

IV. *Thermochemische Untersuchungen;* *von Prof. Carl von Than.*

(Vorgetragen in der Sitzung der ungar. Acad. d. Wiss. vom 14. Febr. 1881.)

Im Jahre 1877 habe ich der ungarischen Academie der Wissenschaften die Resultate meiner ersten Versuche vorgelegt¹⁾, deren Zweck es war, mit Benutzung der vorzüglichen calorimetrischen Methode von Bunsen die Verbrennungswärme der Gase bei constantem Volumen genau zu messen. Seither gewonnene Erfahrungen haben mich überzeugt, dass die damals befolgten Verfahren Fehlerquellen enthalten, welche beseitigt werden müssen, wenn man den höchsten Grad der Genauigkeit zu erlangen wünscht.

Bei diesen ersten Messungen suchte ich den Einfluss der Unreinlichkeiten des Schnees dadurch auszugleichen, dass ich mittelst eines Manometers unmittelbar einen Druck auf das Eis des Calorimeters einwirken liess. Auf diese Art waren die Wandungen des Calorimeters einem von Zeit zu Zeit veränderlichen Drucke ausgesetzt, dem die Elasticität des Glases so träge folgte, dass das Volumen desselben zwar unbedeutenden, aber fortwährenden Schwankungen unterworfen war. Ausserdem war es mit Schwierigkeiten verbunden, den Stand des Quecksilberfadens, namentlich aber die Temperatur derselben behufs der Correction mit der wünschenswerthen Schärfe zu bestimmen. Ebenso ungenügend war die Messung des Druckes der Gase mit Hülfe eines Fortin'schen Barometers. Hierzu gesellte sich noch, dass die verhältnissmässig kleinen Dimensionen des Calorimeters nicht gestatteten, grössere Mengen der brennbaren Gase anzuwenden. Aus diesem Grunde können die erwähnten Versuche keine grosse Genauigkeit beanspruchen und müssen bloß als eine erste Annäherung betrachtet werden.

Für die Bestimmung der Fundamentalwerthe der Thermochemie ist es von grosser Wichtigkeit, die Begründung solcher Methoden, welche die Messung der chemischen Energie

1) v. Than, Chem. Ber. 10. p. 947. 1877. Beibl. 2. p. 25. 1878.

der gasförmigen Körper mit möglichst grosser Genauigkeit gestatten. Der Zweck der gegenwärtigen Arbeit war hauptsächlich die Verbesserung der Methode mit möglichster Vermeidung der oben erwähnten Fehlerquellen. Zugleich habe ich viel Sorgfalt auf eine genaue Bestimmung der chemischen Energie des Knallgases verwendet. Dies schien mir um so wünschenswerther, da die bisherigen Angaben nicht unbedeutend voneinander abweichen, welcher Umstand wohl hauptsächlich der Unvollkommenheit der befolgten Methoden zuzuschreiben ist.

Im Princip unterscheiden sich meine gegenwärtigen Versuche von den früheren nicht. In einem geschlossenen Gefässe wurde eine genau gemessene Menge Knallgas innerhalb des Bunsen'schen Eiscalorimeters verbrannt. Die erzeugte Wärme wurde aus dem Gewichte des Quecksilbers bestimmt, welches aus einem vorgelegten Gefässe in das Calorimeter eingesogen worden ist. Ein grosses Eiscalorimeter wurde in einem anderen Calorimeter von noch viel grösseren Dimensionen, welches ich seinem Zwecke nach „Thermostat“ nennen will, hineingestellt. Durch Veränderung der Höhe der Quecksilbersäule des Thermostaten konnte man den Schmelzpunkt des darin enthaltenen Eises in beliebiger Weise erhöhen oder erniedrigen. Auf diese Art gelang es, jeden Einfluss des verunreinigten Schnees vom Calorimeter vollkommen fern zu halten, ohne dass man auf die Wände des Calorimeters auch nur den geringsten Druck ausgeübt hatte, welche die Sicherheit der früheren Messungen beeinträchtigte.

Beschreibung der Apparate. Das Bunsen'sche Eiscalorimeter *a* (Taf. I Fig. 1), dessen gesammte Höhe etwa 50 cm betrug, und deren innere Eprouvette beiläufig 220 cm fasste, war am oberen Ende in einen mit Kautschuk gefütterten Messingring gefasst. Der Ring hatte drei vorspringende Arme aus starkem Messingblech, mittelst deren das calorimeter in unveränderlicher Lage senkrecht in den mit zwei-procentiger Salzlösung gefüllten inneren Gefäss des Thermostaten aufgehängt war. Sowohl der Thermostat als auch das Calorimeter waren mit einem Deckel aus Guttapercha

bedeckt, damit das Hineinfallen von Schnee und die Wärmestrahlung verhindert werde. Das aufsteigende, Quecksilber enthaltende Rohr des Calorimeters war über den Deckel des Thermostaten horizontal aus dem Eisschranke hinausgeführt. Dieses Rohr war ausserhalb des Schrankes mit einem kleinen Glashahne versehen, nach welchem das Rohr, rechtwinklig umbogen, in der von den Herren Schuller und Wartha beschriebenen Spitze¹⁾ endigte. Diese Spitze tauchte hier in ein kleines, Quecksilber enthaltendes und gewogenes Gefäss *c*, welches zur Vermeidung der capillaren Depression einen Durchmesser von 4 cm hatte. Bei Anwendung von grossen Calorimetern fand ich es für unerlässlich, dass beim Auswechseln dieser Gefässchen der kleine Hahn geschlossen wird, und dass das Niveau des Quecksilbers immer in derselben Höhe erhalten wird. Zu diesem Behufe war an die Glasröhre ein senkrechter Glasfaden γ mit feiner Spitze angeschmolzen. Bei jeder Einstellung musste diese Spitze die Oberfläche des Quecksilbers gerade berühren. Zur Erleichterung der Einstellung war das Quecksilbergefäss auf ein Tischchen gestellt, welches mittelst einer Zahnstange vertical bewegt werden konnte. Ohne die erwähnte Vorsichtsmaassregel kann durch die Druckdifferenzen während des Abhebens der Gefässchen eine derartige Volumenänderung im Calorimeter eintreten, welche eine ganz genaue Messung vollständig vereitelt. Das Quecksilbergefässchen sowohl wie das Tischchen waren mit einem kleinen Glasgehäuse überdeckt, unter welchem ein Thermometer aufgestellt war. Zufolge der Aenderungen der äusseren Temperatur ist die Menge des in der Rohrspitze enthaltenen Quecksilbers etwas verschieden. Bei genauen Messungen muss man daher hier eine kleine Correction ausführen.

