wenigstens wurde daselbst auf die Möglichkeit einer solcher Lösung des Problems hingewiesen. Von derartigen Hypothesen darf man weiteren Fortschritt erwarten, jedenfalls wird man von ihnen mit Recht verlangen können, dass sie von dem van der Waals'schen Gesetze ($F(t)/v^2$) Rechenschaft geben.

Phys. Inst. der Univ. Strassburg.

**X. Bemerkungen zur Abhandlung
des Hrn. Rob. v. Helmholtz¹⁾: „die Aenderungen
des Gefrierpunktes etc.“; von Franz Koláček.**

Hr. R. v. Helmholtz behandelt im Märzhefte dieses Jahres die Frage nach dem Zusammenhange der Dampfspannungen über Eis und Wasser bei gleicher Temperatur, ein Problem, das ich vollständig allgemein im Octoberhefte 1886 dieser Annalen gelöst habe. Die von Hrn. R. v. Helmholtz gegebene Formel ist bloß das erste Glied der Reihe, in welche man meine allgemein gültige Formel nach Einsetzen der Wasserconstanten entwickeln kann. Es ist nämlich²⁾:

$$\begin{aligned}\log \frac{p_e}{p_w} &= 4,503 \log \frac{273-t}{t} + 1,869 \frac{t}{273} \\ &= -t \cdot 0,00965 (1 + t \cdot 0,000531 \dots),\end{aligned}$$

während Hr. R. v. Helmholtz findet:

$$\log \frac{p_e}{p_w} = -t \cdot 0,0096.$$

Auf einzelne Bemerkungen des Hrn. R. v. Helmholtz über meine³⁾ vor fünf Jahren veröffentlichte Theorie des Gefrierpunktes von Salzlösungen hätte ich Folgendes zu erwidern.

Das Gesetz der Gleichheit der Dampfspannungen über

1) R. v. Helmholtz, Wied. Ann. **30**. p. 401. 1887.

2) Koláček, Wied. Ann. **29**. p. 349. 1886.

3) Koláček, Wied. Ann. **15**. p. 38. 1882.

Eis (p_e) und Salzlösung (p) bei der Gefriertemperatur habe ich nicht vermuthungsweise ausgesprochen, wie Hr. R. v. Helmholtz meint, sondern als Schluss hingestellt. Meine diesbezügliche Aeusserung lautet nämlich: „Die stabile Coexistenz von festem Eis und der Salzlösung bei der Erstarrungstemperatur führt zu dem Schlusse, dass der Gefrierpunkt einer Salzlösung derjenige Punkt ist, wo Eis und Lösung dieselbe Dampfspannkraft besitzen.“ Die damals weggelassenen, indess auf der Hand liegenden Zwischenglieder des Schlusses können doch offenbar nichts anderes besagen, als, dass bei Verschiedenheit beider Dampfspannungen entweder die Menge des Eises zunehmen und der Wassergehalt der Lösung abnehmen müsste, oder umgekehrt. Stets würde dies eine Verletzung der Prämisse bedeuten, dass stabile Coexistenz von Eis und Lösung, also Gefrierpunkte überhaupt möglich sind. Die Prämisse selbst ist eine namentlich durch Rüdorff's Arbeiten feststehende Thatsache. Hr. R. v. Helmholtz bemerkt ferner, ich hätte mir den mathematischen Ausdruck des Gesetzes dadurch erschwert, dass ich die Spannung des überkühlten Wassers nicht in Betracht zog.

Dies hat darin seinen Grund, dass in der von mir gegebenen Gefrierpunktsdefinition nichts vorliegt, was darauf hinweisen würde, davon abgesehen, dass man erst gegenwärtig mit Sicherheit von der verschiedenen Dampfspannung des Eises und Wassers sprechen kann, während man dies vor fünf Jahren nicht thun konnte. Um dem unter dem Gefrierpunkte des reinen Wassers unsicheren, jedoch in der Wüllner'schen Formel bei höheren Temperaturen vorkommenden p_w auszuweichen, beschloss ich, die Dampfcurve der Salzlösungen theoretisch zu verlängern, und habe dies soweit durchgeführt, dass man für jede Concentration die Lage des Gefrierpunktes angeben kann, wenn Daten über specifische Wärmen des Dampfes, resp. der Salzlösungen in ihrer Abhängigkeit von Concentration und Temperatur, sowie eine empirische Formel für die Eisdampfcurve vorliegen. Weil mir die zugehörigen empirischen Daten nicht zur Hand waren, und dieselben, wie ich gegenwärtig sagen darf, in wünschens-

