakten Naturwissenschaften¹⁾ aufgenommen. „Bei der Verdampfung des Salmiaks fallen drei Vorgänge zusammen, welche bei anderen Körpern meist bei drei verschiedenen Temperaturen aufeinander folgen: Der Übergang aus dem festen in den flüssigen, aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand und eine Zerlegung des chemischen Moleküls. Ich habe es versucht, die Frage zu entscheiden, ob trotz dieser abnormen Umstände die Verdampfung des Salmiaks in derselben Weise vom Druck abhängig ist, wie die Verdampfung der Flüssigkeiten“. Er findet die Dampfdruck-Kurve mit der statischen Methode einfachster Anordnung als eine Exponentialfunktion der Temperatur wie sonst. „Die Verdampfung des Salmiaks ist also in derselben Weise vom Druck abhängig, wie die Verdampfung von Flüssigkeiten, und es ist deshalb erlaubt, auf diesen Vorgang die bekannte Formel der mechanischen Wärmetheorie anzuwenden, welche aus der Spannungskurve die Verdampfungswärme berechnen läßt“. Aus der Clausius-Gleichung wird unter Vernachlässigung des Kondensatvolumens und unter Annahme völlig zerfallenen Dampfes (in $\text{NH}_3 + \text{HCl}$) die Verdampfungswärme berechnet, regelmäßig fallend mit steigender Temperatur, und im Einklang mit dem von Marnignac direkt gemessenen Wert. Der Abfall mit steigendem T war, wie Horstmann bemerkt, „bei allen bis jetzt untersuchten Körpern“ vorhanden. Die Abhandlung schließt damit, daß die Verdampfungswärme bei dem Salmiak größer ist, als bei irgend einem andern, bis jetzt untersuchten Körper, und nahezu gleich der Verbindungswärme von Ammoniak und Chlorwasserstoff“.

Horstmann hat im Jahre 1869 noch einmal über veränderliche Dampf-dichten berichtet (5). Dabei wird unterschieden zwischen Dämpfen im Dissoziationszustand, wo die Dampf-dichte gegen die Temperatur aufgetragen eine  -Schleife zwischen 2 Horizontalen darstellt, und vollkommenen Gasen, wo diese Grenze für niedere Temperaturen wegfällt, „die Dichte kann unter Umständen wachsen bis zur stetigen Verflüssigung“. Heute würde

¹⁾ Nr. 137. August Horstmann, Abhandl. zur Thermodynamik chem. Vorgänge. Herausgegeben von J. H. van't Hoff. Mit 4 Textfig. Verlag W. Engelmann (72 S.). Enthält die Nummern 4, 8, 12, 17, 24 der S. 85/86 aufgeführten Veröffentlichungen.

man den Unterschied mehr darin sehen, daß bei der ersten Gruppe nur ein Poly(z.B.Di-)meres gebildet wird, während im zweiten gleichzeitig Gruppenbildung zu zweien, dreien und mehreren erfolgt, so daß keine einfache Gleichung den ganzen Aggregationsvorgang beschreibt. Schon damals war zu sehen, daß die Essigsäure nicht ganz dem ersten Typus angehört.

Im selben Jahr bespricht Horstmann auch Clausius' Annahme von der Additivität der Atomwärmen und A. Naumanns Ansatz, wonach $C_v - 3R/2$ der Atomzahl proportional sei. Er wendet sich gegen mechanische Voraussetzungen, die zu Naumanns Ansicht führen, und tritt für die (ebenfalls nicht haltbare) Clausiussche ein. Von bleibendem Wert sind aber folgende Worte aus dieser Notiz:

„Daß bei der Erwärmung innerhalb der Moleküle Arbeit geleistet wird, unterliegt wohl keinem Zweifel. Es wächst die Kraft der Wärme mit der Temperatur, und muß deshalb der Gleichgewichtszustand ein anderer werden. Die Zersetzung der Verbindungen durch die Wärme ist das schließliche Resultat dieser Arbeit, und bei den einfachen Gasen erkennen wir ihre Wirkung in einer gesteigerten Verbindungsfähigkeit bei höherer Temperatur. Der Zusammenhalt der Moleküle wird in beiden Fällen durch die Arbeit der Wärme gelockert. Es fragt sich nur, ob auf geringere Temperaturintervalle diese Arbeit beträchtlich genug ist, um die spezifische Wärme wesentlich zu modificieren. In dieser Beziehung ist zu bemerken, daß bei einigen nicht permanenten Gasen, der Kohlensäure z. B., schon die Veränderlichkeit der spec. Wärme mit der Temperatur darauf hindeutet, daß außer der wahren Wärmekapazität noch andere Wärmemengen verbraucht werden. Diese werden nicht allein zur Arbeit gegen jene Kräfte verwendet, welche die Abweichungen vom Gay-Lussac-Mariotteschen Gesetze bedingen. Denn diese Abweichungen verschwinden mit abnehmendem Druck und steigender Temperatur. Es muß daher eine merkbare Wärmemenge, welche mit steigender Temperatur größer wird, zu intramolecularer Arbeit verwendet werden.“

In die Jahre 1870—1873 fallen weitere wichtige Arbeiten: Zunächst (7) wird die Dichte bei niederen Temperaturen (bei 12.4^0 bis 63.1^0) gesättigten Essigsäure-Dampfs erneut bestimmt, durch Überleiten trockner Luft. Sie findet sich bei den tiefen Temperaturen fast normal (ber. 2.08, gef. 1.78—2.09) und fällt zu den höheren Temperaturen regelmäßig ab. Die daraus gezogenen Schlüsse sind dieselben wie in der Habilitationsschrift.

Dann folgt die erste größere theoretische Arbeit (8): Horstmann gewinnt aus einer leicht verständlichen Ableitung, die auf Strenge keinen Anspruch erhebt, „das höchst merkwürdige Resultat der mechanischen Wärmetheorie. . . : Wenn man für einen Körper die Volumenzunahme bei irgend einer durch die Wärme hervorgebrachten Zustandsänderung kennt, ferner den Druck, welcher bei verschiedenen Temperaturen bei der Zustandsänderung eben noch überwunden werden kann, so daß die äußere Arbeit bestimmt ist, so läßt sich mit Hilfe des Clausiusschen Gesetzes“ „ $Q_i = A(T \cdot dp/dT - p) \delta v$ “ „auch die innere Arbeit und die bei der Zustandsänderung verbrauchte Wärmemenge berechnen.“

Horstmann leitet damit aus dem Ausdehnungskoeffizienten der Gase die Temperatur des absoluten Nullpunkts ab, und wendet die Gleichung weiterhin numerisch auf einige Beispiele: Verdampfung von Wasser selbst, von Salmiak, von Wasser aus Natriumphosphat-Hydraten, von CO_2 aus

CaCO_3Anwendung der Formeln ist. .noch in sehr vielen anderen Fällen möglich. Wo wir eine Zersetzung, die von Volumenänderung begleitet ist, nach Willkür bei verschiedenen Temperaturen vor sich gehen lassen können, muß sich aus der äußeren Arbeit die Zersetzungswärme und die Arbeit gegen innere Kräfte berechnen lassen."

