

thigerweise allzu ausführlich zu werden, von deren besonderer Hervorhebung absehen darf.

Giessen, 31. December 1870.

11. Lothar Meyer: Ueber die Hypothese Avogadro's.

(Eingegangen am 3. Januar 1871; vorgelegt in der Sitzung von Herrn Wichelhaus.)

In diesen Berichten ist in letzter Zeit wiederholt die Frage erörtert worden*), ob die von Avogadro zuerst ausgesprochene, bisher stets als Hypothese behandelte Ansicht, dass die Gase und die den Gesetzen des Gaszustandes folgenden Dämpfe bei gleicher Temperatur und gleichem Drucke alle in gleichen Räumen eine gleiche Anzahl Theilchen oder Molekeln enthalten, aus gewissen Sätzen der mechanischen Wärmetheorie sich als richtig erweisen lasse.

Herr Alex. Naumann suchte diesen Beweis zu liefern mittelst der alten Ansicht vom Wesen des Gaszustandes, welche in unserer Zeit von Joule, Krönig und Clausius neu erdacht und unter Mitwirkung anderer Forscher zu der jetzt sogenannten „Theorie der molecularen Stösse“ entwickelt wurde. Es musste sofort auffallen, dass Herr Naumann diesen Beweis auf dieselben Voraussetzungen und Rechnungen stützte, aus welchen der Urheber dieser Rechnungen nur die Wahrscheinlichkeit der Annahme Avogadro's gefolgert hatte**). Eine nähere Einsicht in seine Schlussfolgerung zeigte auch alsbald, dass in derselben die für die Bewegungen eines einzelnen Gasheilchens geltenden Gleichungen nicht streng gesondert worden waren von den für eine bestimmte Summe von Theilchen geltenden, und dass durch die Verwechselung beider das als Voraussetzung in die Rechnung eingeführt worden war, was als Ergebniss derselben gesucht wurde. Ich habe damals Hrn. Naumann, wie dieser bereits mitgetheilt***), meine Einwürfe gegen seine Schlussfolgerung brieflich ausgesprochen. Ich würde mich auch jetzt kaum an der öffentlichen Besprechung des Gegenstandes betheiligen, wenn nicht Hr. Julius Thomsen in seinen letzten gegen die Naumann'sche Beweisführung gerichteten Bemerkungen†) einer von Hrn. Naumann gemachten, aber, wie ich glaube, für jetzt nicht mit Sicherheit zu beweisenden Annahme ausdrücklich das Gewicht eines a priori ein-

*) Jahrg. 1869, S. 690; 1870 S. 828, 862, 949; auch Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. 7, S. 339, 348; Bd. 154, S. 135.

**) Clausius, Pogg. Ann., Bd. 100, S. 369 ff.; Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie II. S. 243 ff.

***) Ann. Chem. Pharm. Suppl. 7, S. 347.

†) diese Ber. S. 952.

leuchtenden Axiomes zugestanden hätte, deren für jetzt wenigstens noch bestehende Unsicherheit denjenigen Mitgliedern der chemischen Gesellschaft feicht entgegen möchte, welche keinen Anlass haben, sich mit diesen Gegenständen eingehender zu beschäftigen.

Ich bin mit Hrn. Thomsen dann vollkommen einverstanden, dass die Annahme Avogadro's bis jetzt nur eine Hypothese sei, die sich beim jetzigen Stande unserer Kenntnisse nicht beweisen, sondern nur sehr wahrscheinlich machen lässt. Ich würde es mit ihm lebhaft bedauern, wenn man vor der Zeit sie für bewiesen halten wollte, besonders weil dies uns von Versuchen abhalten könnte, durch fortgesetzte experimentelle und theoretische Forschungen die Richtigkeit dieser so werthvollen Hypothese zu prüfen und, wo möglich, zu beweisen. Diese Prüfung ist möglich und wird ausgeführt sein, sobald es uns gelingt, die Massen der Gastheilchen nach absolutem, oder wenigstens nur in gewisser Hinsicht relativem Maasse zu bestimmen.

