

228. A. Horstmann: Ueber die Anwendungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie auf chemische Erscheinungen.

(Eingegangen am 24. Mai; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Die schöne Untersuchung des Hrn. Isambert (*Compt. rend.* 92, 919; vgl. das Ref. in dem vorhergehenden Hefte der Berichte) über die Dampfspannung des Ammoniumhydrosulfids (NH_3 , H_2S) veranlasst mich auf eine Arbeit zurückzukommen, die ich schon 1876 ausgeführt (s. *Verh. des naturhist. med. Vereins zu Heidelberg*, V. 465), von der jedoch in diesen Berichten (IX, 1625 b) nur eine kurze Mittheilung der Resultate enthalten ist. Die Arbeit bezieht sich auf dieselbe Erscheinung, die Hr. Isambert an der Verbindung des Ammoniaks mit Schwefelwasserstoff beobachtet hat, nämlich auf die Verminderung der Dampfspannung eines festen Körpers, der sich bei der Verdampfung gleichzeitig in gasförmige Bestandtheile dissociirt, durch einen Ueberschuss von einem der Dissociationsprodukte. Theoretische Betrachtungen hatten mich dazu geführt, diese Verminderung vorherzusehen. Dieselben waren von einem Satze ausgegangen, der mit dem zweiten Hauptsatze der Wärmetheorie in engem Zusammenhange steht, und den ich zuerst auf solche Probleme angewendet zu haben glaube. Der Satz sagt aus, dass in einem System chemisch aufeinander wirkender Stoffe Gleichgewicht hinsichtlich der chemischen Wirkungen eintritt, wenn die „Entropie“ des Systems so gross geworden ist, als sie durch die möglichen chemischen Veränderungen übersättigt werden kann. Mit dem Ausdruck „Entropie“ ist dabei eine Grösse bezeichnet, die Clausius in die Wärmelehre eingeführt hat und die von dem jeweiligen Zustand der Theile des Systems abhängig ist. Ueber die Art dieser Abhängigkeit ist für Flüssigkeiten und Lösungen noch sehr wenig bekannt, aber für Gase und feste Körper weiss man genug, um für solche Fälle des chemischen Gleichgewichtes, wo nur feste und gasförmige Bestandtheile betheiligt sind, einige specielle Folgerungen aus dem angeführten allgemeinen Satze ableiten und mit der Erfahrung vergleichen zu können.

Zu diesen Fällen gehört nun die Dissociation eines festen Körpers in zwei gasförmige Produkte (die als Verdampfung erscheint) bei Gegeuwart eines Ueberschusses von einem der Bestandtheile, und die Theorie ergibt Folgendes: Bezeichnet man mit p_2 und p_3 die Partialdrucke der beiden Bestandtheile in dem Gasgemisch über dem festen Körper und nimmt an, dass der feste Körper auf ein Molekulargewicht (Volumen) des einen Bestandtheiles n Molekulargewichte (Volumen) des anderen Bestandtheiles enthält, so ist bei constanter Temperatur stets das Produkt $p_2 \cdot p_3^n$ gleich einer Constanten. Wenn also der Partialdruck des einen Bestandtheils erhöht wird, durch Zufuhr des-

selben, so muss der Partialdruck des andern Bestandtheiles abnehmen, bis jenes Produkt wieder den gleichen Werth angenommen hat.

Wenn man sich von dem Grund dieser Erscheinung im allgemeinen Rechenschaft geben will, so kann man sich denken, dass in Folge der Vermehrung der Anzahl der Moleküle des einen Bestandtheils den Molekülen des anderen Bestandtheiles relativ häufiger Gelegenheit geboten wird, in die feste Verbindung einzugehen, und dass darum ihre Anzahl in dem Gasgemisch relativ kleiner werden muss. Diese Vorstellung führt mit Hülfe der Wahrscheinlichkeitsrechnung zu derselben Beziehung zwischen den Partialdrucken, welche durch die Gleichung:

$$1) \quad p_2 \cdot p_3^n = \text{Const.}$$

ausgedrückt ist. Ueber die Bedeutung der Constanten, deren Werth mit der Temperatur variirt, wird noch zu reden sein.

