

ist vielmehr zu erklären aus der grossen Temperaturdifferenz der strahlenden und absorbirenden Platte.

Magnus zieht aus seiner Annahme den Schluss, dass die Steinsalzstrahlung homogen sei. Es ist aber nicht wahrscheinlich, dass ein fester oder flüssiger Körper bei einer bestimmten Temperatur nur Wärmestrahlen einer Art aussende, sondern dass bis zur kleinsten ausgesandten Wellenlänge alle grösseren auch vorhanden seien, gerade so wie ein gelb glühender fester Körper nicht nur gelbe, sondern auch alle Strahlen von grösserer Wellenlänge aussendet.

Solothurn, Januar 1883.

---

#### IV. Ueber die Wärmeezeugung bei der Absorption der Gase durch feste Körper und Flüssigkeiten; von P. Chappuis.

(Hierzu Taf. II Fig. 4.)

---

Die bereits vor längerer Zeit von Theodore de Saussure und von anderen Physikern beobachtete Thatsache, dass bei der Absorption der Gase durch Kohle Wärme frei wird, ist vor einigen Jahren von Favre<sup>1)</sup> eingehend untersucht worden.

Mit Hülfe seines bekannten Quecksilbercalorimeters bestimmte Favre die Wärmemengen, die bei der Absorption von 1000 ccm der verschiedenen Gase durch Holzkohle erzeugt werden. Diese Wärmemengen verglich er dann mit den Verflüssigungs- oder Verdampfungswärmen der gleichen Menge derselben Gase. Aus dieser Vergleichung ergab sich, dass die Absorptionswärmen stets grösser sind, als die Verdampfungswärmen. Bei der Kohlensäure übertraf die Absorptionswärme sogar die Summe der Verdampfungs- und der Erstarrungswärme (Chaleur de Solidification). Hieraus schloss Favre, dass die Dichte der durch die Holzkohle

---

1) Favre, Ann. de chim. et de phys. (5) 1. p. 209. 1874.

absorbirten Gase grösser ist, als diejenige der verflüssigten Gase selbst.<sup>1)</sup>

Favre erkannte ferner, dass die zuerst absorbirten Gasmengen stets grössere Wärmemengen erzeugen als die zuletzt verdichteten.

Pouillet<sup>2)</sup> entdeckte im Jahre 1822 eine Anzahl von verwandten Erscheinungen, indem er bemerkte, dass bei der Benetzung von pulverförmigen oder porösen Körpern durch eine Flüssigkeit beträchtliche Wärmemengen frei werden. Er überzeugte sich bald, dass diese Wärme nicht die Folge einer chemischen Verbindung sei, sondern dass es sich hier wesentlich um ein physikalisches Phänomen handle. Seine Versuche erstreckten sich auf eine grosse Anzahl von Körpern, die theils organischer, theils unorganischer Natur sind. Die folgende Tabelle enthält einige seiner Resultate.

S u b s t a n z	Temperaturerhöhung in C.-Graden bei der Benetzung durch:		
	Wasser	Oel	Alkohol
Glas, gepulvert . . . . .	0,26	0,26	0,23
Backstein . . . . .	0,57	0,48	0,32
Thonerde . . . . .	0,20	0,19	0,22
Kohle . . . . .	1,16	0,96	1,27
Baumwolle . . . . .	0,97	1,25	0,83
Papier, getrocknet . . . . .	4,52	2,12	3,60
Wolle . . . . .	3,17	3,38	2,54
Schwamm . . . . .	1,90	—	—

In neuerer Zeit endlich theilte Melsens<sup>3)</sup> die Resultate einer ähnlichen Untersuchung mit. Von der Voraussetzung ausgehend, dass die beobachtete Wärmeentwicklung das Aequivalent der Arbeit darstelle, welche bei der Benetzung des porösen Körpers von den Molecularkräften geleistet wird, suchte Melsens die Grösse dieser Kraft zu bestimmen. Dazu benutzte er die Angaben von Regnault, W. Thomson

1) Wie schon E. Mitscherlich 1843 (Ann. de chim. et de phys. (3) 7. p. 18 u. fig.) für die von der Kohle verdichtete Kohlensäure nachgewiesen hat.

2) Pouillet, Ann. de chim. et de phys. 20. p. 141. 1822.

3) Melsens, Ann. de chim. et de phys. (5) 3. p. 522. 1874.

und Joule über die durch plötzliche Compression des Wassers hervorgehende Erwärmung und erhielt für die Kraft, mit welcher das Wasser von der Kohle festgehalten wird: 893 Atmosphären. Diese sinnreiche Bestimmung der Molecularkraft beruht indess auf sehr unsicheren Angaben und darf daher höchstens als eine Annäherung gelten.

Trotz ihrer Unvollständigkeit lieferten die erwähnten Bestimmungen wichtige Aufschlüsse über den Zustand der von den porösen Körpern verdichteten Gase. Es schien mir daher lohnend, den gewonnenen, wenig verbreiteten Anschauungen durch neue Versuche eine festere Grundlage zu geben. Hierzu sind folgende Bestimmungen erforderlich.

1) Genaue Messungen über die Absorptionswärmen verschiedener Gase durch feste Körper.

2) Messungen über die Verdampfungswärmen der angewandten Gase.

3) Bestimmungen der Benetzungswärmen der porösen Körper.

