3. Es ist unrichtig, dass die an der Bestäubungsfläche vor und nach der Reflexion der directen Strahlen in irgend einer Richtung resultirenden gebeugten Strahlen bei der schiefen Stellung der Bestäubungsfläche merklich ungleiche Intensitäten haben, und dass aus diesem Grunde die Ringe mit zunehmender Schiefe der Bestäubungsfläche verschwinden.

Insbesondere sind diese Intensitäten bei *Lycopodium*-bestäubung, welche das Verschwinden der Ringe wie jede andere Bestäubung zeigt, absolut gleich.

4. Es ist unrichtig, dass das durch die Combination einer Bestäubungsfläche und eines Spiegels hervorgebrachte Phänomen durch die Intensitätsgleichung:

$$J = \frac{1}{4} n^2 (N_1^2 + N_2^2 + 2 N_1 N_2 \cos 2se)$$

gegeben ist.

Die richtige Intensitätsgleichung, welche von dieser, das Ergebniss der Theorie des Hrn. Lommel enthaltenden, völlig verschieden ist, habe ich oben entwickelt.

Wien, im Juni 1880.

IV. *Ueber die Berechnung der Temperaturcorrection bei calorimetrischen Messungen; von Prof. L. Pfaundler.*

Hr. Prof. A. Wüllner hat jüngst¹⁾, veranlasst durch eine private Mittheilung von meiner Seite, in welcher ich bezüglich der in seinem Lehrbuche angeführten und bei Münchhausen's Versuchen angewendeten Correctionsformel einen Einwurf erhoben und meine Formel vertreten hatte, die Correctionsrechnung nochmals revidirt und ist dabei zu dem Resultate gelangt, dass „beide Formeln nicht allgemein richtig sind, sondern nur gewissen Grenzfällen entsprechen, resp. dass für beide Formeln der Werth von $\Sigma \Delta t$ etwas anders bestimmt werden muss, wie Hr. Pfaundler und ich es gethan haben.“

1) Wüllner, Wied. Ann. 10. p. 284. 1880.

Hr. Wüllner leitet dann eine neue Formel ab, in welcher einerseits der von mir erhobene Einwurf berücksichtigt, andererseits weitere Correctionen hinzugefügt wurden, um dadurch ein paar andere Fehler zu beseitigen, von welchen Hr. Wüllner annimmt, dass sie bisher nicht vermieden worden seien.

Im Nachfolgenden will ich nun zu zeigen versuchen:

I. dass die neue, von Hrn. Wüllner berechnete Formel nicht einwurfsfrei sei, und dass gegen ihre Anwendung gerade in jenen Fällen Bedenken obwalten, für welche sie bestimmt ist;

II. dass dagegen das von mir in der neuen Auflage von Müller's Lehrbuch, 2, Abth. 2, p. 304 bis 305, Zeile 14 angegebene, von Regnault stammende Verfahren einwurfsfrei sei, sowohl bezüglich der von Hrn. Wüllner aufgefundenen Fehlerquelle als auch bezüglich jener Bedenken, welche ich gegen die neue Wüllner'sche Formel erheben muss.

Ad I. Der Einwurf des Hrn. Wüllner bezieht sich nicht auf das oben erwähnte allgemein anwendbare und richtige Verfahren Regnault's, sondern auf jene in der Mehrzahl der Fälle zulässige Vereinfachung dieses Verfahrens, welche ich 1866 mitgetheilt hatte.¹⁾

Bei diesem vereinfachten Verfahren wird die Temperaturcorrection aus Beobachtungen am Calorimeter vor und nach dem Mischungsversuche abgeleitet. Hr. Wüllner macht nun hier mit Recht darauf aufmerksam, dass das Calorimeter vor dem Eintauchen nicht allein einen andern Wasserwerth, sondern auch eine andere Grösse der strahlenden Oberfläche besitzt als nach dem Eintauchen. Um für letztern Umstand die Correction zu gewinnen, nimmt Hr. Wüllner für den Boden und die Seitenwände des Calorimeters, so weit sie vom Wasser benetzt sind, sowie für die Oberfläche der Flüssigkeit ein mittleres Emissionsvermögen E an und setzt dann die Wärmeabgaben des Calorimeters vor und nach dem Eintauchen proportional der Grösse der strahlenden Oberfläche, welche vor und nach dem Eintauchen vorhanden ist.