werther Vollständigkeit überhaupt noch nicht vorliegen, so specialisirte ich die Formel für den Fall kleiner, theoretisch gesprochen unendlich kleiner Concentrationen, und erst hier benutzte ich Kirchhoff's bekannte Relation zur Darstellung der Eisdampfcurve.

Hr. R. v. Helmholtz verlängert, mitunter ohne Rücksicht darauf, dass die von Hrn. Tammann¹⁾ gegebenen Werthe $\mu = (p_w - p)/p_w$ deutlich ausgesprochene Maxima und Minima zeigen, die μ -Curve nach einem nicht allgemein richtigen Verfahren und kommt infolgedessen zu grossen, selbst 69% betragenden Differenzen zwischen Beobachtung und Rechnung. Da hierbei Verdünnungswärmen ins Spiel kommen, so mögen dieselben auch in die früher von mir abgeleiteten Formeln eingeführt werden.

Es mögen T, T_1 zwei beliebige Temperaturen, $\lambda, \lambda_1, l, l_1$ zugehörige, auf die Gewichtseinheit des Dampfes bezogene Verdampfungswärmen der Salzlösung und des reinen Wassers bedeuten.

Es sei ferner:

$$c = \frac{1}{T - T_1} \int_{T_1}^T c dT$$

die mittlere spezifische Wärme der Salzlösung, C jene des Dampfes bei constantem Volum in gleichem Sinne, c_0 die des Wassers, s die Salz-, w die Wassermenge; dann ergibt der von mir gegebene Kreisprocess²⁾:

$$\lambda = \lambda_1 + (T_1 - T) \left[\frac{\partial}{\partial w} (cs + cw) - C \right].$$

Setzt man: $s = 0, \quad \frac{dc}{dw} = 0, \quad c = c_0,$ so folgt:

$$l = l_1 + (T_1 - T) [c_0 - C]$$

und durch Elimination des C :

$$\lambda - l = \lambda_1 - l_1 + (T_1 - T) \left[\frac{d}{dw} (cs + cw) - c_0 \right].$$

Der Dampf befolge bei der Temperatur T das Mariotte'sche Gesetz, sodass $pv = p_w v_w = RT$, wo $pv, p_w v_w$ Druck

1) Tammann, Wied. Ann. 24. p. 523. 1885.

2) Kolářček, Wied. Ann. 15. p. 40. 1882.

und spezifisches Volumen des über der Lösung, resp. Wassers vorhandenen Dampfes bedeuten.

Die Clapeyron'sche Relation gibt:

$$\lambda = A T v \frac{dp}{dT}; \quad l = A v_w \frac{\partial p_w}{\partial T} T \text{ und damit:}$$

$$R A T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p}{p_w} = \lambda_1 - l_1 + (T_1 - T) \left[\frac{d}{dw} (cs + cw) - c_0 \right];$$

$\lambda_1 - l_1$ können wir ebenfalls durch die Dampfcurve ausdrücken, wollen es aber, sowie auch den zweiten Summanden, auf Lösungs-, resp. Verdünnungswärmen zurückführen.

$(\lambda_1 - l_1) dw$ bedeutet die Wärmemenge, die gewonnen wird, wenn die Lösung von s Salz und w Wasser mit dw Wasser verdünnt wird. Wir definiren $(\lambda_1 - l_1)/s = V$ als relative Verdünnungswärme.