Ich musste mich in der vorliegenden Arbeit hauptsächlich auf die unter 1) bezeichneten Messungen beschränken, da die Bestimmung der Verdampfungswärmen an sich allein schon den Stoff zu einer weitläufigen Untersuchung geliefert haben würde und mir hierzu die Zeit fehlte.

Der erste Theil dieser Abhandlung enthält die Versuche über die Verdichtung der Gase und der Flüssigkeiten durch feste Körper; der zweite Theil handelt von den Absorptionswärmen der Gase durch die Flüssigkeiten.

#### I.

Der bei diesen Versuchen angewandte Apparat Fig. 4 besteht aus drei Haupttheilen.

1. Aus einem Eis calorimeter von Bunsen. 2. Aus einem Manometer. 3. Aus einer Quecksilberluftpumpe von Töpler.

1. Ich umgab das Bunsen'sche Eis calorimeter wie Schuller und Wartha<sup>1)</sup> zunächst mit einem mit destillirtem Wasser gefüllten Gefäß. Das innere mit Eis umgebene Rohr *A*, welches den absorbirenden Körper aufnimmt, wird

1) Schuller und Wartha, Wied. Ann. 2. p. 372. 1877.

in mittlerer Höhe durch einen durchbohrten eingeschliffenen Glasstöpsel *G* verschlossen. Dieser hohle Stöpsel ist an einer Capillarröhre *c* angeschmolzen, welche den abgeschlossenen Raum in *A* einerseits mit dem Manometer *M*, andererseits durch eine Verzweigung *P* mit der Quecksilberluftpumpe verbindet. Passend angebrachte Hähne *h*, *K* und *l* gestatten, die Verbindungen zwischen Calorimeter, Manometer und Pumpe nach Bedürfniss herzustellen oder aufzuheben.

2. An die Capillarröhre *c* schliesst sich unmittelbar das Manometer *M* an. Dasselbe besteht aus einer verticalen Röhre *U*, die sich zu drei Kugeln *m*, *n*, *o* erweitert und unten durch einen Gummischlauch mit einer vertical verschiebbaren Röhre *L* in Verbindung steht. Die Manometerröhre *U* selbst ist aus zwei Theilen zusammengesetzt, einem abnehmbaren oberen Theil oberhalb des Glasschliffes *D* und einem festen Theil unterhalb desselben, der den Hahn *T* trägt. Der kleine Hahn *t* oberhalb *T* dient zum Ablassen des Quecksilbers. Um die Temperatur des Gases in dem Manometer mit den Kugeln constant zu erhalten, ist die Röhre *U* von einem mit Spiegelplatten versehenen Blechgefäss mit Wasser umgeben.

Die Röhre *L* ist auf einem vertical verschiebbaren Schlitten *S* befestigt, welcher in jeder Höhe festgeschraubt werden kann. Ausserdem trägt der Schlitten *S* ein grösseres Quecksilbergefäss *Q*, das mit der Röhre *L* in Verbindung steht. Zur feineren Einstellung des Quecksilberniveaus in der Manometerröhre *U* dient die Mikrometerschraube *I*. Durch Drehen dieser Schraube kann nämlich nach Feststellung der Röhre *L* der Quecksilberspiegel in *Q* und also auch in *U* und *L* gehoben oder gesenkt werden.

Zur Aufbewahrung der Kohlensäure diente die durch Quecksilber gesperrte Flasche *F*, welche als Reservoir fungirte. Die schweflige Säure und das Chlormethyl wurden im flüssigen Zustande in kleineren Gefässen *W* aufbewahrt. Endlich benutzte ich zur Erhaltung von reinem Ammoniak das von Faraday angegebene Verfahren, indem ich dieses Gas in einer Glasröhre durch Chlorsilber verdichtete. Von diesen durch gute Hähne verschliessbaren Gefässen gelangte

das Gas in das Manometer, wo die Gasmengen gemessen wurden.

Der Gang der Versuche ist folgender.

Der absorbirende Körper wird zuerst gegläht, dann luftleer gewogen und in die Röhre *A* des Calorimeters gebracht. Hierauf wird die inzwischen abgenommene Manometerröhre *U* mit dem damit verbundenen Stöpsel *G* wieder luftdicht eingesetzt. Der so zusammengesetzte Apparat wird nun mit Hilfe der Töpler'schen Quecksilberpumpe sorgfältig evacuirt. Nach dieser Operation schliesst man die Calorimeterröhre *A* ab und leitet in die ebenfalls leeren Kugeln *m*, *n*, *o* des Manometers Gasmengen ein, deren Volumen, Druck und Temperatur daselbst bestimmt werden sollen.