Die Partialdrucke der beiden Bestandtheile selbst kann man nicht messen und daher die Formel nicht direkt mit der Beobachtung vergleichen. Man misst vielmehr den Gesamtdruck D , der sich zusammensetzt aus dem Druck P des überschüssig hinzugesetzten Bestandtheiles und aus der Dampfspannung p_1 des festen Körpers, d. h. dem Druck des Gasgemisches, welches sich aus dem festen Körper entwickelt, und welches beide Bestandtheile in dem Verhältniss enthält, wie sie den festen Körper bilden. Den Druck des überschüssigen Bestandtheiles P kann man aus dessen Menge und aus der herrschenden Temperatur nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze berechnen. Die Dampfspannung findet sich sodann aus der Differenz $p_1 = D - P$.

Um nun diese der Beobachtung zugänglichen Grössen in die obige Gleichung einführen zu können, sei p_3 der Partialdruck desjenigen Gases, von welchem ein Ueberschuss vorhanden ist. Es ist dann die Dampfspannung $p_1 = p_2(1 + n)$, und der Partialdruck des überschüssigen Bestandtheils $P = p_3 - np_2$; daraus folgt

$$p_2 = \frac{1}{1+n} p_1 \quad \text{und} \quad p_3 = P + \frac{1}{1+n} p_1;$$

und wenn man diese Ausdrücke in die Gleichung 1) einsetzt, erhält man

$$2) \quad \frac{1}{1+n} p_1 \left(P + \frac{n}{1+n} p_1 \right)^n = \text{Const.}$$

also eine Gleichung zwischen der Dampfspannung und dem Druck des überschüssig hinzugesetzten Bestandtheils. Setzt man darin $P=0$, so bedeutet dies, dass das Gasgemisch gerade die Zusammensetzung hat, wie es aus dem festen Körper entsteht. p_1 bedeutet dann die Dampfspannung im leeren Raum, die mit p ohne Index bezeichnet werden soll. Die Gleichung 2) wird für diesen Fall

$$3) \quad \frac{1}{1+n} \cdot \left(\frac{n}{1+n} \right)^n p^{n+1} = \text{Const.}$$

Man sieht hieraus, dass dieselbe Constante, welche schon in der ursprünglichen Gleichung vorkam, auch die Dampfspannung im leeren Raum bestimmt und berechnet werden kann, sobald diese bekannt ist. Dividirt man Gleichung 2) durch Gleichung 3), so fällt die Constante ganz heraus und man erhält eine neue Gleichung, die nur noch der Beobachtung zugängliche Grössen enthält, nämlich:

$$4) \quad \frac{p_1}{p} \left(\frac{1+n}{n} \cdot \frac{P}{p} + \frac{p_1}{p} \right)^n = 1.$$

Das Verhältniss $p_1 : p$, nach welchem die Dampfspannung im leeren Raum durch die Gegenwart eines Bestandtheils der dissociirten Verbindung herabgedrückt wird, hängt demnach allein ab von dem Verhältniss des Partialdrucks P des überschüssigen Bestandtheiles zu der Dampfspannung im leeren Raum bei derselben Temperatur, und von dem Volumverhältniss der Bestandtheile n .

In Bezug auf das Volumverhältniss der Bestandtheile der untersuchten Verbindungen unterscheiden sich nun wesentlich die Versuche des Hrn. Isambert von den meinigen, so dass durch die ersteren das Material zur Prüfung der Theorie in willkommener Weise ergänzt wird. Das Ammoniumhydrosulfid setzt sich aus einem Volumen Schwefelwasserstoff und einem Volumen Ammoniak zusammen; es ist also $n = 1$ und man hat

$$5) \quad \frac{p_1}{p} \left(2 \frac{P}{p} + \frac{p_1}{p} \right) = 1;$$

die Dampfspannung wird durch beide Bestandtheile bei gleichem Ueberschuss gleichviel herabgedrückt.

Das carbaminsaure Ammoniak dagegen, an welchem meine Versuche angestellt sind, enthält ein Volum Kohlendioxyd auf zwei Volume Ammoniak. n bedeutet aber nach der obigen Festsetzung die Zahl der Volume, welche von dem jeweils im Ueberschuss vorhandenen Bestandtheil sich mit einem Volum des anderen Bestandtheiles verbinden. Es ist also bei Ammoniaküberschuss über dem carbaminsauren Ammoniak $n = 2$ und folglich

$$6) \quad \frac{p_1}{p} \left(\frac{3}{2} \cdot \frac{P}{p} + \frac{p_1}{p} \right) = 1;$$

dagegen für Kohlensäureüberschuss $n = \frac{1}{2}$ und folglich

$$7) \quad \frac{p_1}{p} \left(3 \frac{P}{p} + \frac{p_1}{p} \right)^{\frac{1}{2}} = 1;$$

die beiden Bestandtheile des carbaminsauren Ammoniaks müssen also dessen Dampfspannung bei gleichem Ueberschuss in verschiedenem Masse herabdrücken, und zwar ist die Depression durch Ammoniak grösser, durch Kohlendioxyd kleiner, als bei dem Ammoniumhydrosulfid durch beide Bestandtheile. Die folgende kleine Tabelle giebt, nach den Gleichungen

5, 6 und 7 berechnet, eine Vorstellung von dem numerischen Werth der Unterschiede, welche die Theorie fordert.

