

	Reaction.	Wärmetönung.	Anmerkungen.
Sumpfgas, Aethylen und Acetylen.	(CH <sup>4</sup> , O <sup>4</sup> ) . . . . .	4. 52480°	} Wenn (C, O <sup>2</sup> ) = 96960°.
	(C <sup>2</sup> H <sup>4</sup> , O <sup>6</sup> ) . . . . .	6. 55800	
	(C <sup>2</sup> H <sup>2</sup> , O <sup>5</sup> ) . . . . .	5. 62110	
	(C, H <sup>4</sup> ) . . . . .	23760	
	(C <sup>2</sup> , H <sup>4</sup> ) . . . . .	— 4160	
	(C <sup>2</sup> , H <sup>2</sup> ) . . . . .	— 48270	

Universitätslaboratorium zu Kopenhagen, December 1873.

412. L. Pfaundler: Bemerkungen zu der Abhandlung von J. Thomsen: „Ueber den Einfluss der Temperatur auf die chemische Wärmetönung.“

(Eingegangen am 20. December.)

J. Thomsen hat kürzlich in diesen Berichten <sup>1)</sup> eine Gleichung abgeleitet, welche dazu dienen kann, die Wärmeentwicklung (Wärmetönung) beim Mischen zweier Flüssigkeiten bei der Temperatur T zu berechnen aus der bekannten Wärmeentwicklung bei der Temperatur t und den spec. Wärmen der Flüssigkeiten und ihres Gemisches zwischen diesen Temperaturen.

Diese Gleichung lautet:

$$R_T - R_t = (T - t) (q_a + q_b - q_c),$$

worin die Buchstaben folgende Bedeutung haben:

$R_T$  = Verbindungswärme bei T<sup>0</sup>,

$R_t$  = Verbindungswärme bei t<sup>0</sup>,

$q_a, q_b$  = Produkte aus den Flüssigkeitsgewichten und ihren specifischen Wärmen,

$q_c$  = Produkt aus dem Gewicht des Gemisches und seiner specifischen Wärme.

Ich erlaube mir nun, darauf hinzuweisen, dass ich vor drei Jahren ganz dieselbe Beziehung auf demselben Wege abgeleitet habe. Diese Publication findet sich in meiner Abhandlung: „Ueber die Dissociation der flüssigen Schwefelsäure und eine allgemeine Methode zur Ermittlung des Grades der Dissociation einer flüssigen Verbindung“ <sup>2)</sup>. Es heisst daselbst:

Die Grösse w (d. i. obiges  $R_t$ ) kann durch einen directen Mischversuch bei der Temperatur t bestimmt werden. Hingegen hat die genaue Bestimmung von w' (d. i. obiges  $R_T$ ) durch einen Misch-

<sup>1)</sup> VI, S. 1335.

<sup>2)</sup> Zeitschrift Chemie 1870, 67.

versuch bei der Temperatur  $T$ , die meist hoch liegt, grosse experimentelle Schwierigkeiten. Man kann sie aber auf anderem Wege ermitteln.

Man bestimmt zunächst die Wärmemenge, die abgegeben wird, wenn man  $A$  und  $B$  für sich auf  $T^0$  erhitzt und dann sie im Calorimeter abkühlt und sich vereinigen lässt, sodass die Endtemperatur bei  $t^0$  liegt. Diese Wärmemenge heisse  $W$ . Nun misst man die Wärmemenge  $W'$ , welche frei wird, wenn man das auf  $T^0$  erhitzte Gemisch von  $A$  und  $B$  bis zur nämlichen Temperatur  $t^0$  abkühlt. Diese Wärmemenge  $W'$  ist kleiner, als  $W$ , um die Grösse  $w'$ . Man hat also:

$$w' = W - W',$$

worin (wie am angegebenen Orte näher ausgeführt ist)

$$W = w + \alpha C_a (T - t) + \beta C_b (T - t)$$

$$W' = (\alpha + \beta) C_{(a+b)} (T - t).$$

Hier sind  $\alpha C_a$ ,  $\beta C_b$  und  $(\alpha + \beta) C_{(a+b)}$  dieselben Grössen, welche Thomsen mit  $q_a$ ,  $q_b$  und  $q_c$  bezeichnet hat. Durch Einführung dieser Bezeichnung in obige Gleichungen erhält man unmittelbar:

$$w' = w + (T - t) (q_a + q_b - q_c)$$

oder, indem man auch für  $w'$  und  $w$  die von Thomsen gebrauchten Buchstaben setzt:

$$R_T - R_t = (T - t) (q_a + q_b - q_c),$$

wie oben.

Soweit also diese Formel nicht schon, wie Thomsen selbst bemerkt, in der allgemeinen Wärmetheorie enthalten ist, glaube ich die Priorität für dieselbe in Anspruch nehmen zu dürfen.

In der Sitzung der physikalischen Section der Naturforscherversammlung in Leipzig vom 15. August 1872 <sup>1)</sup> hat Prof. Wüllen über eine von Dr. Winkelmann ausgeführte Untersuchung der latenten Lösungswärmen berichtet, bei welcher dieselbe Bezeichnung zu Grunde gelegt wurde, nur dass dabei die specifische Wärme des Gemisches als zu bestimmende Grösse auftritt.

Wie man an der citirten Stelle nachlesen kann, habe ich unmittelbar darauf auf meine bezüglichen Arbeiten mit den Schwefelsäurehydraten hingewiesen.

Es stünde mir jetzt schon ein nicht unbeträchtliches experimentelles Material zu Gebote, um die werthvollen Mittheilungen Thomsen's zu ergänzen. Ich sehe aber hier von der Veröffentlichung desselben ab, da ich hoffentlich bald in die Lage kommen werde, etwas Abgeschlossenes hierüber zu publiciren, wobei ich dann auch Gelegenheit finden werde, auf einen principiellen Einwurf Marignac's <sup>2)</sup> zu antworten.

<sup>1)</sup> Siehe das Tagblatt, S. 112.

<sup>2)</sup> N. Arch. ph. nat. 39, 248.