Sie hängt mit Lösungswärmen so zusammen:

Es werde s Salz in $(w - dw)$ Wasser mit Wärmeaufwand $s L_1(s, w - dw)$ gelöst und die Lösung unter Wärmegewinn $(\lambda_1 - l_1) dw$ mit dw Wasser verdünnt. Andererseits werde s in w Wasser mit Aufwand $s L_1(s, w)$ direct gelöst. Hieraus:

$$s L_1(s, w - dw) - (\lambda_1 - l_1) dw = s L_1(s, w)$$

oder:
$$\frac{\lambda_1 - l_1}{s} = V = - \frac{dL}{dw}.$$

Die relativen Verdünnungswärmen sind somit negative Differentialquotienten von Lösungswärmen oder positive Differentialquotienten der Thomsen'schen Verdünnungswärmen, wenn beide auf die Gewichtseinheit des Salzes bezogen sind.

Sind ferner sL , sL_1 Lösungswärmen für s Salz in w Wasser bei T , resp. T_1 , so ergibt die von Person gefundene, aus dem ersten Hauptsatz von selbst fließende Relation die Gleichung:

$$sL + (T_1 - T)c(s + w) = (c_s \cdot s + c_0 w)(T_1 - T) + L_1 s.$$

Darin ist c_s die spezifische Wärme des festen Salzes. Durch Differentiation nach „ w “ folgt:

$$(T_1 - T) \left[\frac{\partial}{\partial w} (cs + cw) - c_0 \right] = s \left(\frac{\partial L_1}{\partial w} - \frac{\partial L}{\partial w} \right).$$

Damit: $RA T^2 \frac{\partial}{\partial T} \log \frac{p}{p_w} = -s \frac{\partial L_1}{\partial w} + s \frac{d L_1}{d w} - s \frac{\partial L}{\partial w}$ oder:

$$(1) \quad \left| \log \frac{p_w}{p} \right|_T = \left| \log \frac{p_w}{p} \right|_{T_1} + \frac{s}{RA} \int_{T_1}^{T_2} V \cdot \frac{dT}{T^2}; \quad V = - \frac{dL}{dw}.$$

Insofern die Anwendung des Mariotte'schen Gesetzes auf wenig überhitzte Dämpfe gestattet ist, darf diese Formel als strenger Ausdruck der Dampfcurve über Salzlösungen angesehen werden. Für sehr kleine s ergibt sich $\log p_w/p$ oder $(p_w - p)/p_w$ von T unabhängig, wie Hr. Wüllner gefunden hat. Ohne genaue Kenntniss des V lässt sich kein einfaches Gesetz aufstellen, und ist die Wüllner'sche Relation noch immer der beste, allerdings nicht genau gültige empirische Ausdruck für die Spannkkräfte über Salzlösungen. Aus (1) folgt:

Für $\partial L / \partial w = 0 = V$ hat $\log p_w/p$ Maxima, Minima oder wird stationär. Dasselbst ist die relative Verdünnungswärme Null¹⁾; $\log p_w/p$ wächst, wo die relative Verdünnungswärme negativ ist, nimmt ab, wo sie positiv ist.

Lässt man $T = 273 - t$ die Gefriertemperatur bedeuten, so wird nach der von mir gegebenen Gefrierpunktsdefinition p gleich p_e . Somit folgt, wenn man setzt:

$$\begin{aligned} \log \frac{p_e}{p_w} &= 4,503 \log \frac{273-t}{t} + 1,869 \frac{t}{273} \\ &= -t \cdot 0,009\,65 (1 + t \cdot 0,000\,531 \dots) \end{aligned}$$

das Gefrierpunktsgesetz:

$$(2) \quad 0,009\,65 t (1 + t \cdot 0,000\,531) = \log \frac{p_w}{p} \Big|_{T_1} + \frac{s}{RA} \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2} V.$$

Die Temperatur T_1 ist arbiträr wählbar. Für $T = T_1$ ergibt sich die sehr einfache Formel:

$$0,009\,65 t (1 + t \cdot 0,000\,531) = \log \frac{p_w}{p} \Big|_T,$$

bringt aber wenig Nutzen, weil man den Verlauf von $\log p_w/p$ unter Null noch nicht kennt, und deshalb aufs Gerathewohl extrapoliren muss.

Will man aus den Tammann'schen²⁾ oder Wüllner'schen

1) Vgl. Kirchhoff, Pogg. Ann. 103, p. 200. 1858.

2) Tammann, Wied. Ann. 24. p. 523. 1884.