Wenn	$P : p = 0.5$	1.0	2.0	3.0
so ist für $n = 2$	$p_1 : p = 0.56$	0.31	0.10	0.04
$n = 1$	$p_1 : p = 0.62$	0.41	0.27	0.16
$n = \frac{1}{2}$	$p_1 : p = 0.68$	0.53	0.40	0.33.

Wenn also bei irgend einer Temperatur in den Dampfraum eine solche Menge eines Bestandtheils gebracht wird, dass der Druck derselben z. B. das Doppelte der ursprünglichen Dampfspannung beträgt, so wird diese letztere bei dem carbaminsauren Ammoniak auf $\frac{1}{10}$ ihres Werthes herabgedrückt, wenn Ammoniak zugesetzt wird, aber nur auf $\frac{1}{10}$, wenn Kohlensäure zugesetzt wird; bei dem Ammoniumhydrosulfid dagegen wird bei dem gleichen Ueberdruck die Spannung auf 0.27 vermindert, ob Ammoniak oder ob Schwefelwasserstoff zugesetzt wird.

Wie vortrefflich die Beobachtungen an den beiden untersuchten Verbindungen mit diesen theoretischen Resultaten übereinstimmen, zeigt sich am besten, wenn man die Beziehungen zwischen $P : p$ und $p_1 : p$, welche durch die Gleichungen 5, 6 und 7 ausgesprochen sind, graphisch durch Curven darstellt und daneben in dasselbe Coordinatennetz die beobachteten Werthe einträgt, wie ich es für meine Beobachtungen am carbaminsauren Ammoniak a. a. O. gethan habe. Hier möge es genügen, die Uebereinstimmung an einigen Beispielen zahlenmässig nachzuweisen. Es seien dazu diejenigen Beobachtungen ausgewählt, für welche das Verhältniss $P : p$ den Werthen 0.5, 1, 2 und 3 am nächsten kommt. Die nebenstehende Zusammenstellung derselben wird wohl ohne weiteres verständlich sein. Die darin benutzten Dampfspannungen von 2NH_3 , CO_2 sind aus Al. Naumann (*diese Berichte* IV, 779) entnommen.

Die Versuche sind so geordnet, dass bei annähernd gleichem Werth von $P : p$ diejenigen voranstehen, bei welchen nach der Theorie, in Folge des Einflusses der Volumzusammensetzung, die grössere Depression der Dampfspannung stattfinden soll. Die Einsicht der beiden letzten Spalten lehrt überzeugend, dass das Verhältniss $p_1 : p$ sich wirklich in der von der Theorie verlangten Weise ändert. Die beobachtete Depression ist (nach meinen Versuchen) stets am grössten, wenn Ammoniak zu carbaminsaurem Ammoniak gebracht wird, und am kleinsten, wenn Kohlensäure auf dieselbe Verbindung wirkt. Die Depression bei dem Ammoniumhydrosulfid (nach Isambert's Beobachtungen) liegt in der Mitte und findet sich gleich gross für Ammoniak wie für Schwefelwasserstoff. Auch im Einzelnen erkennt man zwischen den beobachteten und berechneten Werthen des Depressionsverhältnisses eine sehr gute Uebereinstimmung.

Einige der angeführten Isambert'schen Beobachtungen am NH_3 , H_2S bestätigen überdies noch eine andere Folgerung der