Das einzige, was ich in den Ausführungen des Hrn. Thomsen bestreiten muss, ist die Behauptung, dass alle Theilchen eines gemischten Gases gleiche lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung besitzen oder gleich nach der Mischung erlangen müssen, hieraus aber nicht die Gleichheit der in gleichen Räumen verschiedener Gase bei gleichem Druck und gleicher Temperatur enthaltenen Anzahl von Theilchen, das ist die Geltung der Hypothese Avogadro's, gefolgert werden dürfe. Es ist vielmehr der erste dieser beiden Sätze, mit gewissen, gleich anzugehenden Einschränkungen, zwar sehr einleuchtend und wahrscheinlich, aber nicht erweislich; wird er aber als richtig zugestanden, so kann man aus ihm als nothwendige oder doch schwer zu umgehende Folgerung das Avogadro'sche Gesetz herleiten, wie solches Hr. Al. Naumann gethan hat.

Jenem ersten Satze legen beide genannte Forscher die Bedeutung eines ohne weiteres einleuchtenden, daher nicht erst zu erweisenden Grundsatzes bei. Dazu muss ich zunächst daran erinnern, dass von Keinem der Physiker, welche an der Entwicklung der in Rede stehenden Theorie des Gaszustandes thätigen Antheil genommen haben, aus der Annahme, dass das Wesen des Gaszustandes in einer geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen bestehe, die Folgerung gezogen worden ist, es müsse in einem überall gleich temperirten, unter constantem Drücke stehenden Gase jedes Theilchen dieselbe lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung haben wie jedes andre. Es ist vielmehr stets ausdrücklich erörtert worden, dass die Werthe derselben von einem Theilchen zum anderen ausserordentlich schwanken können, ja sogar, bei den häufigen unregelmässigen Zusammenstößen der Theilchen, nothwendig schwanken müssen. Demnach sind

die Zahlenwerthe, welche man für die Geschwindigkeiten der Theilchen verschiedener Gase für bestimmte Temperaturen berechnet hat, lediglich Mittelwerthe. Sie wurden entweder so berechnet, dass man zuerst den Mittelwerth der lebendigen Kraft für die betreffende Temperatur ermittelte und aus diesem die Geschwindigkeit berechnete, oder so, dass man unmittelbar nach den Regeln der Wahrscheinlichkeitsrechnung den Mittelwerth der Geschwindigkeit selbst suchte*). Die Ergebnisse beider Rechnungen haben etwas verschiedene Bedeutung und weichen ziemlich weit von einander ab. Ob man sich für gewisse Betrachtungen der auf die eine oder der auf die andre Weise berechneten Zahlenwerthe bedienen will, hängt von der Art dieser Betrachtungen ab, ist aber häufig ziemlich gleichgültig, da die wirklichen Geschwindigkeiten der einzelnen Theilchen mit keiner von beiden Arten von Mittelwerthen identisch sind noch sein können.

Zur Berechnung dieser Mittelwerthe der Geschwindigkeiten ist die Kenntniss der Moleculargewichte nicht erforderlich. Nehmen wir letztere der Avogadro'schen Hypothese entsprechend an, so wird der für eine bestimmte Temperatur geltende Mittelwerth der lebendigen Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen für alle Gase gleich. Nimmt man jene Hypothese nicht an, so wird die mittlere lebendige Kraft eines Theilchens des einen Gases doppelt, dreifach u. s. w. so gross als die der Theilchen eines anderen. Nach der veralteten Annahme z. B., nach welcher die Moleculargewichte mit den sogenannten Aequivalenten identificirt wurden, hatte man für Sauerstoff, Wasserstoff und Chlorwasserstoff das Verhältniss der Moleculargewichte:

$$\text{H} : \text{O} : \text{HCl} = 1 : 8 : 36, 5,$$

woraus für die Mittelwerthe der lebendigen Kräfte der Theilchen dieser drei Gase das Verhältniss:

$$\frac{\text{H} \cdot v_1^2}{2} : \frac{\text{O} \cdot v_2^2}{2} : \frac{\text{HCl} \cdot v_3^2}{2} = 1 : \frac{1}{4} : 2$$

folgen würde. Wir glauben jetzt nicht, dass dieses Verhältniss statthabe; wir nehmen vielmehr, wie jedermann weiss, dass Verhältniss der Moleculargewichte so an dass die mittlere lebendige Kraft für alle drei Gase gleich wird, nämlich:

$$\text{H}_2 : \text{O}_2 : \text{HCl} = 2 : 32 : 36, 5$$

oder genauer

$$= 2 : 31, 92 : 36, 5;$$

aber beweisen können wir die Richtigkeit dieser Annahme bis jetzt noch nicht; sie ist uns nur ganz ausserordentlich wahrscheinlich.

