

159. Br. Lachowicz: Ueber die Absorption der strahlenden Wärme durch die Flüssigkeiten.

(Eingegangen am 28. Februar; mitgetheilt in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Werden Wärmestrahlen durch irgend eine Flüssigkeit geleitet, so erleidet bekanntlich die Wärmemenge derselben eine Veränderung, indem ein Theil der Wärme, dessen Grösse von der Qualität sowie der Dicke der Flüssigkeitsschicht abhängt, zurückgehalten wird, während der andere ungehindert weiter fortgepflanzt wird.

Ueber diese Eigenschaft der Flüssigkeiten liegen nur spärliche Untersuchungen vor. Der einfachste Weg, auf welchem man zum Ziele gelangen wollte, war namentlich dieser, dass die Flüssigkeiten in irgend ein Gefäss mit planparallelen Wänden eingeschlossen wurden und deren Vermögen des Durchlassens der Wärmestrahlen untersucht. Dieses Prinzip rührt von Tyndall her, welcher bei seinen Untersuchungen über das Wesen der strahlenden Wärme darauf hingewiesen hat, dass verschiedene Flüssigkeiten verschiedene Wärmemengen durchlassen. In späteren Untersuchungen von Schultz-Sellack und Aymonnet wurde dasselbe beibehalten. Die Berechnung der Resultate geschah sehr einfach: wird die Wärmemenge, welche das leere Gefäss durchlässt, $= a$ und diese, welche durch das gefüllte Gefäss durchgeht, $= b$ gesetzt, so ist $a - b = x$, die Wärmemenge, welche durch die betreffende Flüssigkeit zurückgehalten wird. Schultz-Sellack¹⁾ hat nur einige Flüssigkeiten untersucht und vorzugsweise die Werthe für $a - x$ angegeben. Aymonnet²⁾ untersuchte vierzehn verschiedene Wasserlösungen anorganischer Körper und gegen acht organische Flüssigkeiten und berechnete die Werthe für $a - b$, die er als das Absorptionsvermögen der betreffenden Substanzen bezeichnete. Die beiden letzten Forscher haben auch Schlüsse auf die Abhängigkeit von der chemischen Structur, sowie auf das Absorptionsvermögen der Atome gezogen.

Diese Bestimmungen entbehren jedoch der wahren Werthe, weil die Reflexionswirkungen nicht berücksichtigt wurden. Es ist namentlich zweifache Reflexion zu berücksichtigen: die an den inneren Wänden des Gefässes und die der Flüssigkeit selbst. Die erste ändert sich, wenn das Gefäss gefüllt ist; es lässt sich deshalb die durch die Flüssigkeit zurückgehaltene Wärmemenge nicht durch blossen Abzug der Wärme, welche das Gefäss zurückhält, berechnen. Verschiedene Flüssigkeiten besitzen unzweifelhaft auch verschiedenes Reflexionsvermögen und die Werthe, welche als das Absorptionsvermögen galten, bestehen wenigstens aus zwei Componenten.

¹⁾ Pogg. Ann. 139, 182.

²⁾ Compt. rend. 83, 971; 84, 259.

Dass die Wirkungen der Reflexion nicht unterschätzt werden können und dass sie einen grossen Theil an dem Zurückhalten der Wärmestrahlen ausmachen, lässt sich annähernd aus einem concreten Falle ersehen.

Es werden durch zwei ungleich dicke Schichten von Wasser Wärmestrahlen durchgeleitet und deren Menge durch eine mit einem Galvanometer verbundene Thermosäule gemessen. Die eine Wasserschicht ist mehr als dreimal so dick, wie die andere. Beide sind eingeschlossen in Gefässen, welche gleiche Wärmemengen durchlassen. Folgende Tabelle giebt die Werthe der Wärmemengen an, welche durch die beiden Schichten durchgelassen werden:

Von der Wärmemenge	lassen durch		
	leere Gefässe	gefüllte Gefässe	
331	201	57	38

Wäre die Reflexion im Verhältniss zur Absorption der dünneren Wasserschicht gering, so könnte man doch erwarten, dass der Unterschied der absorbirten Wärmemenge durch eine dreimal so dicke Schicht viel grösser sein wird, als es im vorliegenden Beispiele der Fall ist.