Versuchs- temperatur C. o	Des dissociirten Körpers			Des überschüssigen Bestandtheiles		P : p		
	Formel	Dampfspannung		Formel	Druck = P mm	P : p	P ₁ : p	
		im leeren Raum = p mm	bei Gegenwart eines Bestandtheiles = P ₁ mm				beobachtet	berechnet
20.6	2 NH ₃ , CO ₂	65.3	39.8	NH ₃	35.4	0.54	0.61	0.54
15.0	NH ₃ , H ₂ S	259	164.4	H ₂ S	118.5	0.46	0.63	0.64
12.2	"	212	129.6	NH ₃	114.0	0.54	0.61	0.59
25.1	"	501	292.1	NH ₃	270.9	0.54	0.58	0.59
20.4	2 NH ₃ , CO ₂	64.3	45.4	CO ₂	33.5	0.52	0.71	0.68
20.8	"	66.2	22.4	NH ₃	66.1	1.00	0.34	0.30
4.1	NH ₃ , H ₂ S	126	52.9	NH ₃	127.1	1.01	0.42	0.41
19.3	"	349	148.1	NH ₃	348.9	1.00	0.42	0.41
19.3	"	349	138.3	H ₂ S	337.7	1.02	0.40	0.40
21.8	2 NH ₃ , CO ₂	71	35.9	CO ₂	69.9	0.98	0.51	0.53
20.7	"	65.8	12.9	NH ₃	141.6	2.15	0.20	0.09
10.1	NH ₃ , H ₂ S	184	43.2	NH ₃	372.8	2.02	0.23	0.22
10.1	"	184	35.9	H ₂ S	379.1	2.06	0.19	0.23
18.3	2 NH ₃ , CO ₂	55	23.1	CO ₂	122.3	2.22	0.42	0.38
21.6	"	69.9	2.1	NH ₃	201.2	2.88	0.03	0.05
4.1	NH ₃ , H ₂ S	126	17.7	NH ₃	390.3	3.10	0.14	0.16
18.6	2 NH ₃ , CO ₂	53.3	19.0	CO ₂	148.9	3.28	0.32	0.31

Theorie. Sie zeigen, dass wirklich die Spannkraft bei verschiedenen Temperaturen in demselben Verhältniss vermindert wird, sobald der Druck des überschüssigen Gases dasselbe Vielfache der Dampfspannung im leeren Raum ist. Wird z. B. der Ammoniakdruck annähernd eben so gross gemacht, als im leeren Raum die Dampfspannung war, so wird diese Dampfspannung auf 0.4 ihres Werthes herabgedrückt sowohl bei 4.1^o, wo sie 126 mm betrug, als auch bei 19.3^o, wo sie 349 mm, d. h. nahe dreimal so gross war. An meinen Versuchen konnte diese Folgerung nicht geprüft werden, weil das benutzte Temperaturintervall zu eng war.

Noch eine Rechnung anderer Art möchte ich hier anknüpfen. Die mehrfach erwähnte Constante in Gleichung 1) enthält, neben anderen von der Natur der beteiligten Stoffe abhängigen Grössen, auch die Wärmemenge, welche bei der Bildung der dissociirten Verbindung aus ihren Bestandtheilen entwickelt wird. Diese Wärmemenge übt demnach auf die Grösse der Dampfspannung Einfluss aus und es zeigt sich, dass man aus der Grösse der Dampfspannung auf die Grösse jener Wärmeentwicklung schliessen kann. Man kommt, wenn man den Zusammenhang beider Grössen näher untersucht, auf eine in der Wärmelehre wohlbekanntere Gleichung, die für jede beliebige umkehrbare, von Volumänderung begleitete Zustandsänderung gilt. Ich habe früher schon von dieser Gleichung mehrfach Anwendung gemacht zur Berechnung der Wärmeentwicklung bei chemischen Vorgängen (Vgl. *Ann. Chem. Pharm.* VIII, *Suppl.* B, 112; *diese Berichte* II, 137; IV, 847; IXa, 757) Das zu Gebote stehende unvollkommene Beobachtungsmaterial aber gestattete zwar die Art der Anwendung jene Formel zu zeigen, doch reichte es zur strengeren Prüfung der Gültigkeit derselben nicht aus. Etwas besser eignen sich hierzu die Beobachtungen an dem Ammoniumhydrosulfid und dem carbaminsauren Ammoniak, für welche beide Verbindungen auch die Dissociationswärme gemessen ist.

Die fragliche Formel lautet

$$Q = ATu \frac{dp}{dT},$$

wenn mit Q die absorbirte Wärmemenge und mit u die Volumzunahme bei der Zersetzung, bezogen auf ein Molekulargewicht der festen Verbindung, bezeichnet wird, und wenn ferner p die Dampfspannung und T die absolute (von — 273^o gezählte) Temperatur, bei welcher die Zersetzung vor sich geht, und endlich A das calorische Arbeitsäquivalent ($\frac{1}{424}$) bedeutet.