Spannkraftstabellen die Gefrierpunkte genau berechnen, so müssen Daten über relative Verdünnungswärmen und ihre Veränderlichkeit mit der Temperatur vorliegen. Thomsen hat bei etwa 18° C. Verdünnungswärmen gemessen, die jedoch, weil sie Integrale relativer Verdünnungswärmen sind, für unsere Zwecke nur insofern verwerthet werden können, als sie den Gang der Curve $\log(p_w/p)$ bei niedrigeren Temperaturen angeben. Um ohne Kenntniss der Grösse V den wahrscheinlichsten Werth des Gefrierpunktes aus den Spannkraftstabellen zu gewinnen, muss man sich die Frage vorlegen, bei welcher Temperatur T_1 das Weglassen des Gliedes:

$$\frac{s}{A R_0} \int_T^{T_1} \frac{dT}{T^2} V$$

den kleinsten procentischen Fehler bedingt. Nennt man dieses Glied:

$$y, \quad \log \frac{p_w}{p_{T_1}} = x, \quad t(1 + 0,000531 t) \text{ kurz } t,$$

so hat, wenn $t = x + y = x(1 + y/x)$ besteht, $(y/x)^2$ oder $(y/(t - y))^2$ ein Minimum zu sein.

Dies fordert: $\frac{dy}{dT_1} = 0$ und $y \frac{\partial^2 y}{\partial T_1^2} < 0$.

Aus $x = t - y$ folgt, dass dort, wo $dy/\partial T_1 = 0$ ist, gleichfalls $dx/\partial T_1 = 0$ ist.

Die zu benutzenden Temperaturen haben also die Eigenschaft, dass in ihnen die Curve $\log p_w/p$ Minima oder Maxima besitzt.

Ist y positiv, d. h. ist der Werth $x = \log p_w/p$ bei höheren Temperaturen kleiner als beim Gefrierpunkte der Salzlösung, so muss, weil $d^2 x / \partial T_1^2 = - \partial^2 y / \partial T_1^2$ ist, und $y(\partial^2 y / \partial T_1^2) < 0$ sein soll, $\partial^2 x / \partial T_1^2 < 0$ sein. Es müssen also Maxima benutzt werden, und zwar in Anbetracht der Formel für den procentischen Fehler $(y/(t - y))^2$ die kleinsten Maxima von $\log p_w/p$. Dies tritt bei jenen Salzen ein, die in niedrigen Temperaturen positive Verdünnungswärmen besitzen, so bei Chlorcalcium, Bromnatrium, Kupfersulfat, Zinksulfat, Chlorbarium.

Ist die Verdünnungswärme in niedrigeren Temperaturen negativ, wächst also $\log p_w/p$, wenn man zu höheren Temperaturen aufsteigt, wird also y negativ, so hat man aus ähnlichen Gründen die kleinsten Minima zu wählen.

Die Richtigkeit dieser Berechnung setzt allerdings voraus, dass in diesen Minimis die Curve $\log p_w/p$ nicht unter ihren Werth beim Gefrierpunkte sinkt, und ähnlich, wenn Maxima benutzt werden. Die in dieser Weise berechneten Gefrierpunkte sind somit nur dann als die wahrscheinlichsten zu betrachten, wenn in diesem Falle die Differenz zwischen beobachteten und berechneten Gefrierpunkten negativ wird und ähnlich im anderen Falle positiv; werden sie positiv, so ist dies ein Beweis dafür, dass die Curve $\log p_w/p$ bei ihrem kleinsten Minimum unter den Werth des Gefrierpunktes gesunken ist. Dann wäre das zweitnächste Minimum zu benutzen. Doch gehe ich darauf nicht weiter ein, nachdem leicht eingewendet werden könnte, dass man in dieser Weise die Minima so lange zu suchen hätte, bis man das richtigste findet, was aber nur bei Kenntniss des richtigen Gefrierpunktes möglich ist. Deshalb stelle ich die Werthe der Gefrierpunkte, wie sie die **kleinsten** Maxima und Minima ergeben haben, nur einfach zusammen. Die Minima und Maxima las ich aus den Spannkraftstabellen so ab, wie sie dort stehen, ohne Kritik zu üben, ob manche von ihnen es nur durch Beobachtungsfehler sein könnten.