Der Thermostat *b* ist, wie schon oben erwähnt, nichts anderes als ein Calorimeter von sehr grossen Dimensionen. Derselbe besteht aus zwei ineinander geschliffenen Theilen, welche von den Herren Greiner und Friedrichs in vorzüglicher Ausstattung hergestellt waren. Zwischen dem

1) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 361. 1877.

Schliffe der beiden Theile bei *d* war eine sehr dünne Schicht von Guttapercha (sogen. Gichtpapier) angebracht, welches bei vorsichtigem Erwärmen schmolz, wodurch ein sehr vollkommener luftdichter Schluss erzielt wurde. Sonst war derselbe in derselben Weise wie das Calorimeter mit im Vacuum ausgekochten Quecksilber und Wasser angefüllt. In das innere Gefäss des so vorbereiteten und in einem entsprechenden Gestell befestigten Thermostaten gab man eine passende Menge concentrirter Kochsalzlösung und erzeugte in dem aufsteigenden dünnen Rohr des Thermostaten mittelst der Wasserluftpumpe ein Vacuum. Während dieser Operation wurde im inneren Gefässe des Thermostaten eine mit einer Kältemischung gefüllte Eprouvette fortwährend auf und nieder bewegt und von Zeit zu Zeit die Kältemischung erneuert, wodurch das Wasser des äusseren Gefässes gefror. Das Vacuum begünstigt ausserordentlich das Gefrieren, welches sich in dieser Weise schon im Verlaufe von etwa 20 bis 30 Minuten eingestellt hat, obwohl der Thermostat beiläufig 2.5 l Wasser enthielt. Ausserdem erfolgt das Gefrieren im Vacuum nicht so plötzlich wie sonst, sondern so allmählich, dass man die Zersprengung des Gefässes gar nicht zu befürchten hat. Das aufsteigende, Quecksilber enthaltende Glasrohr des Thermostaten stand an dem Ende, welches aus dem Eisschranke hervorragte, mit Hülfe einer in Leinwand eingenähten Kautschukröhre mit einem kleinen Glasgefässe *f* in Verbindung. In diesem Glasgefässe endigte die Quecksilbersäule des Thermostaten. Das Glasgefäss war längs einer verticalen Millimeterscala verschiebbar, und konnte die Quecksilberkuppe mit Hülfe einer verstellbaren Nadel in bestimmte Höhen genau eingestellt werden. Auf diese Art war es sehr leicht, im Innern des Thermostaten immer denselben constanten Druck zu erhalten.

Der Eisschrank *e* bestand aus einem Kasten mit doppelten Wandungen aus weichem Holze. Der Hohlraum zwischen den Wänden war mit schlecht leitenden Hobelspanen ausgefüllt, während die ganze innere Oberfläche mit verlöthetem Zinkblech wasserdicht verkleidet war. Oben und seitlich unten war der Kasten mit dicht schliessenden

Thüren versehen, während durch seitliche Spalten, welche ebenfalls dicht verschlossen waren, die Röhren des Calorimeters und des Thermostaten hinausgeführt wurden. In diesem Schranke waren der Thermostat sammt dem Calorimeter in einem Gestelle aus hartem Holze unbeweglich aufgestellt. Das Wasser des schmelzenden Schnees wurde durch einen am Boden des Schrankes befindlichen Wasserverschluss *i* in ein darunter gestelltes Gefäss *h* abgeleitet. In dem Eisschranke wurde täglich gewöhnlicher unreiner Schnee in der Frühe nachgefüllt. Hat man hierbei dafür Sorge getragen, dass sich in dem Schnee keine Höhlen bilden, so schützt ein derartiger Eisschrank die Apparate vor dem Einflusse der umgebenden Temperatur in ganz vorzüglicher Weise.

Die Bunsen'sche Methode in ihrer ursprünglichen Form hat den Nachtheil, dass dieselbe eine grosse Menge chemisch reinen Schnees bedarf, und dass man mit derselben nur während einer sehr beschränkten Jahreszeit, nämlich während einiger Wintermonate, arbeiten kann. Der Uebelstand wegen der Beschaffung des vollkommen reinen Schnees lässt sich, wie die Herren Schuller und Wartha gezeigt haben, durch das einfache Mittel beseitigen, wenn man das Calorimeter in ein grosses, mit Wasser gefülltes Gefäss hineinstellt, an dessen Wandungen man eine Eisschicht erzeugt hat. Dieses Verfahren ist schon seiner Einfachheit wegen sehr werthvoll und wird in den meisten Fällen auch dem Zwecke entsprechen. Bei der Construction des oben beschriebenen Thermostaten war mein Zweck, nicht nur die Anwendung des reinen Schnees überflüssig zu machen, sondern ich beabsichtigte hauptsächlich, den Werth der Correctionen möglichst zu vermindern. Dies erstrebte ich namentlich deshalb, damit man bei der neuen Einrichtung auch geringere Wärmetönungen, die innerhalb einer Gasmasse stattfinden, noch mit Genauigkeit messen kann. Von wissenschaftlichem Standpunkte aus fand ich die Begründung eines solchen Verfahrens wichtig genug, um einige Mühe auf die Verwirklichung desselben zu verwenden. Eine derartige Verminderung der Correction zeigte sich um so nothwendiger, da man bei dem Studium der Wärmetönungen der Gase gezwungen

ist. Calorimeter von grossen, namentlich hohen Dimensionen anzuwenden. Bei solchen ist die Quecksilbersäule nothwendigerweise hoch, und unter dem Drucke derselben würde das Eis des Calorimeters fortwährend in solchem Grade schmelzen, dass der Correctionswerth desselben jedenfalls sehr gross, eventuell so gross wäre, dass er den ganzen zu beobachtenden Werth überschritte, namentlich wenn es sich um so geringe Wärmemengen handelte, welche z. B. bei der Messung der inneren Arbeit der Gase der Fall wäre.

Um zu zeigen, wie weit der Thermostat dem Zwecke entspricht, sei es mir erlaubt, aus meinem Beobachtungsjournal vom Jahre 1878 einige auf das Studium des Thermostaten bezügliche Angaben aus dem Monat April hier beizufügen.