Dieses Thema wiederum unternehmend, habe ich mir vorgenommen, verschiedene Flüssigkeiten von bestimmter chemischer Zusammensetzung auf deren Absorptionsvermögen zu prüfen. Die vorliegende Arbeit hat den Zweck anzugeben, wie sich die Verhältnisse nach der Beseitigung der Reflexionswirkungen bei der Untersuchung selbst gestalten, sowie das Verhalten einer Reihe von Körpern anzuführen, woraus sich die Richtung der weiteren Untersuchungen ergeben soll.

Die Apparate, deren ich mich bediente, waren mit einigen Abänderungen im Prinzip ähnlich denen, mit welchen noch Tyndall experimentirte. Als Wärmequelle diente, anstatt einer glühenden Platinspirale, eine gewöhnliche leuchtende Gasflamme, die mit einem Glascylinder umgeben und mit einem Reflector versehen war. Zwischen zwei Messingschirmen, die vor der Lampe aufgestellt waren, befand sich ein 15.5 cm langes, innen geschwärztes Messingrohr, welches von aussen durch Wasser gekühlt wurde. Der Zweck desselben war es, möglichst parallele Strahlen gegen das Untersuchungsobject zu leiten und die Erwärmung des Apparates zu verhüten. Das Rohr hatte einen Durchmesser von 2.5 cm und endete unmittelbar vor dem Gefässe, in welchem die Flüssigkeiten untersucht wurden. Durch eine federartige Vorrichtung konnte das letztere an den weiter entfernten

Schirm angedrückt und immer in derselben Lage aufgestellt werden. Die Oeffnung im Schirme hatte den Durchmesser des Rohres. Hinter den beiden Schirmen befand sich noch ein grosser, doppelwandiger Schirm aus Weissblech, welcher, mit Wasser gefüllt, den Zweck hatte, die Temperatur bei der Thermosäule unabhängig von der nach und nach sich verbreitenden Wärme der Lampe zu machen. Verschiedene andere Schirme schützten die Thermosäule vor zufälligem Wärmezufluss. Der Gasdruck der Lampe wurde durch einen Wassermanometer regulirt. Das Gefäss war 17.5 cm von der Lampe und die Scala des Galvanometers 144.5 cm von dem Spiegel entfernt.

Die Untersuchung der absorbirten Wärmemenge geschah in zwei gläsernen Trögen, welche mit zwei planparallelen dünnen Glasplatten geschlossen waren. Die Entfernung der Glasplatten im Troge I hat 1.65 mm, im Troge II 5.3 mm betragen. Die beiden Tröge liessen genau dieselbe Wärmemenge durch.

Die Entfernungen der einzelnen Theile des Apparates, besonders der Scala des Galvanometers, wurden so bemessen, damit auch sehr kleine Unterschiede der durchstrahlenden Wärme bestimmt werden konnten. Die Erzielung einer constanten Temperatur in den Apparaten machte die meisten Schwierigkeiten, da die Zimmertemperatur sich unmerklich änderte. Die Fehler, die daraus entstehen konnten, trachtete man durch mehrere Bestimmungen der gesuchten Werthe zu beseitigen.

Die Reflexionswirkungen wurden dadurch eliminirt, dass zwei ungleich dicke Schichten jeder Flüssigkeit in ihrem Verhalten verglichen wurden. Zu diesem Zwecke dienten die oben erwähnten, gläsernen Tröge.