1) Pfaundler, Pogg. Ann. **129**. p. 102. 1866.

Dagegen wäre einmal einzuwenden, dass dieses mittlere Emissionsvermögen E nicht dasselbe bleibt, da die innen benetzte äussere Metallfläche ein ganz anderes Emissionsvermögen hat als die Flüssigkeitsoberfläche und beim Mischversuche nicht beide Oberflächen in gleichem Verhältnisse vergrössert werden. Ich setze voraus, dass bei dem „Emissionsvermögen“ der Flüssigkeitsoberfläche auch der abkühlende Einfluss der Verdampfung mitgerechnet werde. Bei Gelegenheit von Versuchen, die ich anstellte, um die günstigste Gestalt des Calorimetergefässes zu ermitteln¹⁾, konnte ich mich überzeugen, dass dieses Emissionsvermögen bei Wasser und insbesondere bei flüchtigeren Flüssigkeiten ein ganz anderes ist, als an der Metalloberfläche. Hierdurch kann es kommen, dass beim Auffüllen eines Calorimeters die Wärmeemission sogar das Zeichen wechselt.

Ist nämlich das Calorimeter nur theilweise gefüllt, so muss es eine gewisse Temperatur der Flüssigkeit nahe unterhalb der Umgebungstemperatur geben, wo Wärmeaufnahme an den Metallwänden und Wärmeabgabe an der verdampfenden Oberfläche sich compensiren. Bei geringerer Füllung überwiegt die Abgabe, bei stärkerer Füllung die Aufnahme von Wärme. Die mittlere Wärmeemission kann also gleich Null, negativ oder positiv, je nach der Höhe der Flüssigkeit, sein. Auch ändert sich dieselbe nicht proportional mit dem Temperaturüberschuss, sondern steigt bei der Flüssigkeitsoberfläche in rascherem Verhältnisse. Es ist also streng genommen nicht zulässig, die Correctionsrechnung auf die Annahme eines constanten mittleren Emissionsvermögens zu gründen. Dennoch könnte der dadurch begangene Fehler als ein solcher zweiter Ordnung betrachtet und in der Praxis vielleicht als ein zu vernachlässigender hingestellt werden, sodass also das von Hrn. Wüllner eingeführte Correctionsglied immerhin einen praktischen Werth behielte.

1) Als günstigste Gestalt wird jene der geringsten Wärmeverluste verstanden; dieselbe ist natürlich nur dann ein gleichseitiger Cylinder, wenn das Emissionsvermögen aller Flächen dasselbe ist. Die günstigste Gestalt wechselt daher mit der Temperatur und der Zusammensetzung der Flüssigkeit, eventuell mit dem Feuchtigkeitsgehalte der Luft.

Wichtiger ist dagegen folgender Einwand.