<i>V</i>	<i>D</i>	<i>T</i>	<i>P</i>	<i>B</i>	<i>P + B</i>	<i>H</i>	<i>z</i>	<i>H : z</i>
1	14	15,4	596,1	757,0	1353,1	+2,34	123'	+0,0190
2	„	15,0	„	„	1353,1	+1,33	67'	+0,0198
3	15	15,0	„	758,6	1354,7	+1,21	60'	+0,0201
4	„	15,0	„	758,2	1354,3	+2,89	141'	+0,0205
5	„	14,6	591,1	757,1	1348,2	-2,32	144'	-0,0161
6	„	14,6	„	756,4	1347,5	-1,38	95'	-0,0145
7	16	15,0	593,7	753,7	1347,4	-0,15	215'	-0,0007
8	„	15,4	„	752,3	1346,0	-0,78	169'	-0,0046
9	17	15,6	„	753,7	1347,4	-0,99	343'	-0,0029
10	„	15,6	„	753,5	1347,5	-0,77	250'	-0,0031

In dieser Tabelle bedeutet *V* die fortlaufende Zahl der Versuche, *D* das Datum, *T* die Temperatur des Beobachtungszimmers, *P* die Höhe der Quecksilbersäule in Millimetern, welche auf dem Eise des Thermostaten lastete, *B* den Barometerstand in Millimetern, *P + B* den gesammten auf den Inhalte des Thermostaten lastenden Druck, *H* die Gesammtmenge des Quecksilbers in Milligrammen, welche während *z* Minuten im Calorimeter eingesogen oder hinausgedrückt worden ist. Endlich bedeutet *H : z* den Gang des Calorimeters, d. h. jene Quecksilbermenge in Milligrammen, welche während einer Minute aus dem Calorimeter ausgetreten oder in dasselbe eingetreten ist. Das + Zeichen bezieht sich auf das Gefrieren, während das - Zeichen das Schmelzen andeutet.

Auf das Abwägen der kleinen Quecksilbermengen wurde besondere Sorgfalt verwendet. Die Wägung wurde durch

Beobachtung der Schwingungen an einer vorzüglichen Wage von Rüprecht ausgeführt. Im Interesse der Genauigkeit wurden auf der zweiten Schale der Wage kleine, den ersten ganz gleich gestaltete und mit nahezu denselben Quecksilbermengen gefüllte Gefässchen als Tara verwendet.

Aus den Zahlen der letzten Columnne ersieht man, dass der Gang der Calorimeters beinahe vollkommen constant bleibt, so lange der auf den Inhalt des Thermostaten lastende Druck derselbe ist. Durch die Erhöhung dieser Quecksilbersäule erniedrigen wir den Schmelzpunkt des Eises im Thermostaten, das etwa schon vorhandene Gefrieren im Calorimeter wird daher zufolge dessen vermehrt; durch Verminderung der Quecksilbersäule findet dementsprechend eine Abnahme des Gefrierens statt. Befindet sich dagegen das Calorimeter schon von vornherein im Schmelzen, so bewirkt eine Erniedrigung des Druckes eine Abnahme des Schmelzens. Auf diese Art gelingt es leicht, durch einige mal wiederholte Einstellungen den Punkt zu treffen, bei welcher weder ein Schmelzen noch ein Gefrieren stattfindet. Diesen Punkt will ich den „neutralen Punkt“ nennen. Man sieht aus der obigen Tabelle, dass am 14. April, als die Quecksilbersäule des Thermostaten $P=596,1$ mm betrug, das durch Gefrieren aus dem Calorimeter hinausgedrängte Quecksilber per Minute 0,02 mg war. Dieser Werth blieb auch noch am anderen Tage constant. Als dagegen bei der fünften Beobachtung der Druck nur um 5 mm vermindert worden ist, änderte sich das Gefrieren des Calorimeters in Schmelzen um. Da das Schmelzen verhältnissmässig gross, nämlich $-0,0161$ per Minute war, so hob man am 16. den Druck um 2,6 mm. Hierauf verminderte sich das Schmelzen so weit, dass es für die Minute nur Tausendtel Bruchtheile des Milligramms betrug. Dieser Werth blieb in den nächsten Tagen constant und dem absoluten Werthe nach so gering, welcher innerhalb der gewöhnlichen Wägungsfehler lag.

Die obige Tabelle zeigt zugleich, dass der Gang des Calorimeters den Schwankungen des Barometers nicht unterworfen ist und bloss von der Höhe der Quecksilbersäule des Thermostaten abhängt. Die Schwankungen des Barometers

wirken nämlich auf das Calorimeter und auf den Thermostat ganz gleichmässig, sie beeinflussen daher das Resultat nicht. Ebenso sind kleinere Schwankungen der Zimmertemperatur auf den Gang des Calorimeters ohne Einfluss. Die Beständigkeit, die das Calorimeter bei dieser Einrichtung zeigt, ist überraschend und beweist deutlich, dass der Thermostat dem oben gedachten Zwecke vollkommen entspricht.

Seine Function ändert sich auch dann nicht, wenn man zur Füllung des Eisschranks sichtlich unreinen, mehrere Wochen an der Erde gelegenen Schnee verwendet, ja sogar auch dann nicht, wenn man den Schnee absichtlich mit so viel Kochsalzlösung befeuchtet, dass das aus dem Eisschranke abfliessende Wasser eine starke Trübung mit Silbernitrat hervorbringt. Der Gebrauch des Thermostaten macht uns daher nicht nur von dem reinen Schnee, sondern auch von der Jahreszeit vollkommen unabhängig, wenn man in einer Eisgrube über einen gehörigen Vorrath an zerkleinertem Eis, oder noch besser im Winter gesammelten Schnee verfügt. Bezüglich der Präcision kann man mit geringer Mühe einen beliebigen Grad erreichen. Bei richtiger Einstellung des Thermostaten und bei sorgfältiger Füllung des Eisschranks ist die Erhaltung des neutralen Punktes so vollkommen, dass man bei gewöhnlichen Versuchen die Correction des Ganges des Calorimeters vernachlässigen kann. Es genügt vollständig, in ein paar Tagen einmal diesen Gang zu controliren. Nur wenn man den höchsten Grad der Genauigkeit zu erreichen wünscht, ist es nothwendig, die Correction jedesmal vor und nach dem Versuche zu bestimmen. Die Höhe der Quecksilbersäule, welche dem neutralen Punkte entspricht, ändert sich jedoch mit der Zeit. So fand ich bei denselben Apparaten im Jahre 1879, also ein Jahr später, dass zur Erreichung des neutralen Punktes eine nahezu um 400 mm höhere Quecksilbersäule erforderlich war, als im Jahre 1878. Was diese bedeutende Aenderung verursacht, kann ich zur Zeit mit Sicherheit nicht angeben, ich halte es aber für wahrscheinlich, dass dies grösstentheils daher rührt, weil nach längerer Zeit die Substanz des Glases im Calorimeter und im Thermostaten in ungleichem Maasse sich im

Wasser löst, daher auch der Schmelzpunkt des Eises in den beiden Gefässen in verschiedener Weise verändert wird. Uebrigens ist es auch möglich, dass andere Einflüsse mitwirken, namentlich bei den manchmal auch in kürzeren Zeiträumen wahrnehmbaren, dann aber sehr unbedeutenden Schwankungen. Ich glaube nach dem oben Angeführten, dass der Thermostat namentlich bei feineren Untersuchungen als eine werthvolle Verbesserung der calorimetrischen Methode angesehen werden kann.