Wird aus der Wärmemenge, welche das gefüllte, dickere Gefäss (II) nicht durchlässt, die Wärme, welche das gefüllte Gefäss I zurückhält, eliminirt, so wird die durch den Unterschied der Flüssigkeitsschichten absorbirte Wärme resultiren. Bedeuten nun W_1 und W_2 die Wärmemengen, welche aus den gefüllten Gefässen I und II austreten und beträgt die durch den Unterschied der Schichten durchgelassene Wärmemenge a -pCt. und die absorbirte b -pCt. der eingetretenen, so ist

$$W_1 \frac{a}{100} = W_2$$

daraus

$$a = \frac{100 W_2}{W_1} \quad (1)$$

und ferner

$$W_1 - \frac{W_1 b}{100} = W_2$$

daraus

$$b = \frac{100 (W_1 - W_2)}{W_1} \quad (2)$$

Die Werthe der Gleichungen 1) und 2) sind in Procenten ausgedrückt und müssen sich als solche ergänzen; es ist also auch $a = 100 - b$ und $b = 100 - a$.

Beträgt die Dicke der Schicht, deren a bestimmt wurde, p -Einheiten und wird die Wärmemenge, welche nur q -Einheiten durchlassen, gesucht, so denken wir uns diese Schicht in $\frac{p}{q}$ -Theile getheilt, deren jeder, nehmen wir an, a' -pCt. der eintretenden Wärme durchlässt. Da aus der eintretenden Wärmemenge W_1 nur a' -pCt. durch jeden Theil durchgelassen werden und im Ganzen sich $\frac{p}{q}$ -Theile befinden, so ist

$$W_1 \left(\frac{a'}{100} \right)^{\frac{p}{q}} = W_2$$

daraus

$$\log a' = \log 100 + \frac{q}{p} (\log W_2 - \log W_1) \quad (3)$$

Das Absorptionsvermögen b' der gesuchten q -Einheiten beträgt somit $b' = 100 - a'$.

Ist die Flüssigkeitsschicht im Gefäss I in m - und die im Gefässe II in n -Theile getheilt und lässt jeden der genannten Theile α -Wärme durch, wo α einen Bruchtheil bedeutet, so ist

$$\frac{\alpha^m}{\alpha^n} = \frac{W_1}{W_2}$$

daraus

$$\log \alpha = \frac{1}{m-n} (\log W_1 - \log W_2) \quad (4)$$

Das Absorptionsvermögen dieses Theiles beträgt somit $1 - \alpha$ oder in Procenten $100 - 100 \alpha$.

Die folgende Tabelle enthält eine Anzahl von Körpern, deren Absorptionsvermögen nach den obigen Formeln berechnet wurde. Die gelösten Körper wurden in solchen Verhältnissen abgemessen, damit möglichst gesättigte Lösungen zur Untersuchung kommen könnten. Zur leichteren Vergleichung wurde Rücksicht auf die Molekülzahl genommen.

Die erste Spalte der Tabelle enthält die Zahlen für das Absorptionsvermögen der untersuchten Flüssigkeitsschicht von 3,65 mm Dicke, welche nach der Formel 1) oder 2) berechnet wurden. Die zweite Spalte enthält das Absorptionsvermögen einer Schicht von 1 mm Dicke, nach den Formeln 3) oder 4) berechnet. Die angegebenen Werthe sind im Mittel aus mehreren Bestimmungen genommen. Die Zahl derselben hat 10—18 betragen. Wo es sich um die Vergleichung zu einer Gruppe gehörenden Flüssigkeiten handelte, wurden alle bei denselben Bedingungen untersucht.

