XV. Einige Bemerkungen zu Hrn. Thomsen's Versuchen über die specifische Wärme wässriger Lösungen; von A. Wüllner.

Im dritten Hefte dieses Jahres theilt Hr. Julius Thomsen eine große Anzahl Bestimmungen von specifischen Wärmen wässriger Lösungen mit. In der Einleitung zu seiner Mittheilung hält derselbe es für angemessen, seine Untersuchung damit zu motiviren, daß die früheren von den Hrn. Schüller, Andrews und Person mitgetheilten Versuche nach einer Methode angestellt seyen, welche selbst bei sorgfältiger Ausführung keine genauen Resultate zu geben vermöge.

Obwohl die Versuche des Hrn. Schüller in meinem Laboratorium angestellt sind, so würde mich diese Ansicht des Hrn. Thomsen doch nicht zu der geringsten Aeußerung veranlassen; was mich zu einigen Bemerkungen zwingt, sind dessen Ausführungen über die Correction wegen des Einflusses der Temperatur der Umgebung auf jene des Calorimeters, und die Art, wie mein Name da hineingezogen wird. Zwar sollten auch diese Bemerkungen überflüssig seyn, da dieser Gegenstand oft genug, noch neuerlich in Folge der Discussion zwischen den HH. Pape und Regnault, in diesen Annalen behandelt ist; aber wenn selbst diejenigen, welche eine Frage bearbeiten, sich nicht die Mühe geben die früheren Abhandlungen zu beachten, so kann man es den Lesern der Thomsen'schen Mittheilung nicht zumuthen, daß sie zur Prüfung der Behauptung des Hrn. Thomsen auf die frühere Literatur zurückgehen.

Hr. Thomsen behauptet, die Correction für den Einfluß der Lufttemperatur aufs Calorimeter liefse sich schwierig genau machen, weil man nicht mit Sicherheit den Punkt bestimmen könne, wo die Temperatur des eingetauchten Körpers sich mit derjenigen des Wassers ausgeglichen habe. Ein Blick auf die Details der Versuche zeige das deutlich.

Da Hr. Schüller nicht die zur Berechnung der Versuche nöthigen Einzelheiten mittheile, sondern nur anführe, daß er dieselbe Methode wie Hr. Wüllner anwende, so müsse er auf die Abhandlung des Hrn. W. in diesen Annalen Bd. 133 zurückgehen, wo die Berechnung dieser Correction für einen einzelnen Versuch mit den nöthigen Details angeführt sey (Seite 297). Hr. Thomsen referirt dann den erwähnten Versuch, bei welchem ich gezeigt hatte, daß die an dem beobachteten Maximum anzubringende Correction $0^{\circ},002$, also fast vollständige Compensation erreicht sey, hält es für eine Hypothese, daß die Temperatur des Körpers mit dem 11 Intervall nach dem Eintauchen jener des Calorimeters gleich geworden, und behauptet dann, daß die Correction unbedingt nach falschen Principien berechnet sey. Zum Erweise dessen rechnet er die Correction, wie sie nach seiner Ansicht gerechnet werden muß, und findet die an dem Maximum anzubringende gleich $0^{\circ},02$, also 10 mal größser, wie ich sie berechnet hatte.

Was nun zunächst die letztere Behauptung betrifft, so würde Hr. Thomsen das Unzutreffende derselben sofort erkannt haben, wenn er sich die Mühe gegeben hätte, das Princip der Methode, nach welcher ich die Correction berechnet habe, aufzusuchen, oder auch nur die Abhandlung des Hrn. Pfaundler, auf welche ich mich dort beziehe, nachzusehen. Denn die Methode, nach welcher die Correction von mir berechnet ist, es ist, wie ich an jener Stelle hervorhob, die Regnault'sche, ist genau jene, welche auch Hr. Thomsen zum Erweise der Unrichtigkeit meiner Rechnung anwendet. Man berechnet die Temperaturcorrection für jedes Intervall von 20 Secunden unter der Voraussetzung, daß während dieser kurzen Zeit die Temperatur constant und gleich der mittleren des Intervalls gewesen, und bildet die Summe aller einzelnen Correctionen. Daß Hr. Thomsen statt der von mir gerechneten eine 10 mal größere Correction findet, liegt daran, daß er statt der von mir angegebenen Zahl willkürlich eine andere einsetzt, und daß er, anstatt genau zu rechnen, nur einen Ueberschlag