Vernachlässigt man das Volum des festen Körpers gegen dasjenige der daraus entstehenden gasförmigen Produkte, so ist u gleich dem Volum des letzteren, also = mv, wenn mit v das Volum eines

Molekulargewichts bezeichnet wird und wenn m Molekulargewichte gasförmiger Produkte entstehen. Nach dem Gay-Lussac-Mariotte'schen Gesetze ist aber $vp = RT$, wo R eine für alle Gase gleich grosse Constante bedeutet, wenn sich v auf ein Molekulargewicht bezieht. Es ist danach

$$Q = mAR \frac{T^2}{p} \frac{dp}{dT}.$$

Für den Differentialquotienten $\frac{dp}{dT}$ kann man für den vorliegenden Zweck mit hinlänglicher Genauigkeit die Differenz zweier beobachteter Werthe der Dampfspannung dividirt durch die Differenz der zugehörigen Temperaturen, $\frac{p_2 - p_1}{T_2 - T_1}$ setzen, wenn man nur das Temperaturintervall nicht sehr gross wählt. Für p und T sind dann die Mittelwerthe von p_1 und p_2 resp. T_1 und T_2 zu nehmen.

Die calorimetrischen Messungen, aus welchen die Zersetzungswärmen der beobachteten Verbindungen sich ableiten lassen, sind zwischen $15-20^\circ$ angestellt. Ich habe daher zur Berechnung derselben Wärmemenge aus der Spannung eine Reihe von Beobachtungen in der Nähe dieser Temperaturen ausgewählt und für je zwei aufeinanderfolgende die Rechnung ausgeführt. Die Resultate, zunächst für das Ammoniumhydrosulfid nach Isambert's Versuchen, sind im Folgenden zusammengestellt. m ist für diese Verbindung gleich 2, die Constante AR wurde gleich 1,997 gesetzt.

Temperatur C.	Dampfspannung	Wärmeentwicklung	
9.5 ⁰	175 mm	24.65 Cal.	bei 10.7 ⁰
12.0 ⁰	212 -	21.86 -	- 13.5 ⁰
15.0 ⁰	259 -	24.24 -	- 16.5 ⁰
18.0 ⁰	322 -	20.61 -	- 20.0 ⁰
22.0 ⁰	410 -	22.64 -	- 23.5 ⁰
25.1 ⁰	501 -		

Die berechneten Wärmemengen differiren, wie man sieht, nicht unwesentlich von einander, in Folge der Beobachtungsfehler in den Spannungen. Hätte man die beobachteten Spannungen vorher graphisch oder durch eine Interpolationsformel zu einer stetigen Reihe vereinigt, so hätte man auch für die Wärmemenge Werthe gefunden, die sich langsam, aber stetig mit der Temperatur geändert hätten. Der Mittelwerth aus den erhaltenen Zahlen muss aber auch ohnedies dem wahren Werthe der Wärmeentwicklung für die mittlere Temperatur annähernd gleich sein, wenn die benutzte Formel gültig ist. Als Mittelwerth findet sich aber 22,8 Cal. Die calorimetrische Bestimmung ergiebt dagegen 22.6—23.0 Cal. ((NH₄S, aq) = - 3.25 Berthelot; (H₂Saq, NH₃aq) = + 6.19 Thomsen; (H₂S, aq) = + 4.75 Thom-

sen; $(\text{NH}_3, \text{aq}) = + 8.43$ Thomsen, $+ 8,8$ Berthelot). Die Uebereinstimmung ist in der That vortrefflich.

Für die Dampfspannung des carbaminsauren Ammoniaks hat Naumann (a. a. O.) nach seinen zahlreichen Beobachtungen Mittelwerthe zusammengestellt. Ich entnehme denselben die folgenden, für das Temperaturintervall von $8-28^\circ$, um daraus die Zersetzungswärme für 5 verschiedene Temperaturen zu berechnen. m ist dabei gleich 3 zu setzen, weil ein Molekül $\text{N}_2\text{H}_6\text{CO}_2$ drei Moleküle Zersetzungsprodukte liefert. Man findet:

Temperatur C.	Dampfspannung	Wärmeentwicklung	Dampfspann. berechnet
8°	25.7 mm	34.10 Cal. für 10^0	24.6 mm
12°	34.0 -	38.37 - - 14^0	33.9 -
16°	46.5 -	37.07 - - 18^0	46.6 -
20°	62.4 -	39.67 - - 22^0	63.4 -
24°	84.8 -	37.77 - - 26^0	85.7 -
28°	110.0 -		112.1 -

Die berechneten Einzelwerthe der Wärmemenge zeigen auch hier beträchtliche Differenzen, welche von Unregelmässigkeiten in der Reihe der benutzten Spannungen herrühren. Der Mittelwerth beträgt 37.39 Cal. Man würde diese Zahl constant für jedes der fünf Temperaturintervalle finden, wenn man statt der von Naumann angenommenen Mittelwerthe der Spannung die in der letzten Spalte als „berechnet“ angegebenen Spannungen der Rechnung zu Grunde legen würde. Mit den direkt beobachteten Spannungen vertragen sich diese berechneten vollständig ebensogut.