Anorganische Körper	$\frac{100(W_1 - W_2)}{W_1}$	$100 - a' = b'$		$\frac{100(W_1 - W_2)}{W_1}$	$100 - a' = b'$
H ₂ O	35.4	11.3	0.03 g Berlinerblau in 200 g Wasser	79	37
KCl + 15 H ₂ O	37.8	12.2	0.03 g Anilingerün in 200 g Wasser	38	12
NaCl + 15 H ₂ O	37.2	12.0	H ₂ SO ₄ + $\frac{1}{2}$ H ₂ O	23.7	7.1
KJ + 10 H ₂ O	36.7	11.8	H ₂ SO ₄ + 1 H ₂ O	24.9	7.6
KNO ₃ + 25 H ₂ O	36.2	11.6	H ₂ SO ₄ + 10 H ₂ O	28.4	8.8
NaClO ₃ + 10 H ₂ O	36.1	11.6	NaOH + 10 H ₂ O	27.3	8.4
MnCl ₂ + 10 H ₂ O	35.2	11.3	NH ₃ + 6 H ₂ O	35.8	11.4
K ₂ CO ₃ + 40 H ₂ O	30.8	9.6	HNO ₃ + 6 H ₂ O	27.0	8.3
K ₂ Cr ₂ O ₇ + 150 H ₂ O	35.1	11.2	HCl + 6 H ₂ O	30.2	9.4
K ₂ CrO ₄ + 25 H ₂ O	33.4	10.5	CaCl ₂ + 6 H ₂ O (flüssig)	34.3	10.8
KMnO ₄ + 160 H ₂ O ¹⁾	44.5	14.1	CaCl ₂ + 10 H ₂ O	36.4	11.6
Fe ₂ Cl ₆ + 10 H ₂ O	35.8	11.3	CaCl ₂ + 20 H ₂ O	35.6	11.3
CuCl ₂ + 10 H ₂ O	88	44	H ₂ O	35.4	11.3
CuCl ₂ + 100 H ₂ O	85	40			
CuSO ₄ + 100 H ₂ O	84	39			
NiCl ₂ + 100 H ₂ O	77	36			

¹⁾ Eine Schicht von 3 mm Dicke war für die Lichtstrahlen gänzlich undurchdringlich.

Organische Flüssigkeiten	$\frac{100(W_1 - W_2)}{W_1}$	$100 - a' = b'$		$\frac{100(W_1 - W_2)}{W_1}$	$100 - a' = b'$
Methylalkohol	42.0	13.9	Aethyläther	27.3	8.4
Aethylalkohol	41.6	13.8	Aceton	27.4	8.4
Propylalkohol	40.4	13.3			
Isopropylalkohol	39.6	13.0	Essigsäure	31.3	9.8
Isobutylalkohol	39.7	13.0			
Isoamylalkohol	39.6	13.0	Chloroform	13.2	3.8
			Schwefelkohlenstoff	0.1	0.0
Allylalkohol	40.8	13.5			
Glycerin (1.25)	36.1	11.6	Benzol	28.4	8.7
			Toluol	24.8	7.6
Aethylalkohol	41.6	13.8	Xylole	24.2	7.5
Wasser	35.4	11.3	Pseudo-Cumol	25.3	7.7
$1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{OH} + 1 \text{ H}_2\text{O}$	38.9	12.6			
			Pyridin	27.2	8.2
Isoamylalkohol	39.6	13.0	Chlorbenzol	22.5	6.8
Isoamylchlorid	27.4	8.4	Nitrobenzol	21.0	6.2
$1 \text{ C}_2\text{H}_5 \cdot \text{OH} + 1 \text{ C}_2\text{H}_5\text{Cl}$	33.7	10.3	Anilin :	29.5	9.2