Unterdessen wird der Gang des Calorimeters<sup>1)</sup>, während etwa einer Stunde beobachtet und der Stand des Quecksilberfadens von Zeit zu Zeit notirt. Ist die Bewegung des Fadens regelmässig geworden, so öffnet man den Hahn *h* zwischen Manometer und Calorimeter und lässt das Gas durch die Capillarröhre *c* in das Calorimeter einströmen. Beim langsamen Durchstreichen durch die Capillarröhre nimmt das Gas die Temperatur des umgebenden Eises an und gelangt mit dieser Temperatur in das Calorimeter. Hier wird es vom absorbirenden Körper verschluckt, die dabei erzeugte Wärme wird aus der Verschiebung des Quecksilberfadens in der Capillarröhre des Calorimeters gemessen. Nach erfolgter Absorption wird der Enddruck des Gases am Manometer abgelesen. Aus dem bekannten Inhalt des freien Raumes in der Calorimeterröhre *A* und dem beobachteten Enddruck lässt sich dann die noch vorhandene Gasmenge

---

1) Bekanntlich kann man durch Ausüben eines positiven oder negativen Druckes auf das Quecksilber des Calorimeters eine regelmässige Ab- oder Zunahme des in demselben vorhandenen Eises hervorrufen. Bei allen Messungen richtete ich mich so ein, dass eine langsame Eisbildung stattfand, wobei das Quecksilber sich in der Capillarröhre langsam vorwärts bewegte. Die Umkehr der Bewegung des Fadens am Anfang und Ende der Wärmeerzeugung erlaubte bei dieser Anordnung, die sehr variable Dauer des Versuchs viel schärfer zu bestimmen, als bei der Rückwärtsbewegung des Fadens.

bestimmen. Diese, subtrahirt von der eingeleiteten Gasmenge, liefert ohne weiteres die absorbirte Gasmenge.

Nach obigen Messungen leitet man eine zweite Gasmenge in das Manometer, misst wiederum Temperatur Druck und Volumen derselben und wiederholt der Reihe nach die soeben beschriebenen Operationen, bis der absorbirende Körper mit dem betreffenden Gase vollständig gesättigt ist.

Ich erhielt auf diese Weise für jeden untersuchten absorbirenden Körper eine Reihe von Wärmemengen, welche durch die successive Absorption verschiedener Gasmengen erzeugt wurden und wachsenden Drucken entsprechen. Ich werde diese Wärmemengen kurz Absorptionswärmen nennen.

Ich untersuchte folgende Gase: Kohlensäure, Luft, schweflige Säure, Ammoniak und Chlormethyl. Als absorbirende Substanzen wurden gewählt: Holzkohle (Fusain), Meerscham, Platinschwarz und Asbest. Die Proben dieser Körper mussten für jede neue Versuchsreihe erneuert werden, mit Ausnahme der zur Absorption der Kohlensäure dienenden Holzkohle, aus welcher dieses Gases mit Hülfe der Quecksilberpumpe in 24 Stunden wieder entfernt werden konnte. Ich beabsichtigte, die anderen Gase in gleicher Weise der Kohle zu entziehen, doch musste ich bald darauf verzichten, da ich bemerkte, dass sich nach zwei Tagen fortgesetzten Evacuirens noch beträchtliche Mengen jener Gase von der Kohle ablösten.

Die im Folgenden in cm-Calorien angegebenen Wärmemengen beziehen sich auf die mittlere specifische Wärme des Wassers zwischen 0 und 100°. Nach Schuller und Wartha<sup>1)</sup> entspricht dieser Wärmeeinheit eine vom Eis-calorimeter eingesogene Quecksilbermenge von 15,442 mg, welche mir als Einheit diente.

Die Dauer der Wärmeabgabe an das Calorimeter variierte zwischen 20 und 40 min, und zwar so, dass bei gleicher Wärmeproduction die von den zuerst verdichteten Gasmengen erzeugte Wärme rascher abgegeben wurde, als die von den zuletzt verdichteten.

---

1) Schuller u. Wartha, Wied. Ann. 2. p. 372. 1877.

## Versuche.

Kohlensäure. Dieses Gas wurde nach dem früher<sup>1)</sup> in diesen Annalen beschriebenen Verfahren dargestellt. Die folgende Tabelle enthält die Resultate, die sich auf die Absorption der Kohlensäure durch Holzkohle (Fusain) beziehen:

Tabelle I.  
Kohle. Kohlensäure.

Ver- suchs- reihe	Gewicht der Kohle	Absorbirte Gasmenge in ccm	Anfangs- druck	End- druck	Erzeugte Wärme in cm-Calorien	Calorien per 1 ccm absorbirt. Gases
I	2,58 g	123,95	0 mm	490,4 mm	39,58	0,3194
„	„	21,07	490,4	833,5	6,40	0,3038
II	„	60,78	0	87,6	19,41	0,3194
„	„	56,01	87,6	381,5	17,45	0,3116
„	„	27,62	381,5	711,1	6,04	0,2187 (?)
III	„	58,27	0	82,2	18,14	0,3113
„	„	55,50	82,2	363,2	18,05	0,3252
„	„	22,94	363,2	659,8	7,22	0,3147

Luft. Ueber die Absorption der Luft durch Holzkohle wurde ein einziger Versuch gemacht.

Kohle. Luft.

Gewicht der Kohle	Absorbirte Gasmenge in ccm	Anfangs- druck	End- druck	Erzeugte Wärme in cm-Calorien	Calorien per 1 ccm absor- birten Gases
2,58 g	19,19	0 mm	704,71	2,08	0,1083

Schweflige Säure. Dieses Gas wurde durch langsame Destillation der käuflichen flüssigen schwefligen Säure bereitet und in dem in der Fig. 4 abgebildeten Gefäss *W* verdichtet.

Tabelle II.  
Kohle. Schweflige Säure.