Zur Verbrennung des Knallgases diente ein 1,2 m langes Glasrohr *r* (Taf. I Fig. 2) von 10 mm Durchmesser mit 1,5 mm Wandstärke. Das Rohr war vierfach umgebogen, sodass die gesammte Höhe etwa 30 cm ausmachte. Ich möchte dasselbe kurz als Wärmerevolver bezeichnen. Dies hatte, wie man aus der Fig. 2 ersieht, beinahe die ganze innere Eprouvette des Calorimeters ausgefüllt, in welcher es unter eine zweiprocentige Kochsalzlösung getaucht war. Damit das Calorimeter in dem neutralen oder in einem gegebenen Gleichgewichtszustande verharre, ist es unerlässlich, dass die Salzlösung der Eprouvette mit dem oberen Ende des Eiscylinders im Calorimeter genau in demselben Niveau *n* stehe. Steht die Salzlösung bedeutend höher oder niedriger, so stellt sich in beiden Fällen im Calorimeter eine kleine Zunahme der Schmelzung, wahrscheinlich infolge der Wechselwirkung der darüber stehenden etwas wärmeren Luftschicht ein. Das eine Ende des Wärmerevolvers war über dem Niveau des Wassers mit einem capillaren Glashahne verschlossen. Am anderen Ende war ein grösserer Hahn *c* angebracht, dessen Hülse, wie aus der Figur zu sehen, nach unten geschlossen und nach oben verlängert war, sodass das Wasser mit dem Schliffe nirgends in Berührung kommen konnte. Der Schlüssel des Hahnes war so lang, dass derselbe von aussen bei *k* mit Leichtigkeit umgedreht werden konnte.

Das Volumen des Wärmerevolvers zwischen den beiden Hähnen betrug 83,751 ccm. Die Ableitungsröhre des Wärmerevolvers *l* ging über dem Deckel des Calorimeters horizontal aus dem Eisschranke hinaus und führte zu einem auf-

geschliffenen Glaskölbchen *m* (Taf. I Fig. 1), welches Phosphorpentoxyd enthielt. Dasselbe wurde von Zeit zu Zeit gewogen, damit man die Menge des Wassers erfahren könne, welches durch das nachfolgende Auspumpen aus dem Wärmerevolver verdampft. Diese geringen Wassermengen wurden bei der Bestimmung des Volumens des verbrannten Knallgases berücksichtigt. Das von dem Kölbchen aufsteigende Gasleitungsrohr setzte sich in einem horizontalen Theil *n* fort, an welchem die folgenden vier Apparate angelöthet waren. 1. Ein grosses Manometer *o*, welches zur genauen Messung des Anfangsdruckes der zu verbrennenden Gase diente; 2. das Vacuumeudiometer *r*, welches zur Messung der nicht verbrannten Gase benutzt wurde; 3. eine Geissler'sche Quecksilberpumpe; und 4. der electrolytische Knallgasentwicklungsapparat *z*.

Das zur Bestimmung des Anfangsdruckes der Gase dienende Manometer *o* bestand aus einem grossen U-förmigen Rohr; dessen beide zu den Ablesungen bestimmten Schenkel einen inneren Durchmesser von 2 cm hatten, damit ein jeder Einfluss der Capillardepression beseitigt wurde. Nachdem das Ganze luftleer gepumpt worden war, hatte man das Manometer von *p* aus mit frisch ausgekochtem Quecksilber vorsichtig gefüllt. Nach wiederholtem Auspumpen wurden die letzten Spuren der Luft durch das Quecksilber bei *q* in das darüber vorhandene Vacuum hinausgedrückt und hierauf der Hahn *q* geschlossen. Sowohl zu Anfang, als auch nach Beendigung aller Versuche wurde das Manometer mit einem guten Geissler'schen Barometer verglichen und als tadellos befunden. Die Ablesungen geschahen immer mit einem ausgezeichneten Kathetometer von Perreaux, welches das Ablesen von 0,02 mm direct gestattete.

Das Vacuumeudiometer *r* ist ein zu sehr genauen gasometrischen Analysen bestimmter Apparat, welcher hier zur Messung der nicht verbrannten Gase gedient hat. Derselbe wurde von dem dahin geschiedenen Dr. Geissler nach meinen Angaben in vorzüglicher Weise hergestellt. Er besteht aus zwei parallelen Röhren von 3 cm Durchmesser, die miteinander oben und unten durch geeignete

Hähne in abschliessbaren Verbindungen stehen. Beide Röhren sind in Millimeter eingetheilt und genau calibrirt. Das untere Verbindungsrohr hat einen Fortsatz, welcher in das Quecksilber des Kolbens *s* untertaucht. Durch die seitliche Röhre *t* kann der Kolben mittelst einer Wasserstrahlpumpe luftleer gepumpt werden, wodurch die Messung der Gase im verdünnten Zustande und daher sehr genau ermöglicht ist. Die beiden Hähne *u u*₁ haben eine rechtwinkelige Bohrung, während die Hähne *v v*₁ ausser der gewöhnlichen, auch eine Bohrung in der Richtung der Axe besitzen, sodass die Communication in allen Richtungen möglich ist. Das Vacuum-eudiometer stand auf der rechten Seite mit dem Ableitungsrohr der Geissler'schen Pumpe *x* in Verbindung. Das linke Rohr des Eudiometers war während der Versuche vollkommen luftleer, während das rechte Rohr die zu messenden Gase enthielt. Man bestimmte hier die Temperatur, das Volumen und aus dem Unterschiede der Quecksilbersäulen die Spannung der Gase.

Die Geissler'sche Pumpe war durch das Rohr *y*, welches Phosphorpentoxyd enthielt, mit dem gemeinsamen Leitungsrohr *n* verbunden. Man konnte die Pumpe je nach der Stellung der Hähne einzeln oder zu gleicher Zeit mit dem Wärmerevolver, dem Vacuumeudiometer oder mit dem Knallgasapparat in Verbindung setzen. Aus dem Wärmerevolver konnte man auf diese Art die nach der Verbrennung zurückgebliebenen Gase mittelst der Geissler'schen Pumpe ohne den geringsten Verlust in das Vacuumeudiometer hinüberpumpen.