Die Gleichung sagt, „daß die Zersetzungs-Temperatur sich immer durch Druck verändern läßt, wenn Volumenänderung stattfindet.“ „Dabei ist nur die eine Voraussetzung gemacht, . . . daß . . . durch Abkühlung (Verminderung der wirksamen Kraft der Wärme) bei constantem Druck oder durch Druckvermehrung bei constanter Temperatur die Verbindung wieder hergestellt werden kann.“ Damit sind die nicht umkehrbaren Vorgänge ausgeschlossen, der Begriff der Gleichgewichte klar umrissen. In einem Vortrag im Naturhistorisch-medizinischen Verein zu Heidelberg am 9. Dezember 1870 (9) führt Horstmann die einleitenden Gedanken der referierten Arbeit etwas aus und formuliert am Schluß das Ergebnis mit einer leichten Umformung des (oben gesperrt gedruckten) Satzes so: „Es läßt sich die bei einer Zustandsänderung zu leistende Gesamtarbeit und folglich auch die Arbeit gegen die unbekanntes inneren Kräfte berechnen, wenn man die Veränderung der gegen äußere Kräfte möglichen Arbeit mit der Temperatur kennt“. Immer wieder tritt die Befriedigung des ursprünglich molekular-theoretisch gerichteten Denkers darüber hervor, daß man von den, strenger molekular-theoretischer Erfassung unzugänglichen inneren Kräften wenigstens die Gesamtarbeitsleistung und diese sogar streng (thermodynamisch) ermitteln kann.

„Der eine“ (10) von Horstmanns bisher beschriebenen Wegen zur Auf- findung des Zusammenhangs zwischen Temperatur und Zersetzungsgrad usf. „beruhte auf einer Anwendung der Wahrscheinlichkeitsrechnung, der andere benutzte direkt die Formeln der mechanischen Wärmetheorie“. Sie versagen bei der von St. Claire-Deville gemessenen Einwirkung von Wasserdampf auf Eisen: „der erste, weil bei dem verschiedenen Aggregatzustand der reagierenden Körper nur eine beschränkte Anzahl von Molekülen, welche nach unbekanntem Gesetz mit der Temperatur wechselt, sich an der Reaction beteiligt; der zweite. . . , weil bei der Reaction keine Volumänderung eintritt“. „Das Zustandekommen eines constanten Verhältnisses zwischen H_2 und H_2O bei constanter Temperatur erklärt sich, wie bei allen Dissociations-Erscheinungen, durch die Pfaundersche Hypothese, es werden in gleicher Zeit ebensoviele Wassermoleküle zersetzt als gebildet. Es ist . . . die Zahl der H_2 -Moleküle, welche in der Zeiteinheit auf das Eisenoxyd treffen, nach der . . . Gastheorie, proportional . . . dem Partialdruck p_1 des Wasserstoffs. Von diesen wird ein von der Temperatur abhängiger Bruchteil wirklich oxydiert. Die Zahl der entstehenden H_2O -Moleküle läßt sich daher darstellen durch $k_1 p_1$, wenn k_1 eine Function der Temperatur“. . . „War im Anfang eines der beiden Gase im Überschuß. . . , so vermehrt sich der Partialdruck des andern so lange, bis $k_1 p_1 = k_2 p_2$ “. . . „Man kann sich nun vorstellen, daß im Momente der Umsetzung bei beiden Reactionen eine moleculare Verbindung“ (darunter versteht Horstmann eine umkehrbar sich bildende) „ FeOH_2 entsteht, welche aber sofort wieder zerlegt wird, und zwar je nach der Temperatur und anderen unbekanntes Umständen, entweder in Fe und H_2O oder in $\text{FeO} + \text{H}_2$. Existierte diese Verbindung wirklich, so müßte sowohl der Druck des Wasserstoffs als der des Wasserdampfes nach demselben Gesetze mit steigender Temperatur zunehmen, wie es für den Druck der Kohlensäure aus kohlen-saurem Kalk von den Gleichungen der mechanischen Wärmetheorie gefordert wird.

Nimmt man an, daß jenes Gesetz auch noch in unserem Falle gilt, wo die moleculare Verbindung nur vorübergehend existiert, so kann man angeben, wie sich das Verhältnis $p_1 : p_2$ (nach unserer heutigen Ausdrucksweise die Gleichgewichtskonstante) „mit der Temperatur ändern muß.“ Aus den thermochemischen Daten und der Gleichung $dp = dT Q/ATdv$ (wo A das Wärmeäquivalent, Q die zur Zersetzung verbrauchte Wärmemenge) berechnet sich ein Verbrauch von 6900 cal mehr, „wenn H_2O , als wenn H_2 aus der Verbindung $feOH_2$ losgerissen wird. Q und folglich auch dp ist größer für den Wasserdampf; . . Das Verhältnis $p_1 : p_2$ muß mit steigender Temperatur abnehmen. wie die Erfahrung bestätigt“.

Jetzt wird auf die S. 72 zitierte Gleichung zurückgegriffen worin Q_j die „bei der Zersetzung zu innerer Arbeit verbrauchte Wärmemenge“ (wir würden sagen U_v) „bezeichnet. Nimmt man an, daß diese sich nicht mit der Temperatur ändert“, so kommt man mit einer ganz geringen Umformung von Horstmanns Gleichung zu der Dampfdruckformel: $\ln p = -\frac{U}{ART} + \ln T + C$, „worin C eine unbekannte Constante ist. Diese Beziehung gilt nach der Voraussetzung für beide Gase“ und „wenn $C_1 - C_2 = C$ und $U_1 - U_2 = U$ gesetzt wird“ . . „gibt jene Gleichung“

$$\lg \frac{p_1}{p_2} = C - \frac{U}{AR} \cdot \frac{1}{T}$$

„für jede Temperatur die Werte von p_1/p_2 “. Die Tabelle vergleicht dann die Zahlen damit und liefert sehr gute Uebereinstimmung; wie man sieht, eine ganz an die moderne Schreibweise gemahnende Benützung der Isochore. Wenn sich auch U zu -3900 cal daraus ergab, so weist doch Horstmann wieder darauf hin, daß der Unterschied gegen -6900 cal die Fehlergrenzen nicht übersteigt.