Ver- suchs- reihe	Gewicht der Kohle in g	Absorbirte Gasmenge in ccm	Anfangs- druck	End- druck	Erzeugte Wärme in cm-Calorien	Calorien per 1 ccm absorbirt. Gases
I	2,58	59,90	0,00 mm	5,05 mm	36,83	0,6148
„	„	61,84	5,05	16,45	31,54	0,5101
„	„	58,98	16,45	70,60	27,75	0,4705
„	„	53,10	70,60	451,10	25,84	0,4867
II	2,69	124,68	10,00	14,19	70,99	0,5694
„	„	126,57	14,19	449,94	61,28	0,4842

1) Chappuis, Wied. Ann. 12. p. 168. 1881.

Ein Versuch mit Asbest und schwefliger Säure blieb ohne Erfolg, indem keine zur Messung der Absorptionswärme genügende Verdichtung stattfand.

Bimsstein zeigte ebenfalls mit schwefliger Säure keine merkliche Absorption.

Tabelle III.

Meerschaum. Schweflige Säure.

Ver- suchs- reihe	Gewicht des Meersch. in g	Absorbirte Gasmenge in ccm	Anfangs- druck	End- druck	Erzeugte Wärme in cm-Calor- ien	Calorien per 1 ccm absorbirt. Gases
I	2,451	59,40	0,00 mm	98,90 mm	27,42	0,4615
"	"	53,67	98,90	377,15	15,99	0,2979
"	"	52,96	377,15	687,39	13,38	0,2527

Das spec. Gewicht des angewandten Meerschaums fand ich = 2,76.

Platinschwarz. Schweflige Säure. 3,406 g Platinschwarz wurden in ein Körbchen aus dünnem Platinblech gebracht und nach sorgfältigem Trocknen im Vacuum in das Calorimeter eingeführt. Bei der Einführung des Gases fand eine merkliche Absorption statt, die aber nach drei Stunden noch fort dauerte, sodass die entsprechende thermische Wirkung nicht ermittelt werden konnte.

Ich erhielt:

Absorbirte Gasmenge . . . 5,73 nach 3 Stunden 6,92  
 Anfangsdruck . . . . . 0,00 mm  
 Enddruck . . . . . 560,98 " " " 548,00 mm

Die vom Eiscalorimeter angegebene Wärmemenge betrug: 5,27 cm Calorien.

Ammoniak. Das aus Chlorammonium und Kalk bereitete Ammoniak wurde sorgfältig getrocknet und in der von Faraday angegebenen Weise auf trockenem Chlorsilber condensirt. Durch gelindes Erwärmen des Chlorsilbers erhielt man ohne die geringste Schwierigkeit die zu jedem Versuch nöthige Gasmenge.

Die Resultate der Versuche über die Absorption des



Ammoniaks durch Holzkohle sind in folgender Tabelle zusammengestellt.

Tabelle IV.  
Kohle. Ammoniak.

Ver- suchs- reihe	Gewicht der Kohle	Absorbirte Gasmenge in ccm	Anfangs- druck	End- druck	Erzeugte Wärme in cm-Calorien	Calorien per 1 ccm absorbirt. Gases
I	2,088	123,05	0,00 mm	56,70 mm	55,36	0,4499
„	„	116,39	56,70	371,10	44,92	0,3860
II	2,231	121,09	0,00	52,87	57,77	0,4358
„	„	117,34	52,87	325,75	44,35	0,3779
III	2,350	62,77	0,00	10,24	30,32	0,4910
„	„	59,02	10,24	30,15	23,54	0,3989
„	„	61,55	30,15	68,00	22,07	0,3586
„	„	59,27	68,00	122,45	21,93	0,3701
„	„	59,09	122,45	222,49	21,45	0,3630
„	„	58,02	222,49	435,52	20,24	0,3488
„	„	25,79	435,52	637,54	8,55	0,3298

Asbest. Ammoniak. Auch für Ammoniak zeigte der angewendete feinfaserige Asbet, (spec. Gewicht 2,76) keine beträchtliche Absorption. 7,038 g verdichteten etwa 1,22 ccm. Die vom Calorimeter abgegebene Absorptionswärme war 0,66 cm-Calorien oder 0,54 Calorien per 1 ccm verdichteten Gases, eine jedenfalls sehr zweifelhafte Zahl.

Tabelle V.  
Meerschaum. Ammoniak.

Ver- suchs- reihe	Gewicht des Meersch.	Absorbirte Gasmenge in ccm	Anfangs- druck	End- druck	Erzeugte Wärme in cm-Calorien	Calorien per 1 ccm absorbirt. Gases
I	2,486	60,24	0,0 mm	0,0 mm	55,20	0,9164
„	„	59,75	0,0	5,0	33,92	0,5677
„	„	59,74	5,00	37,13	30,31	0,5074
„	„	57,10	29,30	214,96	22,88	0,4007
„	„	53,39	214,96	575,56	18,16	0,3402

Chlormethyl. Zur Bereitung dieses Gases benutzte ich das käufliche Chlormethyl, indem ich dasselbe durch wiederholte Destillation reinigte und zuletzt in das Glasgefäß verdichtete, welches zur Aufbewahrung der schwefligen Säure gedient hatte.

Tabelle VI.  
Kohle. Chlormethyl.

Ver- suchs- reihe	Gewicht der Kohle	Absorbirte Gasmenge in cem	Anfangs- druck	End- druck	Erzeugte Wärme in cm-Calorien	Calorien per 1 cem absorbirt. Gases
I	1,913	61,55	0 mm	3,77mm	29,920	0,4861
"	"	57,37	3,77	174,81	26,973	0,4702
"	"	19,42	147,81	675,38	9,261	0,477

Tabelle VII.  
Meerschaum. Chlormethyl.