Die von Hrn. Wüllner beigefügte Correction ist, wie von ihm selbst bemerkt wird, nur in jenem Falle von Bedeutung, wenn v , d. i. der Wärmeverlust per Zeitintervall, vor dem Mischversuche nicht = Null, sondern von erheblicher Grösse ist. Dann ist auch immer die Calorimeter-temperatur ϑ_0 erheblich verschieden von der Umgebungstemperatur, die wir mit τ bezeichnen wollen. Ist nun das Calorimeter nur zum Theil gefüllt, so tritt uns die Frage entgegen: welche Temperatur hat dann der über dem Flüssigkeitsniveau stehende Theil des Calorimetergefässes, welcher mit dem benetzten Theile in gut leitender Verbindung steht, während das äussere Wärmeleitungsvermögen sehr klein ist? Da Hr. Wüllner nur den innen benetzten Theil der Aussenfläche zur strahlenden Oberfläche rechnet, so nimmt er damit an, dass der nicht benetzte Theil des Gefässes dieselbe oder doch keine erheblich verschiedene Temperatur habe als die Umgebung, also die Temperatur τ . Dann aber müsste jedenfalls eine sehr beachtenswerthe Correction hinzugefügt werden wegen der Wärmemenge, die dieser Theil des Gefässes braucht, um von τ auf ϑ_0 gebracht zu werden. Diese Correction fehlt in der Wüllner'schen Formel. Ihrer Aufnahme steht aber eben im Wege, dass man nicht annehmen darf, dass τ die Temperatur dieses Theiles des Calorimeters sei. Machte man die entgegengesetzte Annahme, dass die Temperatur dieses Theiles = ϑ_0 sei, so gehörte die Oberfläche dieses Theils nach aussen und nach innen mit zur strahlenden Oberfläche. Beim Steigen des Niveaus bliebe dann die äussere strahlende Oberfläche dieselbe, dagegen käme auf der Innenseite die strahlende Oberfläche in Abrechnung. Es käme also statt zu einer Vergrösserung zu einer Verkleinerung der strahlenden Oberfläche, wenn das Niveau steigt.

In Wirklichkeit wird die Temperatur des Gefässes über dem Flüssigkeitsniveau weder = τ noch = ϑ_0 sein, sondern nach den Gesetzen der Wärmeleitung vom Flüssigkeitsniveau an eine Reihe von Temperaturen von ϑ_0 an gegen τ besitzen, sodass die Mitteltemperatur desselben jedenfalls zwischen ϑ_0 und τ liegen wird. Es wäre nun wohl denkbar, dass es

gelänge, diese Mitteltemperatur zu berechnen, wenn man das innere und äussere Wärmeleitungsvermögen, den Querschnitt und den Umfang des Gefässes kennen würde. Allein die Correctionsformel würde dadurch eine erschreckende und unpraktische Complicirtheit annehmen. Wollten wir aber zur Vereinfachung die angenäherte Annahme machen, dass die Mitteltemperatur des Gefässes über dem Niveau $= \frac{\vartheta_0 + \tau}{2}$ sei, so würde sich herausstellen, dass jede Correction wegen Aenderung der strahlenden Oberfläche fortzulassen ist. Beim Ansteigen des Niveaus würde nämlich auf der Aussenseite die Wärmeemission dieses Theils verdoppelt, da die Temperaturdifferenz von $\frac{\vartheta_0 + \tau}{2} - \tau = \frac{\vartheta_0 - \tau}{2}$ auf $\vartheta_0 - \tau$, also aufs Doppelte, steigt; dagegen wird auf der Innenseite die Wärmeemission ganz aufgehoben. Diese Aenderungen compensiren sich also. Die Wüllner'sche Correction hätte also wegzufallen, und es wäre nur mehr jene Wärmemenge in Rechnung zu bringen, welche den vorstehenden Theil des Calorimetergefässes von der Temperatur $\frac{\vartheta_0 + \tau}{2}$ auf die Temperatur ϑ_0 bringt.

Aus diesen Betrachtungen ergibt sich jedenfalls so viel, dass die Berechnung der Correction nach der Wüllner'schen Formel eine sehr unsichere ist, und es müsste, bevor man sich derselben bedient, von Fall zu Fall nachgewiesen werden, dass durch Anwendung derselben nicht mehr vernachlässigt wird, als die berechnete Correction beträgt. Zum Glück ist der Fall, wo der Einfluss der Aenderung der strahlenden Oberfläche überhaupt in Betracht kommt, verhältnissmässig selten. Das Calorimeter ist bei den meisten Versuchen von Anfang an so nahe bis zum Rande voll, dass insbesondere unter Mithülfe des Rührers, das ganze Gefäss nahe genug auf die Anfangstemperatur ϑ_0 gebracht werden kann. Wo dies aber nicht der Fall ist, wie z. B. bei v. Münchhausen's Messungen, wird man es wohl stets vorziehen, statt ein unsicheres Rechnungsverfahren einzuschlagen, den Versuch so einzurichten, dass ϑ_0 nahe $= \tau$, also v sehr nahe $= 0$ wird, wobei dann sowohl die Aende-

rung der Oberfläche als auch der Wasserwerth des unbenetzten Theils des Calorimeters nicht weiter beobachtet zu werden brauchen.