Was die Genauigkeit der erhaltenen Zahlen anbelangt, so muss vor Allem auf die Art, auf welche die Reflexionswirkungen beseitigt wurden, hingewiesen werden. Der Umstand namentlich, dass durch das Eliminiren der Wärme, welche das gefüllte Gefäss I zurückhält, manchmal nur eine geringe und bei verschiedenen Flüssigkeiten verschiedene Wärmemenge zur Disposition bleibt, verursacht, dass die Resultate, je nach der Flüssigkeit, welche untersucht wurde, mit verschiedener Genauigkeit ausfallen. Beträgt z. B. die aus dem Gefäss I austretende Wärmemenge 100 im Scalenausschlage, so lässt sich, bei sonst günstigen Bedingungen, noch die erste Decimale in den Grenzen von drei Einheiten ziemlich genau bestimmen, denn es kann noch der dritte Theil eines Scalentheiles mit ziemlicher Genauigkeit abgelesen werden. Bei der Untersuchung des Wassers und ungefärbter Lösungen wurden nur 80—105 im Scalenausschlage erhalten, bei stark absorbirenden Lösungen sogar nur 10—30; während bei allen wenig absorbirenden, oder wenig reflectirenden Flüssigkeiten, zu welchen alle organischen gehören, ein Scalenausschlag bis über 200 erhalten wurde. Findet bei den zuletzt genannten das eine oder das andere statt, so kann auch die zweite Decimale mit ziemlicher Genauigkeit bestimmt werden, was aber in den erhaltenen Zahlen, wegen verschiedener störender Einflüsse bei der Untersuchung, nicht erreicht werden konnte. Dasselbe bezieht sich auch auf die ersten Decimalen der angegebenen Zahlen der ersten Spalte für Wasserlösungen. Die Werthe für Lösungen der Kupfer- und Nickelsalze konnten nur annähernd bestimmt werden.

Wie daraus erhellt, hängt die Versuchsanordnung von der Genauigkeit ab, welche erreicht werden soll. Wie weit diese Genauigkeit reichen soll, lässt sich aus den angeführten Zahlen ersehen.

Ich enthalte mich, jeden voreiligen Schluss aus dem Verhalten der untersuchten Körper zu ziehen, wenn auch nur aus dem Grunde, weil es noch nicht bekannt ist, wie sich diese Körper gegenüber einer anderen Wärmequelle verhalten werden. Es ist nicht unwahrscheinlich, dass die Unterschiede in manchen Gruppen bei Anwendung anderer Wärmestrahlen mit grösserer Schärfe hervortreten werden. An dieser Stelle muss nur bemerkt werden, dass sich hier die frühere Beobachtung von Schultz-Sellack über die Diathermansie der Chlor-, Brom- und Jod-Verbindungen der Elemente für Kohlenrusswärme, nicht bestätigt findet. Es zeigt sich auch, dass, aus den gefärbten Salzen, die rothe Farbe der Lösung keine grosse Aenderung des Absorptionsvermögens verursacht; während grüne und blaue Lösungen am meisten absorbiren. Unter den letzten scheinen nur die Metallfarben grosses Absorptionsvermögen zu besitzen. Die organischen Flüssigkeiten zeigen im allgemeinen ein kleineres Absorptionsvermögen, als das Wasser. Die Ausnahme bilden die Alkohole.

Es braucht nicht hervorgehoben werden, dass das Absorptionsvermögen der festen Körper sich viel bequemer bestimmen lässt, wo zugleich die Grösse der Reflexion auf einfache Weise berechnet werden kann. Für die letztere lassen sich auch bei Flüssigkeiten manche Thatsachen beobachten.

Als Regel kann im Allgemeinen bei der Untersuchung beobachtet werden, dass Körper, welche mehr Wärmestrahlen absorbiren, weniger von denselben durchlassen. Es findet sehr oft auch das umgekehrte Verhältniss statt. Die Alkohole besitzen, wie es sich herausstellte, ein grösseres Absorptionsvermögen als das Wasser. Werden aber gleiche Schichten der Durchstrahlung derselben Wärmemenge ausgesetzt, so findet man, dass die Alkohole viel mehr Wärme durchlassen als das Wasser. Es wurden z. B. folgende Scalenausschläge bei denselben Bedingungen für das Gefäss I erhalten:

Normalstand	Wasser	Methyl-Alkohol	Aethyl-Alkohol	Propyl-Alkohol	Isobutyl-Alkohol	Isoamyl-Alkohol
493	591	648.5	656	665.2	673	676

Dieser ziemlich grosse Unterschied der durchgelassenen Wärmemengen kann nur von verschiedenen Reflexionswirkungen herrühren und es ist sehr wahrscheinlich, dass diese auf das kleinere Reflexionsvermögen der Alkohole zurückzuführen sind.