Hr. Thomsen ist hierin, wie ich glaube, mit mir einer Meinung; aber er pflichtet andererseits Hrn. Naumann bei in der Ansicht, dass verschiedene Gase die etwa vorhandenen Ungleichheiten in der

*) s. Ann. Chem. Pharm. Suppl. Bd. 5, S. 181, Note.

lebendigen Kraft ihrer Theilchen bei der Mischung nothwendig ausgleichen müssten, eine solche Ungleichheit also auf die Dauer nicht bestehen könne. Er schliesst aus dieser Voraussetzung vollkommen streng, dass, wenn es irgend ein Gas geben sollte, das die doppelte oder nur die halbe mittlere lebendige Kraft besässe wie irgend ein anderes bei derselben Temperatur, dann nothwendig jedes der beider Gase, wenn sie bei dieser Temperatur gemischt würden, die lebendige Kraft seiner Theilchen, folglich auch seine Temperatur so lange ändern müsste, bis die lebendige Kraft aller Theilchen gleich, die Temperatur beider Gase mithin sehr verschieden geworden wäre. Es würde darnach in dem Gemische beider Gase jedes derselben eine andere Temperatur besitzen als das andere, obschon sie vor der Mischung gleich temperirt waren; das eine Gas würde in der Mischung wärmer sein und bleiben als vor derselben, das andere entsprechend kälter. Während aus dieser Folgerung Hr. Naumann schliesst, dass die gemachte Annahme einer Verschiedenheit der lebendigen Kräfte bei gleichen Temperaturen unzulässig sei, Ausnahmen vom Avogadro'schen Gesetze also nicht vorkommen könnten, bestreitet Hr. Thomsen die Richtigkeit dieses letzteren Schlusses und sucht die auch von ihm als richtig anerkannte Folgerung einer dauernden Ungleichheit der Temperatur gemischter Gase als mit der Wirklichkeit vollkommen verträglich zu erweisen.

Zu diesem Zwecke entwickelt er die Vorstellung, bei der Mischung zweier Gase von gleicher Temperatur aber ungleicher Anzahl von Molekeln in gleichen Räumen erhöhe sich in der That die Temperatur des einen, während die des anderen entsprechend sinke, und diese Ungleichheit der Temperatur beider Gemengtheile bleibe im Inneren der ganzen Gasmasse dauernd bestehen. An den Wandungen des umschliessenden Gefässes aber kühle sich das eine Gas fortwährend wieder ab, während das andere sich gleichzeitig in dem Maasse erwärme, dass die Temperatur der Wandung ganz ungeändert bleibe. Wenn sich dann die so abgekühlten oder erwärmten Theilchen wieder in das Innere der Gasmasse hineinbewegen, sollen sie durch die häufigen Zusammenstösse mit anderen Theilchen allmählich wieder ungleiche Temperaturen, aber gleiche lebendige Kraft annehmen.

Um die grossen Schwierigkeiten dieser Vorstellung besser hervortreten zu lassen, wollen wir sie auf ein Beispiel anwenden. Man hat noch vor gar nicht langer Zeit angenommen, ein Sauerstofftheilchen sei nicht 16 mal, sondern nur 8 mal (genauer 7,98 mal) so schwer als ein Wasserstofftheilchen. Gehen wir für den Augenblick auf diese Annahme zurück, so haben wir in einem Raumtheil Sauerstoffgas unter gleichen äusseren Bedingungen doppelt soviel Theilchen oder Molekeln als in einem gleichen Raumtheil Wasserstoffgas. Da die Summe der lebendigen Kräfte der gradlinigen Bewegung, wie aus der