In der (11) Abhandlung werden einige Angriffe Naumanns besprochen; sie bringt sonst nichts wesentlich Neues. Die folgende Arbeit ist die berühmte Abhandlung über die Theorie der Dissociation (12), die umfangreichste und nach Horstmanns eigenem Urteil die wichtigste seiner Arbeiten. Er hat sie in der Sofienstraße, in der Wohnung abgefaßt, wo er kein Laboratorium hatte; es war das Haus des Metzgers Hönle. „Ich schloß die Arbeit“ sagt er, „in einem Konzert Wolfrums, bei der Musik des Meisters Bach ab“. Sie gewährte ihm außerordentliche Befriedigung; er strebte dabei nur nach Erkenntnis. Erst allmählich und gelegentlich anerkannt, haben sich die darin entdeckten Wahrheiten zu einem Gebäude entwickelt, dessen Aufsteigen er selber mit Erstaunen sah. Aber die grundsätzliche Bedeutung der Arbeit war ihm vollkommen klar, wie auch aus den Zitaten in dem folgenden Referat hervorgehen wird, das sich vorzugsweise aus solchen Zitaten zusammensetzen soll. Schon der hierher gesetzte Anfang kündigt an, was kommen wird:

„Das Charakteristische der Dissociations-Erscheinungen besteht darin, daß eine Reaction, bei welcher die Wärme die chemischen Kräfte zu überwinden hat, sich nur über einen Teil einer Masse erstreckt, obgleich diese in allen Theilen allen Einflüssen gleichmäßig unterworfen ist. . . Es gibt bei solchen Reactionen einen Grenzzustand, welchem sich das betreffende Molecularsystem nähert, wie auch sein Anfangszustand gewesen sein mag, und wenn derselbe erzielt ist, können weder durch die Wärme, noch durch die chemischen Kräfte weitere Veränderungen hervorgebracht werden, solange die äußeren Umstände dieselben bleiben.

... die Größe des Theiles, über welchen sich die Reaction bei dem Grenzzustand erstreckt, hängt von diesen äußeren Umständen ab, namentlich von der Temperatur, vom Druck und Volumen, von den relativen Mengen der reagierenden Körper u. s. w., und zwar sind diese... Factoren von verschiedenem Einfluß je nach der Natur und dem Aggregatzustand der betreffenden Stoffe.

Eine vollständige Theorie der Dissociation hätte zu erklären, wie überhaupt ein solcher Gleichgewichtszustand vor vollendeter Reaction möglich ist, und welche Umstände im einzelnen Falle den Grund der Dissociation beeinflussen können. Die Grundzüge einer solchen Theorie glaube ich im folgenden darlegen zu können“.

Dann wird die Entropie von Clausius beschrieben und ihr stetes Wachsen: „Bei den Dissociations-Erscheinungen ist nach meiner Ansicht die Ursache des Grenzzustandes dieselbe: er tritt ein, wenn die Entropie so groß geworden als es durch die in Betracht kommenden Veränderungen möglich ist. Unser Problem ist daher gelöst, wenn man weiß, durch welche Umstände und in welcher Weise die Entropie bei den betreffenden Vorgängen verändert wird“.

„der... Carnotsche Satz, daß Wärme nicht in Arbeit verwandelt werden kann, ohne daß gleichzeitig Wärme von einem heißeren auf einen kälteren Körper übertragen wird... gilt... nur für die Erzeugung von mechanischer Arbeit durch sog. Kreisprozesse, d. h. durch Vorgänge, bei welchen alle beteiligten Stoffe wieder in ihren Anfangszustand zurückkehren; denn die Verwandlung von Wärme in mechanische Arbeit oder chemische Spannkraft geschieht immer zunächst dadurch, daß die Wärme die Anordnung der Theilchen irgend eines Körpers ändert und dabei die inneren und äußeren Kräfte, welche sich dieser Änderung widersetzen, überwindet, ohne daß damit ein Wärme-Übergang, wie er in dem Carnotschen Satze gemeint ist, verbunden wäre.“

Als Kenngröße der soeben genannten Anordnung der Theilchen hatte Clausius die sog. Disgregation eingeführt, deren sich auch Horstmann bedient. Er weist nun am Beispiel einer Dissoziation nach, daß dabei die Entropie vermindert wird durch den Verbrauch von Wärme zu chemischer Arbeit, und dadurch, daß die Molekelzahl der Zerfallsprodukte zunimmt, und somit die Molekeln näher zusammendrängt, während zugleich die Entropie wächst, weil die unzersetzt bleibenden Molekeln an Zahl abnehmen und auch die Atome der zersetzten noch weiter auseinanderrücken. „Die Entropie wird nun am größten sein, wenn möglichst viel Moleküle zersetzt, aber möglichst wenig Wärme verbraucht“ wird. „Dies kann im Allgemeinen nicht bei vollständiger Zersetzung der Fall sein, daher wird nur ein Theil zersetzt... Die Reaction muß daher aufhören in dem Augenblick, in welchem die Abnahme größer werden will als die Zunahme.“ Damit ist die Maximumbedingung $\delta S = 0$ gewonnen. Für das Gleichgewicht zwischen festen Stoffen und einem Gas kommt so die Gleichung zustande: $q/T - R \ln v + C = 0$. Darin ist q die Bildungswärme, v das Zersetzungs-volumen, C eine Konstante, deren Bedeutung charakteristischerweise angegeben wird. Jeder Temperatur entspricht ein bestimmtes Volumen und also auch ein bestimmter Druck, „wenn Gleichgewicht stattfinden soll“... „Bei der Zerlegung des Arragonits könnten C und q auch andere Werthe haben als für Kalkspath.“ Den Fall zweier Gase hatte Horstmann bereits in der schon besprochenen Arbeit be-

handelt. Für den zweiten Fall, Zersetzung von Gasen in Gase, also die gesamten Gasgleichgewichte, fand Horstmann statt der aus seinen Grundlagen folgenden Gleichung $q/T - R \sum \ln p + C = 0$ eine mit anderem Mittelglied, infolge eines Rechenfehlers. So ist er nicht auf die einfache stöchiometrische Summe der Teildruck-Logarithmen gestoßen, sondern, wie er selbst sagte, „auf eine von ziemlich complicierter Gestalt“, die aber doch den wenigen, damals bekannten Messungen sich ganz gut anschloß. „Der Grad der Dissociation wird durch „Massenwirkung“ vermindert... Jedes der gasförmigen Zersetzungsprodukte kann durch „Massenwirkung“ den Grad der Dissociation ändern; feste Zersetzungsprodukte nicht...“, „wo ein Gleichgewichtszustand beobachtet wird, der durch äußere Umstände willkürlich nach verschiedenen Richtungen abgeändert werden kann, .. gilt ... unsere Grundgleichung, weil die Ursache dieses Gleichgewichts keine andere sein kann, als daß die Entropie ein Maximum ist.“ Sogar auf Lösungen hat Horstmann diese Beziehungen bereits angewendet, indem er Reaktionen des Typus $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{HNO}_3 = \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{NaNO}_3$ u. dgl. betrachtete. Er schreibt: „Ich will bemerken, daß die Theorie auf eine Beziehung... a.p.q = p'.q“ (die p und q sind die relativen Mengen und a eine Constante) „führen würde, wenn man annehmen wollte, daß in verdünnten Lösungen die Disgregation (wir würden heute sagen, die Entropie) eines Salzes in ähnlicher Weise von der Entfernung seiner Moleküle abhängt wie bei einem permanenten Gase, eine Annahme, welche auch sonst die Wahrscheinlichkeit für sich hat“.