Ver- suchs- reihe	Gewicht des Meersch.	Absorbirte Gasmenge in cem	Anfangs- druck	End- druck	Erzeugte Wärme in cm-Calorien	Calorien per 1 cem absorbirt. Gases
I	2,74	57,44	0 mm	34,90mm	26,882	0,4680
"	"	51,06	34,90	484,94	16,832	0,3296
"	"	5,84	484,94	561,90	1,889	0,3236

Aus den mitgetheilten Resultaten geht unmittelbar hervor:

1) Dass die zuerst absorbirten Gasmengen beträchtlich grössere Wärmequantitäten erzeugen, als die zuletzt absorbirten.

2) Dass die Zunahmen des äusseren Druckes, welche der Absorption gleicher Gasmengen entsprechen, zuerst langsam, dann immer rascher wachsen.

Die Wärmeentwicklung, welche die Absorption eines Gases begleitet, ist offenbar das Aequivalent einer Arbeit. Solange man die Erscheinung als eine rein physikalische betrachtet<sup>1)</sup>, muss man annehmen, dass das Gas bei der Absorption unter dem Einfluss der Molecularkräfte von dem ursprünglichen Zustand in einen Zustand grösserer Dichte übergeht. Je grösser die Aenderung der Dichte, welche das

1) Ist die Veränderlichkeit der Absorptionswärmen nicht ein Beweis, dass es sich hier um keinen chemischen Process handelt, wie dies auch aus der stetigen Zunahme des äusseren Druckes geschlossen werden kann? Favre, der die Absorption des Wasserstoffs durch Platinschwarz untersuchte, folgerte aus der bei letzterer erkannten Unveränderlichkeit der erzeugten Wärme, dass diese Absorption auf einem chemischen Process beruhe. (Vgl. Recherches thermiques l. c.).

Gas bei der Absorption erfährt, um so grösser wird die zur Compression desselben nöthige Arbeit sein, oder ihr Wärmeäquivalent.

Nach dieser Anschauung würden sich also die zuerst verdichteten Gasmengen, welche die Wände des porösen Körpers unmittelbar berühren, in einem Zustand grösserer Dichte befinden, als die nachträglich hinzugekommenen weiter entfernten Schichten. Wenn es sich hier um vollkommene Gase handeln würde, so liesse sich die Dichteänderung berechnen, welche jeder beobachteten erzeugten Wärmemenge entspricht. Dies ist aber nicht der Fall. Die untersuchten Gase lassen sich alle schon durch einen geringen Druck verflüssigen und dürfen also nicht wie vollkommene Gase behandelt werden. Andererseits zeigen die Versuche, dass sämmtliche sicher bestimmte Absorptionswärmen der untersuchten Gase grösser sind, als ihre Verdampfungswärmen. Zur Vergleichung mögen folgende Angaben genügen.

			Absorptions- wärme per 1 cem
Erstarrungswärme	per 1 cem CO <sub>2</sub> (Favre) <sup>1)</sup>	0,318	0,319 bis 0,303
Verdampfungswärme	„ 1 „ SO <sub>2</sub> (Favre)	0,261	0,615 „ 0,470
„	„ 1 „ NH <sub>3</sub> (Regnault) <sup>2)</sup>	0,201	0,45 „ 0,33

Es folgt somit aus diesen Zahlen, dass die Gase bei der Absorption durch poröse Körper zuerst in den flüssigen Zustand übergehen, um dann als Flüssigkeiten eine weitere Compression zu erfahren. Die erste Zustandsänderung erzeugt eine Wärmemenge, welche der Verdampfungswärme der Gase gleich, und allein von der Natur des Gases abhängig ist; die weitere Compression der Flüssigkeit bringt eine neue Wärmemenge hervor, die sich zu der Verdampfungswärme hinzuaddirt und sowohl von der Natur des Gases, als von derjenigen des festen Körpers abhängt.

Die beobachtete Absorptionswärme zerfällt demnach in zwei Theile: 1) in die Verdampfungswärme (oder Verflüssigungswärme) des betreffenden Gases, 2) in die durch weitere Compression des flüssig gewordenen Gases erzeugte Wärme.

1) Favre, Ann. de chim. et de phys. (5) 1. p. 250. 1872.

2) Regnault, Ann. de chim. et de phys. (4) 24. p. 247. 1871.

Letztere könnte man auch auf andere Weise, von der Verdampfungswärme getrennt beobachten, wenn man das Gas vor dem Zusammenbringen mit dem porösen Körper flüssig machte. Bei der Berührung der Flüssigkeiten mit dem festen Körper würde alsdann die Wärmemenge frei, welche der Differenz zwischen Absorptions- und Verdampfungswärme gleich ist, und welche ich Benetzungswärme nennen werde. Diese freiwerdende Wärmemenge ist es, die Pouillet<sup>1)</sup> bei der Benetzung der verschiedenen angeführten Körper beobachtete. Da die Anordnung meines Apparates mir nicht gestattete, die Gase unter höherem Druck im Inneren des Calorimeters zu verdichten, so musste ich mich auf einige Messungen der Benetzungswärmen mit Flüssigkeiten von geringer Dampfspannung beschränken.

