

darauf hin, dass das Calorimeter direct in das zerkleinerte Eis hineingesetzt wurde.

Wir wollen nun in folgendem einen von uns benutzten Apparat beschreiben, mit dem es gelingt, selbst bei Anwendung von ganz gewöhnlichem, mit Erde und Sand verunreinigtem Eise, monatelang ungestört zu arbeiten ohne das eigentliche Calorimeter zu berühren; gleichzeitig haben wir den bei calorimetrischen Versuchen so störenden Einfluss der Capillarität durch Ersetzung des Scalencalorimeters vermittelst des Gewichtscalorimeters mit günstigem Erfolge eliminirt.

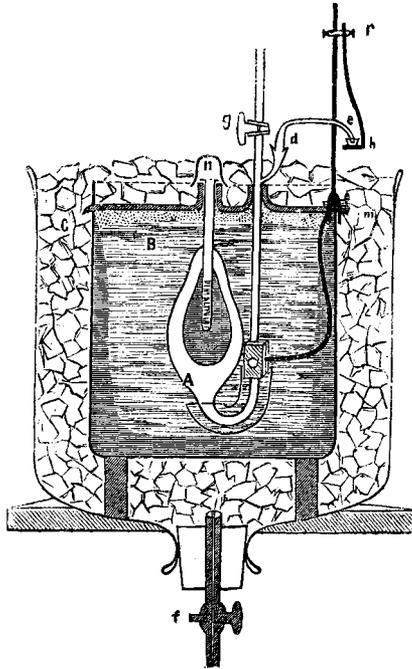
Wir wägen die Quantitäten des bei den Versuchen eingesaugten Quecksilbers, beseitigen den Einfluss der Capillarität durch eine eigenthümlich construirte Saugspitze und erreichen dadurch folgende Vortheile.

Der Apparat ist ganz und gar unabhängig von der Eintheilung, überhaupt von der Art der bis jetzt verwendeten Scalen; die Empfindlichkeit ist immer dieselbe, während beim Scalencalorimeter mit der Feinheit des Rohres die Capillarfehler in enormem Maassstabe wachsen. Da 1 Grm. Wasser von 100° C. auf 0° abgekühlt 1.5573 Grm. eingesaugten Quecksilber entspricht, so kann man mit der gewöhnlichen analytischen Waage Resultate erhalten, wie dies selbst bei Anwendung der feinsten Scalen nicht erreichbar ist. Ja vermehren wir nur um Weniges die Quantitäten der zu untersuchenden Körper, so sind feine Scalen überhaupt nicht mehr anwendbar¹⁾, während unser Gewichtscalorimeter ebenso lange verwendbar bleibt, so lange noch ein Eiskern und Quecksilber genug vorhanden ist.

Die Construction unseres Apparates ergibt sich leicht aus Fig. 1. Wir gaben dem inneren Gefässe *A* eine birnförmige Gestalt um bequem grössere Quantitäten Eis an dem inneren Cylinder erzeugen zu können; der Geissler'sche Hahn *g* wurde an dem Gefässe so angebracht, dass man die nöthigen Quecksilbermengen beliebig zufließen lassen kann. Bei *d* ist nun das Saugrohr *e* eingeschliffen und mit geschmolzenem Wachse gedichtet, die Spitze desselben taucht in ein mit Quecksilber gefülltes, kleines Glasnäpfchen, welches mit Hülfe der Klemmschraube *r* höher oder niedriger gestellt werden kann; derartige Gefässe müssen immer wenigstens zwei vorhanden sein, damit die Saugspitze nur auf kurze Augenblicke frei wird. Der ganze innere Glaskörper wird nun durch einen zweckmässigen Metallhalter

¹⁾ Ganz vorzüglich lässt sich eben nun das Gewichtscalorimeter zur Restimmung der Verbrennungswärme von Gasen verwenden. Wir verbrannten in einem eigenthümlich construirten Gefässe von kaum 2 Kubikcentimeter Inhalt während 3 Stunden so viel Sauerstoff in einer Wasserstoffatmosphäre (um keine Ozon- oder $H_2 O_2$ -Bildung zu Stande kommen zu lassen), dass ungefähr 0.9 bis 1 Grm. Wasser gebildet wurde; dabei sog der Apparat ca. 50 Grm. Quecksilber ein. Ein Scalen-Apparat ist dazu absolut unbrauchbar. Ebenso gut lässt sich das Gewichtscalorimeter zur Bestimmung der latenten Dampfwärme benutzen.

Fig. 1.



gefasst und bei *m* mittelst korkgefüllter Klemmen befestigt. Das Gefäss *B* richtet man ein für allemale auf folgende Weise her.