Calorimetrisch fand E. Lecher (*Wiener Sitzungsberichte* 1879, II. Abth.) die Wärmemenge, welche bei der Bildung von carbaminsaurem Ammoniak aus NH_3 und CO_2 entwickelt wird = 37.7 Cal. Auch hier herrscht also die beste Uebereinstimmung. Die merkwürdige Beziehung, welche die Wärmetheorie zwischen der Zersetzungswärme und der Dissociationsspannung fordert, zwischen Grössen, die auf ganz verschiedenen Wegen mit ganz verschiedenen Mittel unabhängig von einander gemessen werden, und die von verschiedenen Beobachtern gemessen worden sind, wird an beiden Beispielen durch die Beobachtung bestätigt, soweit deren Genauigkeit reicht.

Noch für ein drittes Beispiel lässt sich nach obiger Formel die Zersetzungswärme berechnen und mit der calorimetrischen Messung vergleichen, nämlich für die Verbindungen des Chlorsilbers mit Ammoniak.

Nach meinen Spannungsmessungen hat man bei 12° (*diese Berichte* IX, 756) für:

	$2 \text{AgCl}, 3 \text{NH}_3$	$\text{AgCl}, 3 \text{NH}_3$
p	$= 31.9 \text{ mm}$	520.0 mm
$\frac{dp}{dt}$	$= 1.95 -$	$30.0 -$
woraus Q	$= 9.8 \text{ Cal.}$	9.3 Cal.

Nach Isambert (*Compt. rend.* 86, 969) ist aber calorimetrisch gemessen:

$$Q \text{ für } 1 \text{NH}_3 = 11.6 \text{ Cal.} \quad 9.5 \text{ Cal.}$$

Bei der ammoniakreicheren Verbindung, $\text{AgCl}, 3 \text{NH}_3$, ist auch hier die Uebereinstimmung gut, bei der anderen jedoch ist durch irgend einen störenden Umstand eine grössere Differenz hervorgebracht, die wohl spätere Versuche beseitigen werden.

Ich habe mir erlaubt, die Aufmerksamkeit der Fachgenossen wiederholt auf die Beziehungen des zweiten Hauptsatzes der Wärmetheorie zu den chemischen Erscheinungen zu lenken, weil ich dieselben von hervorragender Bedeutung für die Thermochemie halte. Wenn es einmal gelungen ist, an der Hand des eingangs erwähnten Satzes die Bedingungen des chemischen Gleichgewichtes näher kennen zu lernen, dann wird man auch besser verstehen, welche Bedingungen den Verlauf einer chemischen Reaktion regeln. Dass die heute beliebte, einseitige und willkürliche Berücksichtigung der auftretenden Wärmemengen nicht zu diesem Ziele führt, dürfte theoretisch wie thatsächlich bereits entschieden sein.

Heidelberg, Mai 1881.

229. K. Heumann: Die entleuchtende Wirkung der Luft in der Flamme des Bunsen'schen Brenners.

(Eingegangen am 25. Mai.)

Das letzte Heft der Annalen der Chemie ¹⁾ enthält eine längere Abhandlung des Hrn. R. Blochmann über „die Ursachen des Leuchtendwerdens der Flamme des Bunsen'schen Brenners in Folge des Erhitzens der Brennerröhre“, ein Thema, dass ich u. A. vor 5 Jahren gelegentlich einer grösseren Arbeit über die Theorie der Leuchtflammen ebenfalls besprochen hatte ²⁾.

Aus dem durch die Ueberschrift der Blochmann'schen Arbeit angedeuteten Versuch hatte Wibel die Folgerung gezogen, dass die Entleuchtung durch Luft nur eine Folge der Abkühlung sei; ich aber wies diese Folgerung auf das Entschiedenste zurück, da es durchaus

¹⁾ Bd. 207, S. 167.

²⁾ Ann. Chem. Bd. 181, S. 129 ff.