Ostwald sagte hierzu (Lehrb. d. Allgem. Chem. II. 2, 2. Aufl. [1902], S. 113 Anm.): „Wie sich später durch die Forschungen van't Hoff's gezeigt hat, ist diese Annahme Horstmann's vollkommen richtig, und bei weiterer Verfolgung dieses Gedankens hätte der durch van't Hoff bewirkte wichtige Fortschritt anderthalb Dezennien früher gemacht werden können.“

Horstmann sieht auch... „daß unter Umständen der Einfluß der Temperatur auf den Grad der Dissociation unmerklich werden kann, z. B. wenn Q/T sehr klein ist gegen die übrigen Glieder der Fundamentalgleichung, und wenn sich gleichzeitig die Disgregation der reagierenden Körper nur wenig mit der Temperatur ändert. Etwas derartiges scheint... bei der Umsetzung organischer Säuren mit Alkohol der Fall zu sein“. Von Einfluß ist „ferner das Volumen... und der Druck, namentlich dann, wenn durch Abänderung dieser Größen die Disgregation der einzelnen Körper in verschiedener Weise afficiert wird, z. B. wenn diese zum Teil flüssig oder fest, z. T. gasförmig sind; endlich die relativen Mengen der reagierenden Körper, aber nur wenn deren Disgregation von dieser relativen Menge abhängig ist. Es wird deshalb wesentlich durch den Aggregatzustand der reagierenden Körper bestimmt, ob dieselben durch „Massenwirkung“ den Grad der Dissociation verändern können oder nicht. Durch gasförmige oder gelöste Körper kann immer eine solche Massenwirkung ausgeübt werden, durch feste Körper dagegen und durch Flüssigkeiten, die nicht mit anderen gemischt sind, niemals, da sie aus dem Bereich der Reaction entfernt werden können, ohne daß sich die Disgregation des ganzen Systems ändert. Diese Folgerungen bezüglich der Massenwirkung bei Dissociations-Erscheinungen scheinen mir das wichtigste Ergebnis der Theorie zu sein...“.

„Die Annahme von Zufälligkeiten, welche die Moleküle mehr oder weniger weit von den Durchschnittsbedingungen entfernen... , wird Angesichts einer Reihe von Thatsachen und bei unseren heutigen Ansichten über das Wesen

der Wärme kaum zu vermeiden sein... ich glaubte daher eine Zeitlang, sie als Grundlage zum Ausbau einer Dissociationstheorie benutzen zu können... Es handelt sich dabei gewissermaßen um die umgekehrte Aufgabe der Statistik... Wir..wissen..sehr wenig von dem, was mit dem einzelnen Molecül vorgeht, aber wir kennen allgemeine Gesetze, welche bei keinem der Einzelvorgänge verletzt werden können, und haben zu untersuchen, welcher Spielraum für Zufälligkeiten irgend welcher Art bleibt.“ Ist das Entropie-Maximum erreicht,... „so ist bei diesem Zustand im ganzen überhaupt keine Veränderung mehr möglich, wenn auch einzelne Molecüle noch so oft Veränderungen in dem einen oder anderen Sinn, durch Zufälligkeiten herbeigeführt, erleiden....“

„Die Bedingungen, unter welche die Molecüle eines Systems durch Zufall gelangen können, sind jedenfalls von großer Wichtigkeit für den Verlauf einer Reaction und bestimmen hauptsächlich die Geschwindigkeit, mit der dieselbe vor sich geht. Wahrscheinlich sind manche Prozesse, die sich mit großer Langsamkeit vollziehen, nur möglich, weil einzelne Molecüle sich sehr weit von den Durchschnittsbedingungen entfernen; ... im Gegensatz hierzu können viele andere Reactionen nicht stattfinden, wengleich sie von einer Vermehrung der Entropie begleitet wären, ... wohl nur deshalb, weil keiner der möglichen Zufälle die Molecüle unter die nothwendigen Bedingungen bringen kann.“

„Ist der Grenzzustand aber erreicht, so wird er nicht durch Zufall erhalten, sondern trotz aller Zufälligkeiten durch das allgemeine Gesetz, welches in einem abgegrenzten Molecularsystem wie in der ganzen Welt, alle einzelnen Vorgänge beherrscht. Der Zustand bleibt stationär, weil die Entropie nicht größer werden kann.“

Damit schließt diese Arbeit temperamentvoll ab. Im Jahr 1885 schrieb Ostwald in der 1. Aufl. seines Lehrb. d. Allgem. Chemie hierüber: „Wenn auch die ideenreichen Abhandlungen Horstmanns noch nicht die entsprechenden Früchte getragen haben, so steht doch außer Zweifel, daß der künftige Aufbau ... einer Affinitätslehre von ihnen ausgehen wird.“ In der 2. Aufl. (1902) wird auf diese Voraussage verwiesen und geschrieben: „Die vorstehende Grundlegung der Affinitätslehre durch den zweiten Hauptsatz der Thermodynamik ist von größter Bedeutung und hat, nachdem sie lange wenig beachtet gewesen war, gegenwärtig eine große und glänzende Entwicklung erfahren.“

Helmholtz^{*)} hat noch 1883 Lord Rayleigh die Priorität in der Anwendung des Entropie-Prinzips auf chemische Vorgänge zugeschrieben, irrtümlicherweise wie man sieht (vergl. auch Ostwald, Lehrb. d. Allgem. Chem. II, 2, 112 [1902]), denn sie gebührt durchaus Horstmann.

Seine nächste Arbeit übergehen wir einstweilen, weil sie erst später durch zwei Fortsetzungen abgeschlossen wurde. Den bisher behandelten Aufgaben stand in der Tat die folgende (14) näher, worin Horstmann zeigte „wie die Absorption des NH_3 durch AgCl , die auf der Bildung von Verbindungen nach atomistischen Verhältnissen beruht, nach den ... Versuchen, in anderer Weise vor sich geht, als die Absorption des NH_3 z. B. durch Wasser, die in beliebig wechselndem Verhältnis möglich ist. Das Wasser nimmt bei jeder Temperatur und jedem Druck eine bestimmte Ammoniak-Menge

*) Berl. Mitteil. 1888, 373.