Es hat schon Fletscher-Barret¹⁾ beobachtet, dass stark diathermane Flüssigkeiten, zwischen zwei Glas- oder Steinsalzplatten gebracht, mehr Wärme durchlassen, als das Gefäss allein. Dasselbe wurde bei Untersuchung des Schwefelkohlenstoffs beobachtet. Es wurden dabei folgende Scalenausschläge erhalten:

Gefässe					Wärmestärke
Normalstand	leer	gefüllt			
511	753	I	II		
		778	777.5		914

Wird in diesem Falle die Absorption des Schwefelkohlenstoffs im Gefäss I = 0 gesetzt, so beträgt die Verringerung der Reflexion des Gefässes an den inneren Wänden allein $\frac{25}{136} = \frac{18.4}{100}$. Wenn wir dazu den Rest dieser Reflexion an den inneren Wänden, dann die an den äusseren Wänden und die Reflexion der Flüssigkeit selbst addiren,

¹⁾ Ann. d. chim. (4) XV, 471.

so wird das übrig bleibende als Absorption der beiden Glasplatten resultiren. Diese Betrachtung führt aber zu dem Schlusse, dass das Absorptionsvermögen des Glases nicht so viel betragen kann, wie es gegenüber den Steinsalzplatten angenommen wurde.

Leipzig, im Februar.

160. Hermann Thoms: Zinkchloridammoniak.

(Eingegangen am 17. März.)

Sehr constante Verbindungen zwischen Zinkchlorid und Ammoniak sind seit längerer Zeit bekannt und von verschiedenen Forschern studirt worden. Schon Berzelius berichtet von einem Chlorzinkammoniak der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2 + \text{NH}_3$, welches nach Persoz dadurch entsteht, dass wasserfreies Chlorzink mit Ammoniak erwärmt wird. Ein in regulären Octaëdern krystallisirendes Salz von der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2, 5\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ ist in neuerer Zeit beobachtet worden und wird erhalten, wenn zu einer Lösung von festem Zinkchlorid in concentrirtem Ammoniak noch Ammoniak zugeleitet wird, bis ein krystallinisches Pulver sich auszuscheiden beginnt, welches im verschlossenen Gefäss bei gelinder Wärme wieder gelöst wird. Nach dem Erkalten bilden sich sodann grosse reguläre Octaëder von obiger Zusammensetzung (siehe Geuther's Lehrbuch der Chemie, p. 456). Leitet man hingegen in eine heisse concentrirte Lösung von Zinkchlorid Ammoniak, bis sich der Niederschlag wieder gelöst hat, so scheiden sich beim Erkalten perlmutterglänzende Blättchen aus, welche der Formel $\text{ZnCl}_2, 4\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ entsprechen. Aus der Mutterlauge hiervon oder aus einer mit Ammoniakflüssigkeit bis zum Wiederauflösen versetzten, kalten verdünnten Zinkchloridlösung krystallisiren beim Abdampfen rhombische Säulen von der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2$.

Letztere Verbindung bildet sich, wie ich beobachtet habe, gleichfalls beim Auflösen von frisch gefälltem Zinkhydroxyd in concentrirter Salmiaklösung und Abdampfen der Flüssigkeit auf dem Wasserbade. Trocken es, durch Glühen von gefälltem Zinksubcarbonat erhaltenes Zinkoxyd löst sich nur langsam und unvollständig in concentrirter Salmiaklösung, doch krystallisirt beim Einengen der Lösung gleichfalls ein Salz von der Zusammensetzung $\text{ZnCl}_2(\text{NH}_3)_2$ heraus. Dasselbe bildet farblose, sehr luftbeständige, rhombische Krystalle, welche in Wasser nicht löslich sind, beim Kochen mit demselben sich zersetzen, indem Ammoniak entweicht und Zinkoxychlorid sich abscheidet. Leicht