Der Bunsen'sche Knallgasapparat *z* enthielt eine zehnprocentige, reine, verdünnte Schwefelsäure. Das Gas wurde zuerst durch die concentrirte Schwefelsäure enthaltenden Kugeln, dann in der Röhre *a* durch Phosphorpentoxyd getrocknet. Zur Zerstörung des Ozons war in dem Rohre *a* eine 2 cm lange Schicht von grobem Manganhyperoxyd angebracht, wodurch auch die kleinsten Spuren dieses Gases entfernt wurden.

Der ganze Apparat wurde dadurch etwas complicirt, dass ich bei der Construction desselben darauf Rücksicht

genommen hatte, dass mit Hülfe desselben die Verbrennungswärmen der verschiedensten Gase bei constantem Volumen bestimmt werden könnten. Zur Prüfung des Apparates und der verbesserten Methode diente die Bestimmung der Verbrennungswärme des Knallgases. Die Reihe der hierbei ausgeführten vier Operationen war die folgende.

1. Nachdem alle Apparate luftleer gepumpt und öfters mit Knallgas ausgespült worden waren, liess man in den Wärmerevolver so viel Knallgas einströmen, dass der Druck desselben sehr nahe eine Atmosphäre betrug.

2. Nachdem das Gas die Temperatur des Calorimeters angenommen hatte, wurde der Druck desselben gemessen. Da durch diese Beobachtung das Resultat am meisten beeinflusst wird, habe ich eine besondere Sorgfalt darauf verwendet. Die meisten zu diesem Zweck gebrauchten Verfahren habe ich für ungenügend, und hauptsächlich wegen der Mängel der Beleuchtung des Meniscus für unsicher befunden. Nach vielfachen Versuchen stellte sich folgendes Verfahren als das sicherste heraus. Auf den beiden Schenkeln des Manometers wurden innen geschwärzte Blechcylinder von 4 cm Höhe angebracht. Diese cylindrischen Schirme waren mittelst Bindfaden vom Kathetometer aus auf einen beliebigen Punkt des Manometers einzustellen. Das unmittelbare Auffallen des von den Fenstern eindringenden Lichtes war durch Milchglasplatten aufgehalten, welche gleich hinter dem Manometer aufgestellt waren. Wenn auf diese Art der untere Rand des geschwärzten Schirmes etwa 2 mm über die Quecksilberkuppe gestellt war, so erschien der dunkle Meniscus ausserordentlich scharf auf hellem Grunde. Die Hauptsache ist aber, dass auf diese Art der Meniscus mit absoluter Genauigkeit immer auf derselben Stelle erscheint, mag die von rückwärts kommende Beleuchtung sich in der verschiedensten Weise ändern. Eine derartige Sicherheit in der Einstellung kann man nach meinen Erfahrungen durch keine andere Methode, auch die Regnault'sche nicht ausgenommen, erreichen. Das Thermometer zur Beobachtung der Temperatur der Quecksilbersäule war in einem Glas-cylinder von gleichen Dimensionen mit der Manometerröhre

ganz nahe derselben aufgestellt. Der Cylinder war etwa 30 cm hoch mit Quecksilber gefüllt, in welcher die Kugel des Thermometers untertauchte. Auf diese Art war der Gang des Thermometers mit der der Temperatur des Manometers ganz gleichartig.

3. Nachdem der Hahn des Wärmerevolvers k geschlossen worden war, wurde der Gang des Calorimeters während 60 bis 100 Minuten beobachtet. Nun wurde durch einen electrischen Funken das Knallgas angezündet, das Ganze zur vollständigen Ausgleichung der Temperatur anderthalb Stunden stehen gelassen und dann neuerdings der Gang des Calorimeters beobachtet. In dieser Weise wurde aus der möglichst genau gewogenen Menge des eingesogenen Quecksilbers die durch die Verbrennung erzeugte Wärmemenge bestimmt.

4. Zuletzt wurde das in dem Wärmeeudiometer unverbrannt zurückgebliebene Knallgas aus diesem, nachdem zuerst die Röhrenleitung n sorgfältig luftleer gepumpt worden war, durch zehnmal wiederholtes Pumpen in das Vacuum-eudiometer hinübergebracht. Hier wurden das Volumen, der Druck und die Temperatur desselben wie unter 2. bestimmt.

Auf diese Weise wurden fünf Versuchsreihen ausgeführt.

Nach den neueren Messungen unterliegt es keinem Zweifel, dass die specifische Wärme des Wassers mit der Temperatur sich in viel grösserem Maasse ändert, als man es nach den früheren Messungen vermuthen konnte. Das Gesetz dieser Aenderung ist mit der erforderlichen Genauigkeit, ebenso wie die latente Schmelzwärme des Eises, zur Zeit nicht bekannt. Zur Umrechnung der Resultate wäre man genöthigt, diese unsicheren Werthe anzuwenden. Je nachdem man die Angaben von Regnault oder von Jamin und Amaury benutzt, stellt sich das Resultat bloß zufolge der Umrechnung bis zu 3,5 Proc. des ganzen Werthes verschieden heraus. Diese Abweichung aber übersteigt die Fehlergrenzen meiner Versuche um mehr als das Hundertfache. Aus diesem Grunde halte ich es für zweckmässiger, um Missverständnissen vorzubeugen, die mit dem Eiscalorimeter ge-

wonnenen genauen Resultate vorläufig nicht in den gewöhnlichen Wassercalorien, sondern in Eiscalorien auszudrücken. Unter einer Eiscalorie verstehe ich jene Wärmemenge, welche erforderlich ist, um die Gewichtseinheit des Eises bei 0° und einer Atmosphäre Druck in nullgradiges flüssiges Wasser zu verwandeln.

Mit genauer Berücksichtigung aller nöthigen Correctionen wurden die Ergebnisse der fünf Versuchsreihen in den folgenden zwei Tabellen zusammengestellt. In diesen bedeutet die erste Columne die fortlaufende Zahl der Versuche, z die Zeit in Minuten, während welcher der Gang des Calorimeters vor und nach der Verbrennung g und g_1 beobachtet wurde, während H die gesammte im Calorimeter eingesogene Menge des Quecksilbers angibt. In der zweiten Tabelle ist V_1 das Normalvolumen des Knallgases vor der Verbrennung, V_2 das Volumen des nicht verbrannten Knallgases, $V_1 - V_2$ daher das Normalvolumen des wirklich verbrannten Knallgases; P bedeutet den Anfangsdruck des trockenen Gases. Endlich ist L die Wärmemenge in Eiscalorien, welche durch die Verbrennung von einem Liter Knallgas bei 0° und 760 mm Druck erzeugt wird.