auf, die ohne bekannte Grenze stetig wächst, wenn der Druck des NH_3 über der Flüssigkeit verstärkt wird. Das Chlorsilber dagegen nimmt kein Ammoniak auf, so lange die Maximalspannung der ersten Verbindungsstufe (31.9 mm bei 12°) nicht erreicht ist. Wenn die Absorption beginnt, kann bei demselben Druck die ganze erste Hälfte des Ammoniaks aufgenommen werden. Diese Aufnahme geht zwar um so rascher vor sich, je mehr der NH_3 -Druck die Maximalspannung übersteigt, aber die im ganzen aufgenommene Ammoniak-Menge wird nicht größer, bis die Dissoziationsspannung der zweiten Verbindung überschritten ist (520 mm für 12°). Dann kann sich sofort diese Verbindung in vollständiger Sättigung bilden, und mehr Ammoniak kann, soviel bekannt, überhaupt nicht aufgenommen werden ... Durch Druckänderung kann man in diesem Falle nach Willkür bei derselben Temperatur Zersetzung oder Verbindung hervorrufen.“ Die Versuche von Horstmann stimmen mit denen von Isambert⁴⁾, die dadurch kontrolliert werden sollten, gut überein (14). Bei dieser Gelegenheit nahm Horstmann auch wahr, daß wie bei Krystallisation übersättigter Lösungen, so auch hier der Vorgang (der Ammoniak-Bindung) rascher läuft, nachdem er einmal in kleinen Spuren begonnen hat. Man findet in der Arbeit auch die Verwendung des bekannten Gleichgewichts-Kriteriums, wenn Horstmann denselben Zerfallsdruck bald von oben, bald von unten her erreicht (15).

Die folgende Arbeit, Bildung und Zerfall des carbaminsauren Ammoniaks in CO_2 und NH_3 (16, 17) behandelt die Frage nach der Abhängigkeit des Zerfallsdrucks eines festen Körpers, dessen Zerfallsprodukte alle Gase sind, von ihrer Gegenwart. „Wenn .. das Gasgemisch .. im leeren Raum entsteht, sind die Bestandtheile .. in .. demselben Verhältnis gemischt, wie sie .. den festen Körper bilden. Was geschieht .. wenn von einem der Bestandtheile ein Überschuß vorhanden ist? ... Die Theorie der Dissoziation, die ich .. aufgestellt habe, giebt .. eine ganz bestimmte Antwort. .. Wenn man den Partialdruck des einen Bestandtheils vermehrt, wird stets der Partialdruck des anderen Bestandtheils herabgedrückt. ... Bei dem Salmiak, .. aus gleichen Volumen NH_3 und HCl .. müßte ein gleich großer Überschuß von jedem der Bestandtheile die gleiche Wirkung hervorbringen; ... die Gleichung lautet daher $p_2 \cdot p_3 = \delta$, wo δ eine Funktion der Temperatur allein, d. h. bei constanter Temperatur eine Constante bedeutet. Für das carbaminsaure Ammoniak dagegen .. wird .. $p_2 \cdot p_3^2 = \delta$. Das wird dann mit der Pfundlerschen Theorie der Reaktion und Gegenreaktion veranschaulicht, völlig im Sinn eines kinetischen Massenwirkungsgesetzes und unter Verwendung der Stoßzahl für die Häufigkeitsberechnung der Bildung, Horstmann fand, was er auch quantitativ aus der Theorie ableitete, „die Dampfspannung bei Gegenwart von Ammoniak oder Kohlensäure kleiner .. als im leeren Raum ..“, dagegen „mit atmosphärischer Luft“ statt NH_3 oder CO_2 „stets mit hinreichender Annäherung dieselbe Spannung wie im leeren Raum ...“ Weiter zeigen die Messungen klar, daß „die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks in Kohlensäure stets größer ist als in Ammoniak von gleicher Dichte.“ Auch liegen die beobachteten Punkte den berechneten durchaus hinreichend nahe. „Endlich ist nicht zu vergessen, daß die Gleichungen

⁴⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 64, 1259.

der Curven keine willkürlichen Constanten mehr enthalten .., dagegen .. die Voraussetzungen der Theorie, darunter z. B. das Gay-Lussac-Mariotte'sche Gesetz, und da diese nicht in aller Strenge erfüllt sind, darf man auch nicht eine vollkommene Übereinstimmung erwarten.“ Diese letzten Ausführungen über Genauigkeit und Geltungsbereiche sind typisch für Horstmann.

Schon 1876 hatte er über Verbrennungs-Erscheinungen bei Gasen berichtet (13), eine Arbeit, die er 1878 abschloß (18—20). Für ihre öffentliche Beurteilung war ein Umstand von Bedeutung, der Widerspruch der Ergebnisse gegen ein von Bunsen ausgesprochenes Gesetz. „Bunsens Assistenten warnten mich,“ berichtet Horstmann. Doch er ging in die Höhle des Löwen selber, der ihn mit offenbarem Interesse anhörte, neue Versuche, auch mit Variation der Bedingungen, anstellte und es unter Nennung von Horstmanns Namen offen aussprach, daß dieser und nicht er selbst recht habe. Und Horstmann schrieb sich das Glück des Sonntagskindes zu, weil trotz zerbrochener Gläser, verschütteten Quecksilbers, versengter Kleider, Kopf- und Barthaare am Ende alles gut ablief. Unter dem Boden seines Laboratoriums freilich, so fürchtete er, möge sich ein nettes Quecksilber-Bergwerk angehäuft haben.

Mit Bunsens „Gesetz“ verhielt es sich so: Er hatte im 6. Abschnitt seiner gasometrischen Methoden auch ein Problem der Verwandtschaftslehre behandelt, die Verteilung des Sauerstoffs auf zwei zugleich anwesende brennbare Gase; er ließ solche Mischungen, wozu er H_2 und CO wählte, explodieren und glaubte, das Verhältnis $CO_2:H_2O$ in den Verbrennungsprodukten bei stetiger Variation des H_2 -Gehalts der Ausgangsgase immer durch kleine ganze Zahlen dargestellt zu finden, sich also unstetig ändern zu sehen.

„Doch war im Ganzen,“ schreibt Horstmann mit der gewohnten klaren Kritik, „offenbar die Zahl der Beobachtungen zu klein zur Begründung eines so wichtigen Gesetzes.“ Auch die scheinbaren Belege durch spätere Messungen von E. von Meyer⁵⁾ überzeugen ihn nicht, denn darin waren die Zahlen nur ganze, aber nicht immer kleine. Horstmann wäre schon an Hand seiner Theorie imstande gewesen, Bunsens Satz zu widerlegen, aber er macht durchaus keine derartige Andeutung, sondern wird durch die Achtung vor Bunsen, wie vor den Tatsachen zu einer größeren Experimentaluntersuchung geführt: „Bunsens .. Versuche .. mußten sich leicht soweit ergänzen lassen, daß die Frage nach der Existenz der angenommenen Sprünge entschieden und event. die Zusammensetzung der Gemische, bei welcher ein Sprung stattfindet, möglichst genau bestimmt wurde. Da nun das Problem der Massenwirkung bei Gasen an sich von großem Interesse für mich war, so nahm ich zunächst diese Arbeit auf.“