Geltung des Mariotte'schen Gesetzes sich ergibt, für gleiche Raumtheile beider Gase nachweislich gleich ist, dieselbe sich aber im Sauerstoff nach der gemachten Unterstellung auf doppelt soviel Molekeln vertheilt, so folgt, dass jedes derselben bei gleicher Temperatur durchschnittlich nur die Hälfte der lebendigen Kraft eines Wasserstofftheilchens besitzen kann. Werden nun beide gleich warmen Gase zu gleichen Raumtheilen gemischt, so soll sich die lebendige Kraft über alle Theilchen gleichförmig verbreiten. Damit dieses geschehe, muss jedes Wasserstofftheilchen ein Drittel seiner lebendigen Kraft abgeben, welches sich auf zwei Sauerstofftheilchen vertheilt, so dass jedes von diesen ein Sechstel derselben empfängt, d. i. ein Drittel derjenigen, welche es schon besass. Es hat dann nach der Mischung jedes Theilchen eine lebendige Kraft, welche gleich ist zwei Dritttheilen derjenigen, welche die Wasserstofftheilchen vor der Mischung besaßen. Aus der für jedes Gas geltenden Proportionalität von Druck und Temperatur folgt aber, dass die lebendige Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen proportional ist der absoluten, d. h. der von -273°C . abgezählten Temperatur. Folglich verliert ein Wasserstofftheilchen durch die Mischung ein Drittel seiner absoluten Temperatur, welches sich auf zwei Sauerstofftheilchen gleichmassig vertheilt und deren Temperatur um ein Drittel ihres Werthes erhöht. War nun die Temperatur vor der Mischung 0°C ., also absolut $+273^{\circ}$, so hat nach der Mischung der Wasserstoff ein Drittel seiner Temperatur oder 91° abgegeben und besitzt noch die absolute Temperatur $\frac{2}{3} 273 = 182^{\circ}$; der Sauerstoff dagegen hat ein Drittel seiner vorherigen Temperatur, d. i. ebenfalls 91° , gewonnen und hat jetzt die absolute Temperatur $273^{\circ} + 91^{\circ} = 364^{\circ}$. In gewöhnlichen, vom Gefrierpunkte ab gerechneten Graden Celsius wäre also nach der Mischung die Temperatur

$$\text{des Wasserstoffes: } 182^{\circ} - 273^{\circ} = -91^{\circ}\text{C},$$

$$\text{des Sauerstoffes: } 364^{\circ} - 273^{\circ} = +91^{\circ}\text{C}.$$

Durch die Mischung würde also der Sauerstoff sich bis nahe zum Siedpunkte des Wassers erhitzen während der Wasserstoff der niedrigsten Temperatur nahe gebracht würde, welche wir künstlich bisher zu erzeugen vermochten.

Zu denselben Zahlen gelangt man, wenn man in Thomsen's Formeln (diese Ber. S. 952) $a = A$, $N = 2n$, $M = 8m$ und für die Geschwindigkeiten die von Clausius*) berechneten, den Mittelwerthen der lebendigen Kraft entsprechenden Werthe $U = 461^{\text{m}}$ und $u = 1844^{\text{m}}$ setzt. Ganz abgesehen von ihrer inneren Unwahrscheinlichkeit sind diese Folgerungen durchaus im Widerspruch mit den Beobachtungen. Um nur eines anzuführen, so strömt ein Gemisch von Sauerstoff und

*) Pogg. Ann. Bd. 100. Abhandl. II. S. 256.

Wasserstoff durch eine Oeffnung in dünner Wand nach denselben Gesetzen aus, welche jedes Gas für sich befolgt^{*)}). Es würde mindestens höchst auffällig sein, wenn im Inneren des Gasgemisches Temperaturunterschiede von Hunderten von Graden existirten, ohne sich bei der Ausströmung irgend bemerklich zu machen. Zudem würde uns die vorgetragene Ansicht in offenem Widerspruch bringen mit unserer bisherigen Definition der Gleichheit der Temperatur. Bisher haben wir zwei Körper dann für gleich temperirt erklärt, wenn bei der Berührung oder gegenseitigen Bestrahlung jeder von ihnen dem anderen soviel Wärme abgiebt, als er von ihm gleichzeitig empfängt, oder mit anderen Worten, wenn ihre Temperaturen sich nicht weiter ausgleichen. Für solche Gase aber, welche nicht dem Avogadro'schen Gesetze genügten, würden wir fortan zwei Arten von Temperaturgleichheit zu unterscheiden haben. So lange sie durch eine, wie auch immer beschaffene, noch so dünne Scheidewand getrennt wären, würden die bisherigen Annahmen Geltung behalten. Sobald man aber die Scheidewand entfernte, würde ein lebhafter Austausch von Wärme stattfinden, bei welchem das eine Gas unter Umständen um mehrere Hundert Grade wärmer werden könnte als das andere, bevor wiederum ein Zustand erreicht würde, in welchem keines der Gase mehr Wärme an das andere abgäbe. Es wäre dieses gewiss ein sehr starkes Argument zu Gunsten der Hypothese Avogadro's.