Man füllt dasselbe mit destillirtem Wasser und setzt es in eine geeignete Salz-Schneemischung, bis sich die Wandung mit einer ca. 1—1½ Zoll dicken Eisschicht bedeckt hat. Hierauf hebt man das Gefäss aus der Eismischung, reinigt es äusserlich sehr vollkommen und bringt es in das äussere grosse Gefäss *C*, in welchem es mittelst Holzstützen festgehalten wird. Nun bringt man das eigentliche, auf bekannte Weise vorgerichtete Calorimeter in das Gefäss *B*, ohne dass es die Eisschicht der Wandung berührt, umgiebt das Holz des Gefässes mit fein vertheiltem chemisch reinem Eisen, stülpt den gut passenden Weissblechdeckel¹⁾ darüber und hat nun nur noch den Zwischenraum zwischen dem Gefässe *C* und *B* mit nussgrossen Eisstücken derartig auszufüllen, dass auch der Deckel vollständig mit Eisbrocken bedeckt ist. Die innerste Röhre des Calorimeters hat man mit einem kleinen Gläschen *n* zu überstülpen.

¹⁾ Zur Herstellung künstlichen Schnees lässt sich mit vorzüglichem Erfolge ein ganz gewöhnliches Reibeisen verwenden. Die erhaltene Masse ist sehr voluminös, backt leicht zusammen; kurz ist von frischgefallenem Schnee gar nicht zu unterscheiden.

Um den so vorgerichteten Apparat im Gange zu erhalten, hat man nur immer das äussere unreine Eis zu ersetzen und das Schmelzwasser bei f ausfliessen zu lassen. Es ist nun leicht einzusehen, dass das eigentliche Calorimeter sich immer unter ganz constanten Verhältnissen befindet.

So lange der Eismantel vorhanden ist, so lange kann eben die Temperatur des mit demselben in Berührung befindlichen Wassers, in welchem das Calorimeter sitzt, nicht mehr und nicht weniger als 0^0 sein. Die Veränderungen, die durch äussere Wärme oder durch die Verunreinigung des äusseren Eises hervorgebracht werden, müssen durch den Eismantel im negativen oder positiven Sinne paralytisch werden; und gesetzt im Fall die Dicke des Mantels wächst in Folge des niedrigen Schmelzpunktes des äusseren Eises, so sind dennoch, bei den gebräuchlichen Dimensionen des Apparates Monate nothwendig um einen merkbaren, störenden Einfluss auszuüben. Ein sehr wichtiger Theil des Gewichtscalorimeters ist die bereits erwähnte Saugspitze, auf die wir hier näher eingehen müssen.

Will man eine derartige Spitze anfertigen, so schmilzt man ein Glasröhrchen möglichst gleichmässig zu und schleift das mit einer gefärbten Flüssigkeit gefüllte Röhrchen in etwas Glycerin so lange an einem Oelsteine bis der Durchbruch der Farbe die Entstehung einer äusserst feinen Oeffnung verräth. Die Form einer derartigen Saugspitze ist aus Fig. 2 ersichtlich.

Fig. 2.



Taucht man nun das am Calorimeter befestigte und mit Quecksilber gefüllte Saugröhrchen in das Quecksilbergefäss h (Fig. 1), so stellt sich der Zusammenhang beider Vorrichtungen bei reiner Metallfläche im Momente der Berührung her; der Sicherheit halber ist es jedoch zweckmässig, bei jedesmaliger Berührung das Saugröhrchen vermittelt einer Kielfeder oder eines hölzernen Stäbchens durch einen schwachen Schlag zu erschüttern. Das

Zusammenfliessen der beiderseitigen Quecksilbermengen erfolgt dann immer ganz sicher. Wir überzeugten uns, dass mit Hilfe der so eben beschriebenen Vorrichtung, nur Bruchtheile von Milligrammen betragende Beobachtungsfehler resultiren und gedenken die Methode zu äusserst genauen Barometer- und Luftthermometer-Beobachtungen zu benutzen.

Wir untersuchten nun zunächst, ob überhaupt in merklicher Weise der Druck, unter dem das Innere des Calorimeters steht, einen Einfluss auf den Gang des Instrumentes ausübt. Die Untersuchung wurde mit einem Apparate ausgeführt, den wir in einer demnächst zu publicirenden, grösseren Abhandlung detaillirt beschreiben werden. Es stellte sich heraus, dass man durch geringe Aenderungen der

Quecksilbersäule, unter deren Druck das Innere des Instrumentes steht, den in demselben eingeschlossenen Eiskern zum Frieren oder zum Schmelzen bringen oder denselben unter constanten Verhältnissen belassen kann. Selbstverständlich üben auch andere Umstände, wie z. B. Schmelzpunktunterschiede zwischen dem inneren und äusseren unreinen Eise, ferner Leitungsfähigkeit der nicht vom Eise bedeckten Theile des Apparates etc. etc. bedeutenden Einfluss auf den Gang des Calorimeters; aber Alles dies lässt sich durch Druckveränderung in leichter Weise compensiren.