Ad II. Hr. Wüllner hebt, wie erwähnt, mit Recht hervor, dass der Wasserwerth des Calorimeters sammt Inhalt vor dem Mischungsversuche nicht derselbe ist wie nach demselben. Bei dem von mir 1866 publicirten vereinfachten Verfahren wird zwar bezüglich des Hauptbetrages der übergeführten Wärmemenge dieser Umstand in Rechnung gebracht, indem für die Endtemperatur des erhitzten Körpers nicht die abgelesene, sondern die corrigirte Endtemperatur des Calorimeters angenommen wird. Dennoch bleibt bezüglich der Ausmittlung der Correction der Endtemperatur der Einfluss des geänderten Wasserwerthes bestehen, und ist demnach die damals von mir gegebene Rechnungsweise nicht streng richtig. Ich muss aber darauf hinweisen, dass ich dieses Verfahren, welches durch Vereinfachung des ganz streng richtigen Verfahrens Régnault's erhalten wurde, nur zur speciellen Verwendung in solchen Fällen herangezogen hatte, wo eben die dabei stattfindenden Vernachlässigungen durchaus zulässig waren.

Inzwischen habe ich an der oben citirten Stelle des von mir bearbeiteten Lehrbuchs auch das ursprüngliche Régnault'sche Correctionsverfahren dargestellt, welches von dem Einflusse des veränderten Wasserwerthes sowohl als auch der veränderten Oberfläche ganz frei ist und auch sonst das genaueste Verfahren bleibt, welches bei allen calorimetrischen Messungen anzuwenden ist. Diese Methode, welche von Régnault im Jahre 1864 in seinen Vorträgen besprochen und bei seinen Arbeiten, wie ich als Augenzeuge bestätigen kann, sehr oft in Anwendung gebracht wurde, welche daher Berthelot¹⁾ mit Unrecht als neu beschrieben hat, ist von grosser Einfachheit.

Nachdem in der bekannten Weise während des Mischprocesses durch von Intervall zu Intervall angestellte Ther-

1) Berthelot, Méthodes calorimétriques. Ann. de chim. et de phys. 29. p. 158.

momenterablesungen die mittleren Temperaturüberschüsse des Calorimeters innerhalb der einzelnen Zeitintervalle ausgemittelt sind, wird nach Beendigung des Mischungsversuches das Calorimeter sammt eingetauchtem Körper auf die Anfangstemperatur zurückgebracht¹⁾ und nun für eine Reihe jener Temperaturüberschüsse, denen das Calorimeter während des Mischversuches ausgesetzt war, die zugehörigen Temperaturverluste per Zeitintervall ausgemittelt. Diese Werthe werden als Ordinaten auf einer Abscissenaxe aufgetragen, deren Punkte den Temperaturüberschüssen entsprechen, und so eine Verlustcurve construirt, aus welcher dann die Verluste für die einzelnen Zeitintervalle entnommen werden. Die Summirung dieser Temperaturverluste gibt die gesuchte Correction der Endtemperatur, welche natürlich auch durch blosser Rechnung an Stelle der graphischen Interpolation gefunden werden kann. Durch Anbringung dieser Correction wird die Endtemperatur genau auf jenen Stand gebracht, welchen dieselbe erreicht hätte, wenn gar kein Wärmeverkehr zwischen Calorimeter und Umgebung stattgefunden hätte. Ist demnach die abgelesene Endtemperatur t , die Correction $= \Sigma \Delta t$, so ist $t + \Sigma \Delta t$ jene Endtemperatur, welche sowohl das Calorimeterwasser als auch der eingetauchte Körper angenommen hätte, wenn der Versuch ohne Verlust oder Aufnahme von Seite der Umgebung ausgeführt wäre. Bedeuten also ausserdem H den Wasserwerth des Calorimeters sammt Wasser und Zubehör, ϑ_0 die Anfangstemperatur desselben, T die Erhitzungstemperatur, p das Gewicht und c die specifische Wärme des eingetauchten Körper, so gilt:

$$cp [T - (t + \Sigma \Delta t)] = H [t + \Sigma \Delta t - \vartheta_0], \text{ also:}$$

$$c = \frac{H (t - \vartheta_0 + \Sigma \Delta t)}{p (T - t - \Sigma \Delta t)}.$$

Man darf sich nicht irre machen lassen durch den Um-

1) Am einfachsten, indem man das erwärmte Wasser durch kaltes vertauscht und auf das frühere Gewicht bringt; bei manchen calorimetrischen Operationen vortheilhafter durch Abkühlen mittelst Kältemischung. Blosser Abkühlenlassen durch Abwarten würde zu lange dauern, da in zwischen Wasser verdampft.

stand, dass die Endtemperatur des eingetauchten Körpers factisch nicht $t + \Sigma \Delta t$, sondern t ist, folglich die von ihm übergeführte und factisch abgegebene Wärmemenge nicht $cp [T - (t + \Sigma \Delta t)]$, sondern $cp [T - t]$; denn auch mit Zugrundelegung der factischen Endtemperatur kommen wir auf obige Formel. Wir müssen dabei statt des Temperaturverlustes $\Sigma \Delta t$, welchen wir beim Wasserwerthe $\Pi + pc$ beobachtet haben, den andern Verlust $\Sigma' \Delta t$ einführen, welcher beim Wasserwerthe Π stattgefunden hätte, denn nur das Calorimeter sammt Wasser ohne den eingetauchten Körper ist in diesem Falle als Wärme abgebend zu betrachten.

Nun ist aber:

$$\Sigma' \Delta t = \frac{\Pi + pc}{\Pi} \cdot \Sigma \Delta t,$$

die Wärmegleichung lautet dann:

$$cp (T - t) = \Pi \left[t - \vartheta_0 + \frac{\Pi + pc}{\Pi} \cdot \Sigma \Delta t \right],$$

aus welcher für c derselbe Ausdruck erhalten wird wie oben.

Die oben dargestellte Methode ist offenbar frei von dem Einwurfe der veränderten Grösse der strahlenden Oberfläche und des veränderten Wasserwerthes, denn die Verluste werden unter ganz denselben Umständen ausgemittelt, welche während des Mischversuches geherrscht haben.

Die Unbequemlichkeit, welche damit verbunden ist, dass man das Calorimeter nach dem Mischversuche wieder auf die Anfangstemperatur abkühlen soll, legte den Gedanken nahe, die Verluste für die niedrigen Temperaturen vor dem Eintauchen auszumitteln und aus der Ausführung dieses Gedankens ist jene vereinfachte Methode Regnault's hervorgegangen, welche ich zuerst 1866¹⁾ bekannt gemacht habe. Bei dieser vereinfachten Methode benutzt man dieselbe Formel wie oben, erlaubt sich aber bei der Ausmittlung der Correction $\Sigma \Delta t$ folgende Vernachlässigungen.

1) Man betrachtet die Verlustcurve als gerade Linie und leitet ihre Lage demnach nur aus zwei einzigen Ordinaten nahe den Enden ab, deren eine den Verlust v , welcher einer

1) Pfaundler, Pogg. Ann. **129**. p. 102. 1866.

der Anfangstemperatur nahen Temperatur angehört, deren andere den Verlust v' nahe bei der Endtemperatur vorstellt.

2) Man ermittelt v bei einem geringeren Wasserwerthe und bei etwas anderer Grösse der strahlenden Oberfläche als während des Mischversuches herrschen. (Einwürfe des Hrn. Wüllner).