Horstmann verknallt trockne Gemische der 3 Gase und findet in den von Bunsen untersuchten Bereichen keine Andeutung von Sprüngen, wohl aber, ganz im Sinn seiner eigenen theoretisch gewonnenen Gesetzmäßigkeiten, daß ein Anfangsgehalt der Gase an H_2O (der bei Bunsen in sichtlich ziemlich undefinierter Weise vorlag) und auch einer an CO_2 die Verbrennung des jeweils zugehörigen Ausgangsstoffs verringert. Nach diesem I. Teil seiner Arbeit kann er anfangs des II. bereits berichten: „Ich darf mittheilen, daß Herr Geh. Rath Bunsen diese Folgerung aus meinen Versuchen an-

⁵⁾ Journ. prakt. Chem. [2] 10, 273

erkennt, und daß auch ihm meine Erklärung, wie bei seinen früheren Versuchen der Schein einer sprungweisen Änderung zustande gekommen sein kann, wahrscheinlich ist.“ Er zeigt dann, daß der von E. v. Meyer berechnete „Affinitätskoeffizient“ $\gamma = (\text{H}_2\text{O})(\text{CO})/(\text{CO}_2)(\text{H}_2)$, also nach heutigem Ausdruck die Gleichgewichtskonstante — soweit derselbe Prozentsatz verbrennt — gleich groß bleibt. Er erkennt die Verbrennung selbst als etwas an sich gewissermaßen Nebensächliches, die Verbrennungs-Temperatur als die einzige wesentlich maßgebliche Größe, die den Betrag des Affinitätskoeffizienten beeinflusst. Er weist nach, daß Gemische mit anfänglichem CO_2 -Überschuß eine Reduktion erfahren derart, daß CO in solchem Maß entsteht, wie es die Konstanz des γ erfordert, und daß alle Gase, auch Zusätze indifferenten Gase, so wirken, wie man es nach ihrer spezifischen Wärme erwarten darf. Daß γ mit T wächst, wird ebenfalls nachgewiesen und (III,

S. 42) dafür bereits die genäherte Isochore $\gamma = \text{Ce}^{-\frac{Q}{\text{ART}}}$ angegeben, worin A das Wärmeäquivalent und Q die Wärmetönung bedeutet. Daß eben die Kleinheit von Q es überhaupt ermöglichte, daß Horstmann mit der Explosionsmethodik leidlich in der Größenordnung (1 bis 6 sind die Zahlwerte) konstante γ fand, ist ein Glücksfall gewesen, für den er offenbar auch hier die richtige Witterung hatte.

Sichtlich haben ihn die Doppelumsetzungen damals gefesselt, denn die nächste Arbeit behandelt (22) die zwischen den Calcium- und Kaliumsalzen der Oxal- und der Kohlensäure; es ist wohl die letzte breitere Experimentalarbeit, aber sie hat Horstmann nicht gehalten, was er sich von ihr versprach: Zwar setzten sich die festen Niederschläge rasch mit den angrenzenden Lösungen um, aber die Zustände erfuhren noch langsame dauernde Änderungen infolge von Strukturänderungen der Niederschläge, so daß keine quantitativ erfassbaren Gleichgewichte zustandekamen. Horstmann goß dabei CaCl_2 -Lösung mit solchen von K_2CO_3 und $\text{K}_2(\text{CO}_3)_2$ zusammen in solchem Verhältnis, daß stets ein Überschuß der Kaliumsalze unzersetzt blieb; es war den Knallgas-Versuchen, wie man sieht, recht analog; die Absicht allerdings war, zu zeigen, daß auch in Lösungen „feste Körper keine Massenwirkung ausüben können.“ „Die Anwesenheit .. kohlen-sauren Kalkes und zwar in der Form, in welcher derselbe bei der Umwandlung entsteht, scheint ... die Umwandlung .. wesentlich zu begünstigen“. „Es ist sehr auffallend, daß man diese Erscheinung .. nicht nur bei dem Wechsel des Aggregatzustandes ... , sondern auch bei den verschiedenartigsten chemischen Vorgängen wiederfindet. Die betr. Zustandsänderungen ... gehen nur dann vor sich, oder doch nur sicher und schnell, wenn eine minimale Menge der Stoffe bereits in dem neuen Zustande vorhanden ist. Sollte dem nicht ein allgemeineres Gesetz der Molekularmechanik zugrunde liegen? Und sollte darin nicht eine Erklärung zu suchen sein für die Entstehung complicirter Verbindungen im Organismus, oder vielleicht sogar für die Entstehung der Organismen selbst, die sich ja, soviel wir wissen, ganz analog nur dann entwickeln können, wenn Keime vorhanden sind, die von gleichartigen Gebilden herkommen!“ Am Schluß der Arbeit weist Horstmann auf die Bedeutung des Schüttelns für die Einstellung der Gleichgewichte, die ihm die Wichtigkeit der Diffusion nahelegten.

In der Tat hat die nächste theoretische Abhandlung (23) eine Deutung des Soret-Phänomens der thermischen Diffusion zum Gegenstand: Ist ein

Stoff, z. B. ein Salz, zweier Zustände fähig, deren Beteiligung an seiner Existenz von der Temperatur abhängt, so wird seine Bruttokonzentration in verschiedenen warmen Schichten verschieden, sobald die beiden Zustandsformen verschiedene Diffusionskonstante haben. „Die Concentrationen in zwei ungleich warmen Schichten der Lösung verhalten sich umgekehrt wie die auf gleiche Temperatur bezogenen mittleren Diffusionsconstanten in jenen Schichten.“ Bei Zerfall eines Salzes in Säure und Basis z. B. käme es sogar zwischen verschiedenen Schichten zu einer Störung der Neutralität, im acidimetrischen Sinn genommen. Der Gedankengang erinnert uns heute an die spätere Theorie der von Verschiedenheit der Beweglichkeiten stammenden Flüssigkeitspotentiale.

Die stationären Zustände, wie bereits Horstmann die Endlagen der Konzentrationen bei thermischer Diffusion nennt, sind bekanntlich deshalb recht wichtig, weil ihre Lage, wenn man sie theoretisch berechnen will, von dem für die Berechnung gewählten Kraftgesetz zwischen den Molekülen weitgehend abhängt. Horstmann scheint nicht zu meinen, daß seine Umwandlungs-Annahme für die Deutung der Thermodiffusion notwendig sei, sondern er sagt nur, daß diese Annahme die „Erscheinung zur notwendigen Folge haben müsse“. Ob er eine Thermodiffusion ohne die Annahme für möglich hält oder nicht, wird aus seiner Abhandlung nicht ganz deutlich, denn er weist nirgends darauf hin, daß an sich eine Wanderung der Teilchen mit größerer Masse nach tieferen Temperaturen eintreten muß, während die kleineren (hier das Wasser) mehr zu den höheren wandern. Interessant ist wieder seine Wahrnehmung, daß die „Gleichgewichtsbedingung“ du/dx („Concentrationsgefälle = 0“) bei Soret in ihrer Bedeutung nicht ganz klargestellt sei, von dessen Versuchen er ausgeht. Denn bei Zählung der Konzentration in relativen Gewichten hinge diese von der Temperatur nicht ab, wohl aber bei ihrer Zählung in Masse pro Volumeinheit.