Die Zahlenresultate betreffend, die wir mit dem Gewichtscalorimeter erhielten, wollen wir folgende Versuchsdaten anführen.

I. Bestimmung des Wasserwerthes.

Reines destillirtes Wasser wurde in eine möglichst dünnwandige Kugel mit der Vorsicht eingeschlossen, dass dieselbe bei 100° gerade ausgefüllt wurde. Nach genauer Gewichtsbestimmung geschah die Erhitzung in einem besonders construirten Thermostaten: Wir überzeugten uns, dass die von Bunsen benutzte Vorrichtung (Umspülen des Gefässes mit Dampf, Annahme von 100° mit Berücksichtigung des herrschenden Barometerstandes etc.) nicht frei von Beobachtungsfehlern ist. Wir waren daher gezwungen immer direct mittelst eines zweiten Thermometers die gerade herrschende, immer von 100° um einige Grade abweichende Temperatur zu bestimmen und die Zahlenresultate auf 100° zu reduciren. Die detaillirte Beschreibung des Thermostaten geben wir in der ausführlichen Abhandlung.

Angewendet zum Versuch wurden nur 0.43085 Grm. Wasser.

Es zeigte sich dass 1 Grm. Wasser von 100° auf 0° C. abgekühlt 1.5573 Grm. Hg entspricht.

II. Specifische Wärme der angewandten Glassorte.

1.1525 Grm. Glas saugten von 100° bis 0° abgekühlt 0.32505 Grm. Quecksilber ein; die specifische Wärme dieser Glassorte beträgt daher

0.2087.

III. Spec. Wärme des metallischen Titans.

Das Material zu den Versuchen war seinerzeit von Hrn. Prof. V. Merz nach der von ihm beschriebenen Methode¹⁾ dargestellt worden.

Verwendet wurden 0.9107 Grm.

1 Grm. Ti von 100° auf 0° abgekühlt entspricht 0.3531 Grm.

¹⁾ V. Merz: Untersuchungen über das Titan, Silicium und Boron. Inaugural-Dissertation Zürich, 1864.

Quecksilber, die specifische Wärme des Präparates beträgt daher = 0.2267.

Diese Zahl multiplicirt mit dem Atomgewicht des Ti = 50 giebt als Atomwärme 11.33, also fast zweimal so viel, als das Dulong-Petit'sche Gesetz erfordert.

Durch dieses abnorme Resultat aufmerksam gemacht, untersuchten wir das vermeintliche Metall und fanden in der That bedeutende Quantitäten von Stickstoff darin; dasselbe entwickelt, mit Natronlauge gekocht, Ströme von Ammoniak; ebenso das Fluortitankalium (aber in bedeutend geringerer Quantität) aus dem das Titan von Hrn. Prof. Merz dargestellt wurde.

0.2400 Grm. des schwarzen Körpers lieferten 0.2623 Grm. Titansäure unter Verlust des Stickstoffs; daraus berechnet sich der Procentgehalt zu

$$\begin{aligned} 66.08 &= \text{Titan} \\ 33.92 &= \text{Stickstoff.} \end{aligned}$$

Diese Zahlen entsprechen annähernd der Verbindung TiN_2 , jener Verbindung, die zuerst von Wöhler dargestellt und beschrieben wurde¹⁾. Multiplicirt man nun das Moleculargewicht mit der obigen specifischen Wärme, so erhält man als Atomwärme 17.68. Nach H. Kopp würde dem Ti und N im starren freien Zustande die Atomwärme 6.4 entsprechen, was für die Verbindung 19.2 ergeben würde. In Anbetracht der nicht ganz reinen Verbindung ist die Annäherung unserer Zahl an die theoretische immerhin bedeutend. Uebrigens gedenken wir in Kürze im Besitze reiner Titanmetalle zu kommen und dann die noch offene Frage betreffs der specifischen Wärme dieses interessanten Elementes aus der Gruppe des Kohlenstoffs-Siliciums durch directe Versuche zu entscheiden.

Schliesslich noch einige Zahlenresultate über die specifische Wärme einiger Stoffe, die vergleichsweise untersucht wurden.

So wurde gefunden die specifische Wärme

des dest. Zinkes zu	0.09393° C.
die der künstlichen Titansäure in zwei Ver-	
suchen	a) 0.1785° C.
	b) 0.1779° C.
des natürlichen Retils	0.1737° C.

¹⁾ Annal. der Ch. u. Ph. 1850, 73, S. 46.