Ich würde in der That dieselbe mit Hrn. Naumann durch Betrachtungen dieser Art für erwiesen halten, wenn ich den Satz, dass bei der Mischung der Gase die Theilchen ihre lebendigen Kräfte der geradlinig fortschreitenden Bewegung stets so austauschen, dass der Mittelwerth derselben für jedes Gas derselbe wird, für mehr als eine sehr einleuchtende, auch mir sehr wahrscheinliche Hypothese zu halten vermöchte. Für mehr aber darf er uns bis jetzt nicht gelten. Wir halten es für sehr wahrscheinlich, doch noch nicht für unbestreitbar, dass die Theilchen aller Gase sich ziemlich ähnlich wie rasch bewegte elastische Kugeln verhalten. Wir kennen aber die Gesetze des Stosses elastischer Körper noch nicht einmal mit hinreichender Vollständigkeit, um für jeden Fall die durch den Zusammenstoß bewirkte Vertheilung der lebendigen Kraft mit absoluter Sicherheit angeben zu können, auch wenn die Gestalt der Körper gegeben ist. Die wirkliche Gestalt der Gastheilchen kennen wir aber noch gar nicht einmal, sind daher auch noch nicht in der Lage, die Gesetze ihrer Zusammenstöße a priori mit absoluter Sicherheit zu bestimmen. Nur die durch eine vorsichtige, nicht dogmatische Theorie erläuterte Erfahrung kann uns diese Sicherheit geben.

Vor allem aber dürfen wir uns nicht verhehlen, dass wir bis jetzt

^{*)} Bunsen's Gasometrische Methoden S. 135.

kaum eine Vorstellung davon haben, worauf die Temperaturgleichheit der verschiedenen Körper in deren verschiedenen Aggregatzuständen beruht, und worin sie besteht. Für die Gase ergiebt zwar die Theorie der molecularen Stösse als eine nothwendige Folgerung aus den Gesetzen von Mariotte und Gay-Lussac, dass der Mittelwerth der lebendigen Kraft der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen der absoluten Temperatur proportional sei; daraus folgt aber nicht, dass diese Bewegung identisch sei mit der Wärmebewegung, welche wir als Temperatur der Gase beobachten und empfinden. Viel wahrscheinlicher ist, dass diese von jener verschieden und nur in der angegebenen Weise von ihr abhängig sei. Es würde sonst wenigstens schwer verständlich sein, warum, wie Thomson und Joule beobachteten, in einem aus einer kleinen Oeffnung ausströmenden Gase unmittelbar an dieser Oeffnung, wo alle Theilchen nahezu gleich gerichtete Geschwindigkeiten haben, das Thermometer ein bedeutendes Sinken der Temperatur anzeigt, während es in dem ausgeströmten Gase bedeutend steigt, sobald zwischen Oeffnung und Thermometer eine poröse Masse eingeschaltet wird, in welcher die Theilchen aus ihrer gleichgerichteten Bewegung nach sehr verschiedenen Richtungen wieder abgelenkt werden. Die gleichgerichtete geradlinig fortschreitende Bewegung der Theilchen ist sonach jedenfalls nicht als Wärme anzusehen; ob die ungleich gerichtete als solche angesehen werden darf, ist darnach mindestens sehr zweifelhaft. Ich bin geneigt, die geradlinig fortschreitende, den Druck des Gases bedingende Bewegung der Theilchen auf Rechnung der latenten Wärme zu setzen, so dass die Verdampfungswärme im wesentlichen aus zwei Theilen bestände, deren einer zur Ueberwindung der Cohäsion der Flüssigkeit diene, der andere zur Erzeugung der geradlinig fortschreitenden Bewegung der Theilchen. So lange die Molekeln diese Bewegung behalten, offenbart sie sich uns nur als Druck des Gases, hört sie auf, d. h. verdichtet sich das Gas wieder zu einer Flüssigkeit, so wird sie wieder in Wärmebewegung umgewandelt und bildet einen wesentlichen Theil der Condensationswärme des Gases. Welche Form die eigentliche, als Temperatur wahrnehmbare Wärmebewegung des Gases habe, können wir bis jetzt nicht angeben, vermuthen dürfen wir allenfalls, dass sie eine Bewegung der einzelnen Atome, nicht der ganzen Molekel sei.