Zu diesem Zwecke wurde die Capillarröhre *cc* verkürzt und direct mit der Quecksilberpumpe verbunden. Ein Glashahn gestattete, diese Verbindung aufzuheben. Die porösen Körper, welche wie bei den vorhergehenden Versuchen vorbereitet wurden, brachte ich in das Calorimeter, setzte den Stöpsel *G* luftdicht ein und evacuirte den inneren Raum des Calorimeters. Hierauf füllte ich das Rohr *A* oberhalb des Glasstöpsels mit der zu untersuchenden Flüssigkeit und liess dieselbe nach und nach die Temperatur des umgebenden Eises annehmen.

Als dieses geschehen und der Gang des Calorimeters regelmässig geworden war, schloss ich den Hahn zwischen Quecksilberpumpe und Calorimeter und brachte durch vorsichtiges Herausziehen des Glasstöpsels die darüber befindliche Flüssigkeit mit dem eingeschlossenen Körper in Berührung. Die hierauf folgende Verschiebung des Quecksilberfadens in der Capillarröhre des Calorimeters diente als Maass für die durch die Benetzung erzeugte Wärme.

Ich bestimmte auf diese Weise:

I. Die Benetzungswärme von Wasser und Kohle.

II. Die Benetzungswärme von Schwefelkohlenstoff und Kohle.

---

1) Pouillet, Ann. de chim. et de phys. 20. p. 141. 1822.

### III. Die Benetzungswärme von Wasser und pulverförmiger Thonerde.

I. Bei der Berührung mit destillirtem Wasser entwickeln:

Versuch 1.	1,661 g ausgeglühter Holzkohle (fusain) . . .	10,635 Cal.
Versuch 2.	2,030 „ ausgeglühter Holzkohle . . . . .	13,760 „
Versuch 3.	2,242 „ ausgeglühter und mit destillirtem Wasser ausgewaschener Kohle . . . . .	18,736 „
Versuch 4.	1,968 „ ausgeglühter und mit destillirtem Wasser ausgewaschener Kohle . . . . .	15,530 „
Mittel	1,975 g	14,665 Cal.

oder 1 g Kohle erzeugt 7,425 Calorien.<sup>1)</sup>

#### II. Kohle und Schwefelkohlenstoff.

2,358 g Kohle erzeugten 57,450 Cal. bei der Berührung mit Schwefelkohlenstoff.

III. 4,932 g pulverförmiger Thonerde erzeugten 13,55 Cal. bei der Berührung mit destillirtem Wasser.

Bei allen diesen Versuchen kamen die porösen Körper mit einer viel grösseren Flüssigkeitsmenge in Berührung, als zu ihrer vollständigen Benetzung nöthig war, sodass nur ein sehr kleiner Theil der angewandten Flüssigkeit zu der beobachteten thermischen Wirkung beitrug. Die hierbei in Betracht kommende Flüssigkeitsmenge lässt sich indess aus den vorhergehenden Versuchen über die Absorption der Gase annähernd bestimmen. Wenn man beachtet, dass die vollständige Benetzung der porösen Körper durch die verflüssigten Gase beim Maximum der Spannkraft derselben eintreten muss, so kann man aus der bis zu diesem Drucke absorbirten Gasmenge die hierzu nöthige Flüssigkeitsmenge bestimmen. Das auf diese Weise erhaltene Flüssigkeitsvolumen wird selbstverständlich grösser sein, als das wirkliche Volumen des auf dem porösen Körper verdichteten Gases, da

1) Die Proben der Holzkohle, welche zu den Bestimmungen 3 und 4 dienten, wurden vor dem Versuche in Wasser gekocht, um die etwa vorhandenen Salze zu entfernen, und dann im luftleeren Raum erhitzt. Die zwei ersten Proben waren nicht ausgewaschen worden.

letzteres bei der Benetzung eine bedeutende Compression erfährt.

Geht man z. B. von den Beobachtungen über die Absorption der schwefligen Säure durch Holzkohle (Tab. II, Versuch I) aus und zeichnet die Curve, welche die Zunahme des äusseren Druckes für die entsprechende Zunahme der absorbirten schwefligen Säure darstellt, so sieht man aus dem Verlaufe dieser Curve, dass beim Maximum der Spannkraft bei 0°, nämlich bei 1165 mm Quecksilber, die absorbirte Gasmenge ca. 270 ccm beträgt. Diese Absorption wird durch 2,58 g Holzkohle hervorgebracht. In Flüssigkeit von 1,49 spec. Gewicht<sup>1)</sup> verwandelt, geben diese 270 ccm SO<sub>2</sub> 0,526 ccm als das zur vollständigen Benetzung von 2,58 g Holzkohle nöthige Flüssigkeitsvolumen. Zur Benetzung von 1 g Kohle sind also 0,204 cm<sup>3</sup> erforderlich.