Im Jahr 1881 faßte Horstmann seine letzte größere thermodynamische Arbeit (24) ab, im selben Jahr, wo er in das Kuntzsche Haus, Plöck 73 umzog, in dem er, wie auch künftig keine Laboratoriumsräume mehr gehabt hat.

Die genannte Arbeit knüpft an die Messungen von Isambert an, über die Verbindung von H_2S mit NH_3 , stellt daneben Horstmanns eigene über die von CO_2 mit NH_3 und von $AgCl$ mit NH_3 . Einerseits wird die funktionale Rolle von Überschüssen des einen und des anderen Gases in den beiden ersten Fällen rechnerisch verglichen und mit der Theorie in vorzüglicher Übereinstimmung befunden. Andererseits liegt der Schwerpunkt der Arbeit auf

der $Q = mAR \cdot \frac{T^2}{p} \cdot \frac{dp}{dT}$ geschriebenen Isochoren-Gleichung, woraus sich die Wärmetönungen der genannten Reaktionen in vortrefflicher Mittel-Übereinstimmung mit kalorimetrischen Messungen anderer Forscher ergeben. „Die merkwürdige Beziehung, welche die Wärmetheorie zwischen der Zersetzungswärme und der Dissociationsspannung fordert, zwischen Größen, die auf ganz verschiedenen Wegen mit ganz verschiedenen Mitteln unabhängig voneinander gemessen worden sind, wird an beiden Beispielen durch die Beobachtung bestätigt, soweit deren Genauigkeit reicht.“

Damals beschäftigte noch der bekannte Berthelotsche Satz, es seien nur exothermische chemische Vorgänge möglich, weite Kreise der Chemiker;

derselbe Satz, der heute in seinen berechtigten Teilen durch den Nernst'schen Wärmesatz abgelöst ist. Horstmann hat in einer kleinen Arbeit (25) eine ganze Reihe von Reaktionen dem Berthelotschen Satz gegenübergestellt und schließt: „daß der Verlauf einer Reaction der gleiche sein kann bei Ausschluß und in Gegenwart von Wasser, trotzdem die vorhandene Wärmemenge ausreicht, um das Vorzeichen der gesamten Reactionswärme umzukehren, und ferner, daß der Verlauf der Reaction in verschiedenen concentrirten Lösungen sich umkehren kann, obgleich das Vorzeichen der Reaktionswärme ungeändert bleibt. Meiner Ansicht nach kann man diesen Tatsachen gegenüber nicht mehr behaupten, daß der Verlauf der Reaction durch das positive Vorzeichen des Wärmewerthes bestimmt werde, ob man diesen Wärmewerth auf die wasserfreien oder auf die gelösten „Stoffe“ bezogen denkt.“

Hatte Horstmann schon bisher mehr und mehr literarische Tätigkeit gehabt, so begann jetzt für ihn die Zeit der Schreibmaschine, die über 40 Jahre in seinem Dienst stehen sollte. Bereits früher hatte er von H. Kopp den Auftrag übernommen, die Dissociation für Fehlings Handwörterbuch der Chemie zu bearbeiten (21).

In die Jahre 1886—1888 fallen einige kleinere Arbeiten stöchiometrischen Inhalts. Die erste galt dem Molvolumen (26), meist von Flüssigkeiten, und knüpfte an H. Kopp's bekannte Arbeiten an, worin für die Siedepunkte unter gewöhnlichem Druck das Atomvolumen als additiv angesprochen worden war. Nun fand sich aber Ähnliches mehr und mehr auch bei anderen Drucken, und beides war vielfach recht ungenau. Horstmann verweist dabei auf die damals 5 Jahre alte Continuitäts-Theorie von van der Waals und erwartet, sofern sich diese Theorie bestätige, von ihr die Angabe sachgemäßer Vergleichs-Temperaturen. Er hebt hervor, was molekular gesprochen bei den Siedepunkten und Schmelzpunkten, was bei einfach gleichen Temperaturen analog oder verschieden sei und lehnt die Bevorzugung des Normalsiedepunkts als einzig ausgezeichnete Temperatur ab. Daß sie einigermaßen eine reduziert gleiche Temperatur darzustellen pflegt, wenn auch mit Ausnahmen, war damals noch nicht bekannt.

Die nächste kleine Arbeit (27) untersucht Molvolumen bei Normalsiedepunkten und bei 0° und vergleicht da den Einfluß von doppelten und Ring-Bindungen, welche letztere im Vergleich zu ersteren das Molvolumen verkleinern. Damit ist er am Benzol-Problem angelangt, dem die dritte Arbeit (28) gilt, und wo er von der Übereinstimmung von Kekulé's Formel mit seinen Molvolumen-Vergleichen ausgeht. Bei der Aufnahme nämlich von H_2 in Benzol oder seine Derivate unter Erhaltung des Rings wuchs das Molvolumen stets um ebensoviel wie bei H_2 -Aufnahme in eine Verbindung der Äthylen-Reihe. Durch Vergleichung der Verbrennungswärmen in den Reihen der Kohlenwasserstoffe findet er, daß „das Benzol seinen physikalischen Eigenschaften nach in der Mitte stehe zwischen den gesättigten und den ungesättigten Verbindungen der Fettreihe“, und ebenso verhält es sich mit seiner Bildungswärme und demgemäß auch seiner Stabilität.

Diese Arbeiten sind offenbar im Zusammenhang mit der Abfassung eines Abschnitts (30) im Ausführl. Lehrb. d. Chemie von Graham-Otto, über Raumerfüllung und chemische Zusammensetzung kondensierter Stoffe entstanden. Vieweg hatte zuerst bei H. Kopp angefragt, und dann 1880 bei Horstmann, ob er die Arbeit übernehmen wolle. Der mithin von Horstmann

als besonders ehrenvoll betrachtete Auftrag hat ihn $3\frac{1}{2}$ Jahre beschäftigt, bis der Verlag ungeduldig wurde. Weihnachten 1884 erschien dann der Band mit den 55 Bogen, wovon jeder mit 100 M. bezahlt wurde. Und wie das so geht, war er allzubald veraltet und unvollständig. Als jedoch nach 15 Jahren vom Verlag eine Neuauflage gewünscht ward, da fiel Horstmann das bloße Lesen schon so schwer, daß er ablehnen mußte.