3) Man vernachlässigt den Einfluss einer nicht gleichförmigen Aenderung der Umgebungstemperatur, indem man statt der Temperaturüberschüsse die Temperaturen selbst in Rechnung bringt.

Die Vernachlässigungen 1 und 3 haben bei gut geleiteten Versuchen wohl keine Bedeutung. Die Vernachlässigungen im Punkt 2 haben dann keine Bedeutung, wenn Wasserwerth und Volumen des eingetauchten Körpers verhältnissmässig klein sind gegenüber dem Wasserwerthe und dem Volumen der Calorimeterflüssigkeit. Ist dieses der Fall, dann ist auch das Calorimetergefäss von Anfang an so nahe bis zum Rande anzufüllen möglich, dass die Temperatur des Calorimetergefässes über dem Flüssigkeitsniveau gleich der Temperatur der Flüssigkeit gesetzt werden darf, und dann entsteht auch kein Fehler dadurch, dass v nicht = Null oder nicht sehr klein ist.

Ist dagegen der Wasserwerth oder das Volumen des eingetauchten Körpers verhältnissmässig gross gegen den Wasserwerth, beziehungsweise das Volumen der Flüssigkeit, so darf das vereinfachte Verfahren nicht angewendet werden, sondern die Correction ist in diesem Falle nach der ursprünglichen allgemeinen Regnault'schen Methode auszumitteln. Ist dabei am Anfang ein verhältnissmässig grosser Theil des Calorimetergefässes unbenetzt, der am Ende benetzt wird, so ist überdies dafür zu sorgen, dass v sehr klein, also die Anfangstemperatur des Calorimeters nahe gleich der Umgebungstemperatur liegt.

Ich fasse den Inhalt dieser Abhandlung in Folgendem zusammen:

Ich anerkenne vollständig die theoretische Richtigkeit und in gewissen Fällen auch die praktische Bedeutung der Einwürfe, welche Hr. Wüllner gegen das von mir 1866

publicirte vereinfachte Régnauld'sche Correctionsverfahren erhoben hat, welche Einwürfe sich auf die Verschiedenheit des Wasserwerthes und der strahlenden Oberfläche vor und nach dem Versuche stützen. Ich weise jedoch darauf hin, dass das später von mir mitgetheilte allgemeine Régnauld'sche Verfahren von diesen Einwürfen frei ist. Der von Hrn. Wüllner vorgeschlagenen Correctionsformel kann ich nicht beistimmen, da ich sie theoretisch für unvollständig, und, wenn ergänzt, für zu complicirt halte, als dass eine allgemeine praktische Anwendung derselben zu erwarten wäre.

**V. *Chemische Energie und electromotorische Kraft verschiedener galvanischer Combinationen;*
von Julius Thomsen.**

Die Abhängigkeit der electromotorischen Kraft einer galvanischen Combination von der durch den stattfindenden chemischen Process entwickelten Energie ist schon lange erkannt; dagegen war es bis jetzt schwierig zu entscheiden, ob die ganze durch den chemischen Process entwickelte Energie oder nur ein Theil derselben als Electricität auftritt. Es fehlten nämlich bis jetzt hinlänglich genaue Messungen der den fraglichen chemischen Processen entsprechenden Wärmetönungen; aber meine jetzt publicirten thermochemischen Untersuchungen über die Metalle werden hoffentlich die Lücke ausgefüllt haben. Es ist nun der Zweck der vorliegenden Abhandlung, das Material in der Art zurecht legen und zu ergänzen, dass eine Entscheidung dieser Frage erleichtert wird.

Damit die chemische Energie einer bestimmten galvanischen Combination vollständig als strömende Electricität auftreten kann, muss jedenfalls die folgende Bedingung erfüllt sein: In der galvanischen Combination darf keine chemische Reaction stattfinden können, wenn der Kreis offen ist. Erst wenn der Kreis geschlossen wird,