macht. Ich sage, Seite 298 meiner Abhandlung ausdrücklich, daß von der 12. Beobachtung an die Temperatur regelmäßig um etwa $0^{\circ},003$ in jedem Intervall sinke, Hr. Thomsen setzt statt dessen $0^{\circ},004$, wohl deshalb, weil bei der Beobachtung 17.20" irrthümlich 24,20 anstatt 24,205 — steht. Aber selbst mit der von Hrn. Thomsen angenommenen Zahl würde die Correction nicht die von Hrn. Thomsen berechnete, sondern die am Maximum anzubringende Correction würde $0^{\circ},015$, also immer erst drei viertel der Thomsen'schen.

Der eigentliche Einwurf, den Hr. Thomsen gegen die Möglichkeit der Berechnung der Correction erhebt, man wisse nicht, wann der eingetauchte Körper die Temperatur des Calorimeters angenommen habe, ist schon durch die Abhandlungen der HH. Regnault (diese Annalen Bd. 122) und Pfaundler (Bd. 129) widerlegt; es genügt deshalb die Bemerkung, daß es bei dieser Berechnung der Correction gar nicht darauf ankommt zu wissen, wann die Gleichheit der Temperaturen eintritt, sondern darauf, die Beobachtungen so lange fortzuführen bis diese Gleichheit sicher eingetreten ist. Das aber erkennt man an dem Gange der Temperatur unzweideutig, indem ein in jedem Zeitintervall gleiches Sinken der Temperatur erst dann eintritt, wenn der Körper keine Wärme mehr an das Calorimeter abgibt. Nimmt man eine Temperatur als Endtemperatur, nachdem man einige Intervalle das constante Sinken der Temperatur beobachtet hat, so hat bei dieser der Körper sicher die Temperatur des Calorimeters; ob er sie schon eine zeitlang gehabt hat, daß ist bei dieser Methode der Correctionsberechnung ohne Einfluß, und das ist gerade ihr Vorzug.

Welchen Zweck Hr. Thomsen bei seinen Bemerkungen verfolgt hat, ist mir unklar. Ich verstehe es wohl, daß jemand frühere Versuche und andere Methoden kritisirt und als ungenau darzustellen sucht, wenn er nach seiner Methode Resultate erhält, welche von den früheren erheblich abweichen. So würde ich es sehr wohl verstanden haben, wenn Hr. Thomsen in diesen Annalen eine gründliche

Kritik der Versuche der HH. Favre und Silbermann gegeben hätte, deren Resultate von den seinigen beträchtlich abweichen¹⁾. Die Versuche des Hrn. Schüller dagegen stimmen mit denen des Hrn. Thomsen so nahe überein, wie es bei derartigen Versuchen nur bei der sorgfältigsten Ausführung möglich ist, die größte von Hrn. Thomsen angegebene Abweichung beträgt etwa 2 Proc. des für die specifische Wärme erhaltenen Werthes. Hr. Thomsen schätzt zwar die von ihm erreichte Genauigkeit zu 0,2Proc.; indefs ohne auf die Versuche desselben an dieser Stelle näher einzugehen, kann ich doch nicht verhehlen, dafs mir das Maafs für die Genauigkeit der von Hrn. Thomsen erhaltenen Resultate der Grad der Uebereinstimmung seiner Zahlen mit denen des Hrn. Schüller bietet.

Aachen, den 2. Juni 1871.

- 1) Eine solche Kritik der Versuche von Favre und Silbermann ist auch nicht in den Berichten der deutschen chemischen Gesellschaft 1869 S. 710 enthalten, auf welche Hr. Thomsen S. 540, Bd. 140 dieser Annalen verweist. Hr. Thomsen stellt dort nur seine Zahlen mit denen der anderen Beobachter zusammen, um die Unrichtigkeit der letzteren nachzuweisen.
-