Noch einmal, im Jahr 1890, veranlaßte ihn „van't Hoff's hochinteressante Abhandlung über „feste Lösungen“ „zu der Rolle der festen Körper bei Gleichgewichten ein letztes Mal das Wort zu ergreifen (29). Indem er van't Hoff beistimmt, auch in der Vermutung, daß die gegenseitige Löslichkeit im festen Zustand meist wohl sehr klein sein werde, sieht er in dem letzteren Umstand die Begründung dafür, daß der Schluß auf die Einflußlosigkeit der Menge der festen Phasen sich in den bisherigen Fällen praktisch bewährte.

Und wieder ist es van't Hoff, der ihm 1892 zum letzten Mal die Feder zu einer wissenschaftlichen Abhandlung in die Hand drückt (31), als er über die Theorie der Lösungen schreibt. Horstmann bekämpft da entschieden die „vielen unberechtigten und mißverständlichen Angriffe“ gegen van't Hoff. „Im Laufe der Zeit ist sehr, sehr viel über die Natur der Lösungen geschrieben und gestritten worden. Der Streit drehte sich meistens um die Frage, ob der Vorgang der Auflösung ein chemischer oder ein physikalischer sei. Der Sinn dieser Schlagwörter blieb jedoch, wie dies zu gehen pflegt, ziemlich dunkel.“ Er definiert eine Lösung als eine flüssige molekulare Mischung und bringt dann ein in gewohnter Weise in die Tiefe gehendes Referat über van't Hoff's Theorie, mit sorgfältiger Verteidigung der darin von anderen angegriffenen Punkte. In der Arbeit begegnet man zum erstenmal den späteren Namen der Thermodynamik und Physikalischen Chemie in weiterem Maß, van't Hoff, Arrhenius, Planck, Nernst. Persönlich bekannt ist ihm auch der letztgenannte gewesen, der ja im Jahr 1889 Assistent bei Brühl in Heidelberg war. Und als eines Tages Horstmann mit dem Botaniker Askenasy, dem man den bekannten Versuch mit dem Gipsverschluß oben am Barometerrohr verdankt, zusammensaß, mit Nernst und mit Lossen, da fragte dieser: „Sagen Sie, Horstmann, können Sie mir nicht das Quecksilber wiedergeben, das ich Ihnen seinerzeit zu Ihren Versuchen gab?“ „Ach, ist das“, rief Nernst neugierig „das historische Quecksilber aus dem Jahr 71?“ „Aber gewiß“ stimmte Horstmann zu; denn es war in der Tat dasselbe, das bei der historisch gewordenen Arbeit über die Dissoziation der Gase schon gedient hatte und jetzt, soweit es nicht in den Bodenritzen der Bienenstraße noch heute schlummert, in die Hände seines Besitzers übergehen sollte.

In diesen späteren Jahren hat Horstmann noch immer die Referate für die Deutsche Chemische Gesellschaft besorgt. Aber von 1895 an mußte er auch dies aufgeben.

Hatte ihn die Fakultät zum ordentlichen Honorarprofessor erwählt und die Regierung ihm den Titel eines Geheimen Hofrates verliehen, so wurden ihm jetzt auch andere Ehrungen zuteil: Die Deutsche Bunsen-Gesellschaft, die im nächsten Mai wieder in Heidelberg's Mauern tagen wird, hat ihn bei ihrem letzten Hiersein 1912 zu ihrem Ehrenmitglied ernannt, und die Technische Hochschule Karlsruhe promovierte ihn zum Ehrendoktor.

Noch viele Jahre sah man den Alten mit dem dunklen Schlapphut frischen Schrittes Heidelberg's vertraute Wege wandern. Gern ließ er sich von Be-

suchen über neue Fortschritte in der Naturwissenschaft berichten, beklagte dann wohl, wie verwickelt jetzt die wissenschaftliche Arbeit geworden sei, theoretisch wie experimentell; und er verglich damit bescheiden, wie einfach sie dereinst gewesen.

Horstmanns schweres Schicksal, das er, vornehm und gütig, in Stille ertrug, milderte das Geschick, indem es ihm vergönnte, daß er noch die Anerkennung seiner Leistungen, die Durchsetzung seiner Gedanken in der Wissenschaft und ihre Übertragung in die gewaltigen Taten der Industrie erlebte. Treue Freunde waren ihm beschieden und ein sehr glückliches Familienleben. Im Kreis seiner Lieben, bei den Tönen der ihm zeitlebens teuren klassischen Musik, ist er sanft entschlafen, einen Tag bevor ihm der achte Enkel geschenkt werden sollte.

Anders fiel unserem Horstmann das Los als seinem großen Zeitgenossen, dem unvergeßlichen Molekularphysiker Boltzmann. Beiden schenkte das Schicksal die leidenschaftliche Liebe zur Musik und zur wissenschaftlichen Wahrheit. Beide lockten dieselben Fragen, ob sie auch zu ihrer Lösung verschiedene Wege gingen. Beiden raubte das Geschick das Licht des Auges. Horstmann langsam von Kindheit auf. Boltzmann rascher, in höheren Jahren, nach herben Enttäuschungen und widrigen Kämpfen, die ihn das Sinnlose hart empfinden ließen:

Wer hat dem Geist den Unfug eingegeben, den Erdenkloß mit seinem Stoff zu tränken,
In diese Leiber seinen Strahl zu senken, sie zu entfrieden mit gewußtem Leben?
Was Eitelkeit, daß reicher er zu glänzen geschäftig war in hunderttausend Spiegeln,
Gedachte er sich freier zu entsiegeln in unseres Denkens lichtgeschürzten Tänzeln?
Er schmückte nur sich selbst mit seinen Gaben, die wie zum Hohne er ob uns verhängte,
Die Armut noch beraubend trügend schenkte; nie wird es uns, was jene Kleinsten haben:
Auf Sonnenstrahlen schwerelos sich wiegen, die florgewobnen blauen Schwingen regen,
Die Liebesfühler ohne Schmerz bewegen, die tiefe Eintagslust der Eintagsfliegen!
Was gab er uns? Todahnendes Verlangen! Im Wissen jedes Leiden zwiefach fühlen,
Zerquältes Ringen nach versagten Zielen und nach des Abgrunds dunklen Hängen bangen.

Das wurde Boltzmanns Schicksal, des zart empfindenden Menschen, der Beethoven über alles liebte. Doch Horstmanns Seele lebte in den Klängen des großen Thomas-Kantors Bach und wohl mochte er von sich sagen:

„Ich weiß, Dämonen wird man schwerlich los,
Das geistig strenge Band ist nicht zu trennen,
Doch Deine Macht, o Sorge, schleichend groß,
Ich werde sie nicht anerkennen“.

Denn von Horstmanns Stirne, von der Stirn dieses glücklichen Geistes, von dem wir damit Abschied nehmen wollen, strahlte das willensstarke Wissen:

„Die Nacht scheint tiefer tief hereinzudringen,
Allein im Innern leuchtet helles Licht!“

M. Trautz.