In analoger Weise ergibt sich aus den Versuchen über die Absorption des Ammoniaks (Tabelle IV, Versuchsreihe III), dass beim Maximum der Spannkraft bei 0°, nämlich bei 3183 mm Quecksilber, die von 2,35 g Holzkohle absorbirte Gasmenge ca. 485 ccm beträgt. Wenn man die Dichte des flüssigen Ammoniaks zu 0,6502<sup>2)</sup> annimmt, so erhält man 0,575 ccm flüssigen Ammoniaks für die zur Benetzung nöthige Flüssigkeitsmenge, also für 1 g Kohle 0,245 ccm. Die Abweichung zwischen den für SO<sub>2</sub> und für NH<sub>3</sub> erhaltenen Flüssigkeitsvolumen 0,204 und 0,245 ccm dürfte wohl von der Verschiedenheit der angewandten Proben Kohle und von der ungleichen Compressibilität der Flüssigkeiten herrühren. Nehmen wir an, dass die im gegenwärtigen Falle zur Benetzung von 1 g Kohle nöthige Flüssigkeitsmenge dem Mittel aus diesen Werthen gleich ist, nämlich = 0,224, so folgt aus den obigen Versuchen, dass diese 0,224 ccm Wasser bei der Berührung mit 1 g Kohle 7,425 Cal. erzeugen.

Wenn nun diese Wärmemenge aus der Compression des Wassers unter der Einwirkung der Molecularkräfte der Kohle hervorgeht, so kann man dieselbe als das Aequivalent der Arbeit darstellen, welche in der Compression von 0,224 ccm

---

1) und 2) Vgl. O. E. Meyer, Kinetische Theorie der Gase. p. 226. Breslau, 1877.

Wasser besteht. Aus dem bekannten Compressibilitätscoëfficienten des Wassers und den obigen Grössen lässt sich also der Druck berechnen, welcher auf diese 0,224 ccm Wasser wirken muss, damit die Compressionsarbeit dem Aequivalent der beobachteten Wärmemenge 7,425 Cal. gleich werde.

Nach Regnault bewirkt nämlich eine Zunahme des äusseren Druckes um eine Atmosphäre eine Abnahme von  $50 \times 10^{-6}$  des ursprünglichen Volumens. Die Arbeit, welche durch die Compression von 0,224 ccm Wasser durch eine Atmosphäre (760 mm) erzeugt wird, ist gleich (C-G-S-System):

$$\frac{50 \times 0,224 \times 1\,013\,688}{10^6} = 11,3533 \text{ ergs.},$$

und die dieser Arbeit entsprechende Wärmemenge ist:

$$0,000\,000\,27 \text{ Cal.}$$

Wenn man die beobachtete entwickelte Wärmemenge, nämlich 7,425 durch diese Zahl dividirt, so erhält man als Näherungswerth für den bei der Benetzung wirkenden Druck:

$$27,5 \text{ Millionen Atmosphären.}$$

Ohne dieser Zahl eine grössere Bedeutung zuschreiben zu wollen, als es die mit wachsendem Druck abnehmende Compressibilität des Wassers zulässt, glaube ich doch, den obigen Voraussetzungen gemäss die gefundene Grösse als eine untere Grenze der von 1 g Kohle ausgeübten Adhäsionskraft ansehen zu müssen. Wäre es möglich die bei der Benetzung des Körpers eintretende Volumenänderung der Flüssigkeit zu bestimmen, so liesse sich dieselbe Grösse auf unabhängige Weise bestimmen. Leider können nach den neuerdings von Röntgen<sup>1)</sup>, Schleiermacher<sup>2)</sup>, Volkmann<sup>3)</sup> und E. Wiedemann<sup>4)</sup> angestellten Versuchen und Betrachtungen keine Gewichtsänderungen bei der Vergrösserung der Oberfläche eines von Flüssigkeiten benetzten Körpers wahrgenommen werden, so dass von dieser Seite wenig zu hoffen ist.

1) Röntgen, Wied. Ann. 3. p. 321. 1878.

2) Schleiermacher, Wied. Ann. 8. p. 52. 1879.

3) Volkmann, Wied. Ann. 11. p. 182. 1880.

4) E. Wiedemann, Wied. Ann. 17. p. 988. 1882.

## II. Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten.

Die Messung der Absorptionswärmen geschah mit dem beschriebenen Apparate (Fig. 4) in derselben Weise bei den Flüssigkeiten, wie bei den festen Körpern. Die von Luft befreite Flüssigkeit wurde zuerst in den inneren Raum des Calorimeters gebracht, den man hierauf evacuirte. Als der Gang des Calorimeters regelmässig geworden war, liess man in der oben beschriebenen Weise bestimmte Gasmengen nacheinander in das Calorimeter eindringen. So wurde die Absorption der schwefligen Säure des Ammoniaks und des Chlormethyls durch Wasser und schwarzen Kautschuk untersucht.

Wasser und schweflige Säure. Folgende Tabelle enthält die Resultate, welche mit ca. 5 ccm destillirten Wassers erhalten wurden.

Tabelle VIII.

Wasser. Schweflige Säure.

Versuchsreihe	Absorbirte Gasmenge in ccm	Anfangsdruck	Enddruck	Erzeugte Wärme in cu-Calorien	Calorien per 1 ccm absorbirten Gases
I	58,45	0,00 mm	106,83 mm	18,30	0,3130
„	56,06	106,83	216,19	16,40	0,2926
„	40,81	216,19	295,52	10,82	0,2651
II	60,28	0,00	105,87	20,42	0,3387
„	57,42	105,87	237,60	18,52	0,3225
„	58,91	237,60	365,66	18,57	0,3152
„	57,32	365,66	492,50	17,78	0,3101
III	116,79	0,00	208,63	38,85	0,3327
IV	109,70	0,00	204,66	37,06	0,3378
V	118,72	0,00	215,95	42,94	0,3634
„	114,62	215,95	441,81	36,87	0,3216
VI	116,54	207,72	440,18	36,28	0,3113
VII	121,22	0,00	215,82	38,72	0,3194
„	119,93	215,82	459,52	37,62	0,3137

Ein schwarzer Gummischlauch wurde in kleinere Stücke zerschnitten und in das Calorimeter gebracht. Folgende Tabelle enthält die bei der Absorption der schwefligen Säure durch diese Stücke beobachteten Wärmemengen.