Betrachten wir auch die anderen Aggregatzustände, so wird unsere Unsicherheit womöglich noch grösser. Da wir also für keinen Aggregatzustand wissen, welche Form der Bewegung die Temperatur bedingt, so vermögen wir auch absolut nicht anzugeben, wie die inneren Bewegungen zweier beliebiger Körper beschaffen sein müssen, damit sie uns gleiche Temperatur zeigen. Nur soviel dürfen wir mit Bestimmtheit behaupten, dass Gleichheit der gesammten lebendigen Kraft der Theilchen in der Regel nicht die Bedingung gleicher Tem-

peratur sein kann. Gleichheit eines gewissen, meist noch nicht näher anzugebenden Theiles der lebendigen Kraft dürfte aber, wenigstens für einzelne Zustände der Materie, vielleicht die Gleichheit der Temperatur bedingen, so für Jen Gaszustand oder wenigstens für gewisse Gruppen von Gasen. Für Flüssigkeitsgemische hat schon vor langer Zeit Hr. Julius Thomsen zur Erklärung der Mischungswärme und Contraction eine etwas andere Annahme gemacht*), nach welcher sich nicht sowohl die lebendige Kraft, als vielmehr die Winkelgeschwindigkeit der rotirenden Theilchen ausgleichen würde. Es ist gewiss, dass solche Erklärungsversuche in der Regel nur nützlich wirken können; nur glaube ich, dass wir uns dabei durchaus hüten sollten, auch der allerwahrscheinlichsten Hypothese die Geltung eines Dogma's oder eines unumstösslichen Axiomes zu ertheilen. Hr. Thomsen ist auch hierin mit mir gleicher Meinung, da er ja vor einem zu festen Glauben an die Unfehlbarkeit des Avogadro'schen Gesetzes warnt. Aber er legt diese Unfehlbarkeit einer anderen Hypothese bei, welcher nach meiner Auffassung eine nicht einmal so grosse Wahrscheinlichkeit wie jenem zukommt, und aus deren unbedingter Anerkennung andererseits fast mit Nothwendigkeit auch die Anerkennung des Avogadro'schen Gesetzes sich ergibt.

Der Unterschied zwischen seinen, Hrn. Alex. Naumann's und meinen Anschauungen ist nicht gross, könnte aber zu weit auseinander gehenden Folgerungen führen. Darum halte ich es an der Zeit zur Vorsicht zu mahnen. Die Avogadro'sche Hypothese ist gegenwärtig einer der hellsten Leitsterne für die theoretische Chemie; aber wer will behaupten, dass nicht auch sie vielleicht zum Irrlicht werden könnte, wollten wir ihr die Bedeutung eines unumstösslichen Grundsatzes beilegen? Weit gefährlicher aber könnte die vermeintliche Evidenz der besprochenen Hypothese über die Ausgleichung der lebendigen Kräfte werden.

Carlsruhe, 31. Decbr. 1870.

12. P. Weselsky: Neue Derivate des Resorcin.

(Eingegangen am 3. Jan. 1871; verl. in der Sitzung von Hrn. Wichelhaus.)

In dieser Zeitschrift III, S. 646 habe ich aus einer grösseren Arbeit über die Synthese von Chinonen das erste günstige Resultat, die Entstehung von Dichlorchinon aus Trichlorchinon unter dem Einfluss von salpetriger Säure veröffentlicht.

Ich kann heute eine zweite vorläufige Mittheilung über eine nicht minder interessante Reaction machen, welche diese Säure auf Resorcin

*) Grundzüge eines thermochemischen Systemes §. 21.; Pogg. Ann. Bd. 99.