Tabelle I.

	z	g	g_1	H
I	77'	-0,01076 mg	-0,02634 mg	2571,293 mg ¹⁾
II	110'	+ ²⁾	+0,02682 "	2573,448 "
III	103'	+0,05007 "	+0,02048 "	2551,093 "
IV	107'	+0,05642 "	+0,05703 "	2548,565 "
V	81'	+0,09073 "	+0,04906 "	2544,175 "

Tabelle II.

	P	V_1	V_2	$V_1 - V_2$	L
	Millimeter	in Cubikcentimetern			Eiscalorien
I	759,973	83,7478	0,3643	83,3835	25,0411
II	760,384	83,7510	0,4733	83,2777	25,0587
III	755,002	83,0752	0,4170	82,6582	25,0273
IV	754,846	82,9946	0,4297	82,5649	25,0307
V	755,395	83,0346	0,5894	82,4452	25,0239

1) Bei diesem Versuche I war das Knallgas in vollkommen trockenem Zustande angewendet, bei den übrigen Versuchen war das Knallgas immer in feuchtem Zustande gemessen.

2) Bei diesem Versuche wurde g unmittelbar nach dem Auspumpen des bei dem vorhergehenden Versuche unverbrannt gebliebenen Gases

Das Mittel aus diesen fünf Beobachtungen ist 25,03634.

Wenn daher ein Liter Knallgas, im normalen Zustande gemessen, bei einem Druck von einer Atmosphäre und 0° bei constantem Volumen verbrennt und hierbei sich vollständig in flüssiges Wasser von 0° verwandelt, so entsteht eine Wärmemenge, welche 25,03634 g Eis zu schmelzen im Stande ist.

Es ergibt sich aus den obigen Daten, dass der wahrscheinliche Fehler der einzelnen Bestimmung $\pm 0,0096$, d. i. $\pm 0,04$ Proc. des ganzen Werthes beträgt. Der wahrscheinliche Fehler des Resultates ist $\pm 0,0043$ oder $\pm 0,02$ Proc. Man sieht aus dem angeführten, dass die befolgte Methode richtig und zugleich sehr scharf ist, namentlich wenn man bedenkt, mit wie kleinen Gasmengen die Versuche ausgeführt worden sind.

Will man aus diesem Resultate die Verbrennungswärme von einem Gramm Wasserstoff berechnen, so muss man berücksichtigen, dass die geographische Breite von Budapest $47^{\circ} 29' 36''$ beträgt, und dass die Höhe des chemischen Laboratoriums über dem Meeresniveau 112,5 m ist. Legt man den Rechnungen für Dichten der Gase die Angaben von Regnault für die Atomgewichte die Zahlen von Stas zu Grunde, so ergibt sich, dass in Budapest 16,746 655 l Knallgas gerade ein Gramm Wasserstoff enthalten. Hiernach ist die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Wasserstoffs bei constantem Volumen:

$$E_v = 16,746\,655 \times 25,036\,34 = 419,274 \text{ Eiscalorien.}$$

Diese Zahl kann man, so lange das Verhältniss zwischen der wahren und mittleren specifischen Wärme des Wassers mit hinlänglicher Genauigkeit nicht bestimmt ist, streng genommen nur mit dem Resultate der Versuche von den Herren Schuller und Wartha vergleichen, da dieses auch mit dem Eiscalorimeter gewonnen worden ist.¹⁾

beobachtet. Da das Calorimeter zufolge dessen noch ein starkes Gefrieren zeigte, konnte g nicht, sondern nur g_1 zur Berechnung von H verwendet werden.

1) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 378. 1877.

Vergleicht man die Resultate der beiden Beobachtungen miteinander, so muss man überlegen, dass bei meinen Versuchen die Verbrennung in einem geschlossenen Gefäss stattgefunden hat. Der Anfangsdruck war bei mir daher eine Atmosphäre, während der Enddruck gleich 0 war, da die Tension des gesättigten Wasserdampfes sowohl zu Anfang, als auch zu Ende dieselbe geblieben ist. Bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha dagegen fand die Verbrennung in einem offenen Gefässe bei einem Drucke von einer Atmosphäre statt. Diesem Drucke war die Verbrennung während ihres ganzen Verlaufes unterworfen. Da in dem Verbrennungsraume die Gase sich zu flüssigem Wasser verbunden haben, entstand an ihrer Stelle ein Vacuum, in welches die nachfliessenden Gasmengen zufolge des äusseren Druckes einströmten. Die thatsächlich gemessene Wärmemenge enthielt daher ausser der durch die chemischen Kräfte erzeugten Wärme auch jene Wärmemenge, welche durch die Arbeit der Spannkkräfte der eindringenden Gase hervor gebracht wurden, als dieselben in den Verbrennungsraum einströmten.

Da diese Verhältnisse oft übersehen worden sind, sei es mir gestattet, bei dieser Gelegenheit auf dieselben etwas näher einzugehen. Bei einem gegebenen Drucke lässt sich die Wärmemenge, welche bei dem Einströmen der Gase in das Vacuum hervorgebracht wird, in folgender Weise ermitteln. Denken wir uns ein cylindrisches, oben offenes Gefäss, welches in der Mitte durch eine dünne Platte luftdicht in zwei genau gleiche Theile getheilt ist. Wenn wir den unteren verschlossenen Theil des Gefässes luftleer gemacht haben, wollen wir die ganze verschliessende Platte plötzlich entfernen. Die im oberen Theil des Cylinders befindliche Luftmasse wird dann zufolge des äusseren Luftdruckes mit grosser Geschwindigkeit in die untere Hälfte gedrängt. Wenn die Masse der hinuntergetriebenen Luft m ihre unbekannte Geschwindigkeit, in dem Momente, in welchem sie den Boden des Cylinders eben erreicht, v ist, so wird die lebendige Kraft der Bewegung gleich $\frac{1}{2}mv^2$ sein. Diese lebendige Kraft ist das Aequivalent jener Arbeit, welche der Druck der Luft

verrichtet hat, als derselbe die Luftmasse m in Bewegung brachte. Bezeichnet man den Druck auf die Flächeneinheit mit P , den Querschnitt des Cylinders mit s , die Höhe desselben mit h , so ist die Grösse der verrichteten Arbeit Psh . Zufolge des Satzes der lebendigen Kräfte hat man dann:

$$\frac{m v^2}{2} = P s h,$$

wodurch die Endgeschwindigkeit der bewegten Luftmasse vollkommen bestimmt ist. Denken wir uns aber jetzt den Vorgang in der Weise wiederholt, dass die im oberen Theile des Cylinders befindliche Luft nicht durch die gänzliche Entfernung der Platte, sondern dadurch in den unteren Theil des Cylinders gelangt, dass wir in die trennende Platte eine unendlich kleine Oeffnung machen. Ist diese Oeffnung hinlänglich eng, so wird die obere Luftmasse als Ganzes nur mit verschwindend kleiner Geschwindigkeit in dem unteren Gefäss anlangen. In solcher Weise wird durch gegenseitiges Anprallen und Reibung der Lufttheilchen die gesammte, früher als lebendige Kraft der sichtbaren Bewegung erschienene Energie, in eine Wärmemenge Q umgesetzt, welche im Sinne des ersten Hauptsatzes der mechanischen Wärmetheorie:

$$Q = \frac{P s h}{A}$$

ist, wenn man mit A das mechanische Aequivalent der Wärmeinheit bezeichnet. sh ist nichts anderes als das Volumen V der unteren Hälfte des Cylinders. Wenn man die latente Schmelzwärme des Eises mit l bezeichnet, und wir die Wärmemenge Q in Eiscalorien ausdrücken wollen, erhalten wir:

$$Q = \frac{P V}{l A}.$$

Die Einströmung des Wasserstoffs und des Sauerstoffs bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha, hat diesen Bedingungen vollkommen entsprochen, da die Hähne der Zuströmungsröhren so eng eingestellt waren, dass die Gase, mit einer kaum wahrnehmbaren Flamme gebrannt

haben, daher mit verschwindend kleiner Geschwindigkeit in dem Brenner angelangt sind. Die so erzeugte Wärme kann also nach obiger Gleichung berechnet werden.

Bei meinen Versuchen condensirte sich der Wasserdampf ausserdem im Vacuum, also ohne Mitwirkung des äusseren Druckes. Bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha geschah dagegen die Condensation unter der Einwirkung eines äusseren Druckes von einer Atmosphäre. Zufolge dieser Einwirkung wird die durch die chemische Energie erzeugte Wärme neuerdings durch eine gewisse Wärmemenge vermehrt. Unter solchen Umständen wird ausser der inneren latenten Wärme des Wasserdampfes auch jene Arbeitsmenge in Wärme umgesetzt; welche durch den äusseren Druck der einströmenden Gase während der Condensation verrichtet worden ist. Diese Wärmemenge ist von Zeuner die äussere latente Wärme des Wasserdampfes genannt und mit $Ap u^1)$ bezeichnet worden. Wenn man die auf diese Art entstandene Wärme im vorliegenden Falle in Eiscalorien mit Q_1 , das Gewicht des gebildeten Wassers mit w bezeichnet, so haben wir:

$$Q_1 = \frac{w}{l} Ap u.$$

Da also bei den Versuchen der Herren Schuller und Wartha das Einströmen der Gase einerseits und die äussere latente Wärme des Wasserdampfes andererseits die bei meinen Versuchen gemessene Verbrennungswärme vermehrt haben, kann eine Vergleichung der beiden Resultate erst dann stattfinden, wenn man die beiden zuletzt besprochenen Wärmemengen Q und Q_1 von den direct beobachteten abzieht. So erhält man folgende Beziehung:

$$E_v = E_p - \left(\frac{PV}{lA} + \frac{w}{l} Ap u \right).$$

Hier bedeutet E_v die Verbrennungswärme der Gewichtseinheit des Wasserstoffs in Eiscalorien bei constantem Volumen. E_p dasselbe bei dem constanten Drucke einer Atmosphäre, welcher nach dem Mittelwerthe der Versuche der

1) Zeuner, Grundzüge der mech. Wärmetheorie. 2. Aufl. p. 271.

Herren Schuller und Wartha 427,326 Eiscalorien beträgt. $P = 10333$, $V = 0,016\,737\,67$, $A = 424$, $w = 8,98$, $Ap u = 31,071$ nach den Tafeln von Zeuner. Endlich bedeutet l die latente Schmelzwärme des Eises in 15 grädigen Wassercalorien. Der Werth von l selbst ist nach der Formel:

$$l = \frac{c q'}{k q} (e - w')$$

berechnet, worin q' das specifische Gewicht des Quecksilbers, e und w' die specifischen Volumina des Eises und des Wassers bei 0° bedeuten. Nach den Versuchen der Herren Schuller und Wartha ist $q = 0,015\,442$, $c = 1,01515$; und $k = 1,004\,545$. Ersteres ist die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100° , letzteres die wahre specifische Wärme bei 15° C. nach den Berechnungen des Hrn. Pfaundler, welche Zahlen vielleicht noch am nächsten dem wahren Werthe stehen. Substituirt man diese Werthe, so erhält man:

$E_v = 418,815$ Eiscalorien aus den Beobachtungen der Herren
Schuller und Wartha,

$E_v = 419,275$ Eiscalorien als das Mittel nach meinen Beobachtungen.

Der Unterschied $0,460$ entspricht einer Abweichung von $0,11$ Proc., um welches die von mir beobachtete Zahl grösser ist. Diese schöne Uebereinstimmung der nach so verschiedenen Verfahren gewonnenen Ergebnisse beweist, dass beide Resultate richtig sind. Dies ist um so erfreulicher, da die mit dem Wassercalorimeter von verschiedenen Forschern beobachteten Werthe ziemlich stark von einander abweichen. Zugleich sieht man, dass Hr. Berthelot im Irrthum ist, wenn er behauptet, dass bei der Verbrennung des Knallgases kein Unterschied zu machen ist, ob die Verbrennung bei constantem Volumen oder bei constantem Drucke stattfindet, da, wie er sich ausdrückt, das Product sich in beiden Fällen vollständig verflüssigt. Der Unterschied übersteigt 2 Proc. der gesammten Verbrennungswärme, welcher auch bei ersteren Annäherungen nicht vernachlässigt werden darf, wie dies Hr. Berthelot thut.

1) Berthelot, Compt. rend. 40. p. 1241.

Rechnet man umgekehrt aus meinem Resultat die Verbrennungswärme bei constantem Drucke aus, so erhält man:

$E_p = 427,789$ Eiscal. oder 34163,2 mittlere Wassercalorien,
aus meinen Beobachtungen berechnet,

$E_p = 427,326$ Eiscal. oder 34126,1 mittlere, nach Schuller
und Wartha direct beobachtet.