Tabelle IX.

Schwarzer Kautschuk. Schweflige Säure.

Ver- suchs- reihe	Gewicht des Kaut- schuks	Absorbirte Gasmenge in ccm	Anfangs- druck	End- druck	Erzeugte Wärme in cm-Calorien	Calorien per 1 ccm absorbirt. Gases
I	5,83	63,01	0,00 mm	211,98 mm	16,11	0,2557
"	"	59,46	211,98	414,31	16,20	0,2725
"	"	58,95	363,92	485,60	15,52	0,2633
"	"	57,13	485,60	582,45	14,00	0,2450

Tabelle X.

Wasser. Ammoniak.

Ver- suchs- reihe	Gewicht des Wassers in g	Absorbirt. Gasmenge in ccm	Anfangs- druck <sup>1)</sup>	End- druck <sup>1)</sup>	Erzeugte Wärme in cm-Calorien	Calorien per 1 ccm absorbirt. Gases
I	5	129,58	0,00 mm	13,75 mm	49,97	0,3857
"	"	135,24	13,75	25,02	51,73	0,3825
"	"	128,61	—	24,60	48,58	0,3777
"	"	128,86	—	36,70	48,05	0,3729
"	"	131,65	—	36,90	48,51	0,3684
"	"	131,71	—	40,16	48,49	0,3681
"	"	134,37	—	47,24	48,49	0,3608

Tabelle XI.

Kautschuk. Chlormethyl.

Ver- suchs- reihe	Gewicht des Kaut- schuks	Absorbirte Gasmenge in ccm	Anfangs- druck	End- druck	Erzeugte Wärme in cm-Calorien	Calorien per 1 ccm absorbirt. Gases
I	3,95	53,64	0,00 mm	330,50 mm	11,47	0,2188
"	"	53,72	330,50	584,52	11,24	0,2092

Die vorstehend mitgetheilten Bestimmungen der Absorptionswärmen der Gase durch Flüssigkeiten zeigen im allgemeinen einen viel regelmässigeren Gang als die Absorptionswärmen der Gase durch die festen Körper. Während diese zuerst rasch, dann immer langsamer abnehmen,

1) Die Anfangs- und Enddrucke konnten hier nicht mit Sicherheit bestimmt werden, weil infolge der Diffusion des Ammoniaks von den oberen, an Gas reicheren, in die tiefer gelegenen Schichten der Druck des Gases im Apparat beständig abnahm.

findet bei jenen, der gleichzeitigen regelmässigen Zunahme des äusseren Druckes entsprechend, eine sehr stetige und langsame Abnahme statt. So zeigt der schwarze Kautschuk die charakteristischen Eigenschaften der Flüssigkeiten.

Die bei der Absorption der Gase durch die Flüssigkeiten erzeugten Wärmemengen sind im allgemeinen kleiner als die bei der Absorption durch die festen Körper freierwerdenden Wärmemengen, bleiben aber grösser als die Verdampfungswärmen der absorbirten Gase. Wenn man also das Gas vor dem Zusammenbringen mit der absorbirenden Flüssigkeit durch Druck flüssig macht, so wird bei der Mischung der beiden Flüssigkeiten eine Wärmemenge frei, welche dem Ueberschuss der Absorptionswärme über die Verdampfungswärme gleich ist. Die so erhaltene Mischung, die mit der Lösung des Gases in der absorbirenden Flüssigkeit identisch ist, zeigt in ihrem Verhalten nichts, was mit dem uns bekannten Verhalten von Flüssigkeitsgemischen im Widerspruch stände.

Selbst für die Spannkraft der Dämpfe eines solchen Gemisches, bei welchem die eine Flüssigkeit in grosser, die andere in geringer Menge vorhanden ist, bleibt der von Regnault<sup>1)</sup> ausgesprochene Satz gültig:

„Die Spannkraft des zusammengesetzten Dampfes eines Gemisches aus zwei flüchtigen in einander löslichen Substanzen ist im allgemeinen kleiner als diejenige der flüchtigeren Flüssigkeit allein bei derselben Temperatur.“

Es scheint daher, dass die Auflösung eines Gases in einer Flüssigkeit als ein besonderer Fall der Mischung zweier Flüssigkeiten zu betrachten ist.

Die hier mitgetheilten Versuche wurden im Jahre 1881 im Bernoullianum zu Basel ausgeführt und ich benutze die mir durch ihre Veröffentlichung gebotene Gelegenheit, Hrn. Prof. Hagenbach meinen besten Dank auszusprechen für die zuvorkommende Bereitwilligkeit, mit der er mir die Instrumente des Institutes zur Verfügung stellte.

Pavillon de Breteuil, Sèvres Januar 1883.

1) Regnault, Relation des Expér. 2. p. 729. 1862.