Aus meinen Versuchen lässt sich auch unmittelbar jene Wärmemenge berechnen, welche bei der Verbrennung des Knallgases bloß die reine Wirkung der chemischen Kräfte erzeugt. Mein Resultat ist nämlich nichts anderes, als eben diese Wärmemenge, vermehrt um diejenige, welche durch die Condensation des entstandenen Wasserdampfes im Vacuum zu Stande kommt. Letztere ist die innere latente Wärme des Wasserdampfes, welche in Zeuner's Tabellen mit q bezeichnet ist und bei 0° 375,43 Wärmeeinheiten beträgt. Bezogen auf 8,98 g Wasser und in Eiscalorien ausgedrückt, wird diese Wärmemenge l :

$$l = 8,98 \frac{q}{l}.$$

Zieht man diese Wärmemenge von dem Resultate meiner Versuche, von E_v ab, so erhält man:

$$E = E_v - 8,98 \frac{q}{l} = 355,245 \text{ Eiscal.}$$

Dies ist in Eiscalorien ausgedrückt das Wärmeäquivalent jener Summe von Arbeiten, welche die chemischen Kräfte dann vollziehen, wenn sich ein Gramm Wasserstoffgas bei 0° und bei einem Anfangsdrucke von einer Atmosphäre in gesättigten Wasserdampf von 0° verwandelt. Diese Zahl möchte ich der Kürze wegen die wahre chemische Energie des Knallgases nennen. Es ist in demselben auch jene Wärmemenge enthalten, welche bei der Umwandlung des Knallgases in Wasserdampf aus der Contraction hervorgeht, und nach dem Vorgange von Hrn. A. Naumann¹⁾ berechnet, etwa 2,7 Eiscalorien ausmacht. Da aber diese Wärmemenge rein durch die chemischen Kräfte hervor-

¹⁾ A. Naumann, Grundriss der Thermochemie. p. 97.

gebracht wird, halte ich es für unnöthig, dieselbe von dem obigen Werthe abzuziehen. Stellen wir uns vor, dass bei meinen oben beschriebenen Versuchen der Wärmerevolver mit einem grossen auf 0° abgekühlten luftleeren Gefässe so in Verbindung steht, dass das letztere durch einen Hahn von dem ersteren abgeschlossen ist. Nach vollbrachter Explosion denken wir uns den Hahn geöffnet. Hierbei wird das Wasser sich vollständig in Dampf von 0° verwandeln, ohne äussere Arbeit zu verrichten. Wenn der Versuch in dieser Weise wirklich ausführbar wäre, würde genau die Wärmemenge E erzeugt. Da der gesättigte Wasserdampf bei 0° und so geringem Drucke sehr nahe als ein vollkommenes Gas angesehen werden kann¹⁾, so ist obige Betrachtungsweise berechtigt, und das Resultat von unsicheren Berechnungen unabhängiger als die bisher gewonnenen Werthe.

Ich werde in dieser Richtung, sobald mir die entsprechenden Vorrichtungen zu Gebote stehen werden, directe controlirende Versuche anstellen. Ich halte die möglichst genaue Bestimmung der wahren chemischen Energie deshalb für sehr wichtig, da wir meiner Auffassung nach nur hierdurch eine wirkliche Kenntniss von der Grösse der chemischen Affinität erlangen können. So lange diese Werthe mit Sicherheit und Genauigkeit nicht bekannt sind, kann die Thermochemie nicht die grossen Fortschritte machen, wozu sie ihrem Wesen nach berufen ist. Bei dem Knallgase speciell ist dieser Werth schon deshalb von grosser Bedeutung, weil derselbe einer der Fundamentalwerthe der Thermochemie ist. Aus dem früher gesagten geht klar hervor, dass man diese Werthe am sichersten erreichen kann, wenn man die Wärmemengen genau misst, welche bei der gegenseitigen Einwirkung der Gase in geschlossenen Gefässen erzeugt werden. Nach dieser Methode ist erstens der Anfangs- und der Endzustand der Gase am sichersten bestimmt, zweitens sind nach diesem Verfahren die äusseren Einflüsse auf den chemischen Vorgang vollständig fern gehalten. Diese Gesichtspunkte leiteten mich, als ich im Auftrage der unga-

1) R. Clausius, *Mech. Wärmetheorie*. 2. Aufl. 1. p. 157.

rischen Academie schon im Jahre 1877 die eben besprochene Methode zum Gegenstand eines eingehenden Studiums machte.

Die Herren Schuller und Wartha haben aus ihren Versuchen in anderer Weise die wahre chemische Energie des Knallgases berechnet und 28810,7 mittlere Wassercalorien dafür gefunden. Dies entspricht 360,765 Eiscalorien. Diese Zahl ist um 5,52 Eiscalorien grösser, als meine Zahl, was einfach daher rührt, dass die Herren Schuller und Wartha jene Wärmemenge, welche durch das Einströmen der Gase im Vacuum erzeugt wird, bei der Berechnung von der wahren Energie nicht abgezogen haben. Diese Menge haben wir oben mit Q bezeichnet, dieselbe berechnet sich nach der angeführten Formel zu 5,057 Eiscalorien. Zieht man diese ab, so findet man 355,708 Eiscalorien, welche Zahl nur um 0,13% grösser als die von mir abgeleitete Zahl ist.

Schliesslich erwähne ich, dass die Schärfe der von mir beschriebenen Methode es gestattet hat, zu untersuchen, ob die chemische Energie des Knallgases mit dem Anfangsdrucke veränderlich ist oder nicht. Die hierauf bezüglichen Versuche sind zum grössten Theile beendet, und ich hoffe bald über das Resultat derselben berichten zu können.

Budapest, am 14. Februar 1881.

V. *Ueber die angebliche Erhitzung des Eises;* *von A. Wüllner.*

Der im vorigen Herbst zuerst und dann in einer der letzten Nummern der Nature (vom 10. Febr. p. 341) ausführlich mitgetheilte Versuch des Hrn. Carnelley, nach welchem im luftleeren Raume das Eis erheblich über 0° , Hr. Carnelley gibt sogar 180° an, erhitzt werden kann, würde uns im Falle der Richtigkeit der Beobachtung ein von allen unseren Erfahrungen und Anschauungen abweichendes Verhalten der festen Körper zeigen. Es schien mir daher hinreichend interessant, den leicht anzustellenden Versuch zu wiederholen, um so mehr, da derselbe in den Berichten der