Die im Kopfe der Tabelle I vorkommende Grösse μ , von Tammann relative Spannkraftserniedrigung benannt, ist definirt durch $\mu = (p_w - p)/p_w \cdot 1000/s$, wobei s die Gewichtstheile Salz auf $w = 100$ Theile Wasser bedeuten. So folgt:

$$\log \frac{p_w}{p} = \frac{\mu s}{1000} \left(1 + \frac{\mu s}{2000} \right),$$

und die relative Gefrierpunktserniedrigung, auf $s = 10$ bezogen, folgt aus:

$$t = \frac{\mu}{1 + 0,000531 \mu} \left(1 + \frac{\mu s}{2000} \right) \cdot 1,045.$$

Tabelle I.

Salz	Kleinste Min. oder Max. von μ	Ber. (Koláček)	Beob. Rüdorf	Beob.-Ber. (Kol.)	Beob.-Ber. (v. Helmh.)
Chlorkalium	4,32	4,61 $s=13,82$	4,46 $s=12$	-3% [corrig. 0%]	0%
Jodkalium	1,92	2,14 $s=66,61$	2,11 $s=58,15$	-2%	30%
Bromkalium	2,84	3,08 $s=35,40$	2,90 $s=31,1$	-6%	-8%
Kalinitrat	2,50	2,68 $s=12,68$	2,42 $s=12$	-9% [corrig. 0%]	-1%
Chroms. Kali ($V < 0$?)	1,85	1,97 $s=25,35$	1,90 $s=24$	-4%	-21%
Chrom. Kali ($V < 0$?)	2,05	2,23 $s=48,9$	2,00 $s=50$	-11,5%	-35%
Chlornatrium	6,17	6,79 $s=21,94$	6,40 $s=20$	-6% corrig. -3%	0%
„	5,81	6,33 $s=14,28$	6,10 $s=14,78$	-3,7% [corrig. 0%]	+3%
Bromnatrium $V > 0$	3,73	4,11 $s=31,93$	3,80 $s=26,31$	+8%	-4%
„	3,21	3,44 $s=18,24$	3,54 $s=12,0$	-3%	7%
Schwefels. Natron	2,11	2,24 $s=13,31$	2,50 $s=12,22$ Coppet	+10%	12%
„	2,20	2,34 $s=20,22$	2,25 $s=20$	-4%	40%
Salpeters. Natron	3,30	3,61 $s=15,20$	3,45 $s=16$	-4% [corrig. +7%]	20%
„	3,23	3,58 $s=52,47$	3,07 $s=40$	-14,5% [corrig. 0%]	-3%
Chlorammonium	5,78	6,48 $s=28,32$	6,50 $s=12$	0	+9%
Schwefels. Ammon.	2,83	2,48 $s=13,93$	2,63 $s=30$	+6%	+4%
Rhodankalium	2,91	3,12 $s=20,48$	3,25 $s=20$	+4%	—
Chlorstrontium	1,77	1,91 $s=44,72$	2,04 $s=44$	+7%	—
$\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $V > 0$	2,21	2,40 $s=39,71$	2,31 $s=45,05$	-9%	-40%
$\text{CaCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ $V > 0$	1,93	2,04 $s=17,24$	2,26 $s=17,20$	+11%	-69%

Salz	Kleinste Min. oder Max. von μ	Ber. (Koláček)	Beob. Rüdorff	Beob.-Ber. (Kol.)	Beob.-Ber. (v. Helmh.)
$\text{CuSO}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ $V > 0$	0,69	0,732 $s=51,2$	0,78 Coppet $s=50$	+6,4%	-33%
Schwefels. Kali ($V > 0$?)	1,61	1,70 $s=11,68$	2,06 $s=8$	+17%	-19%
Jodnatrium	1,93	2,05 $s=13,22$	2,42 (interp.)	+15%	-39%
„	2,54	2,76 $s=49,37$	2,70	-2%	0%
Chlorbarium $V > 0$	1,97	2,14 $s=39,10$	2,23 $s=38$	+4%	1%
„	1,73	1,83 $s=13,27$	1,88 $s=14$	+3%	+49%

Für einige der Salze, wie Natriumnitrat, Kalinitrat, Chlorkalium und Chlornatrium, hat Hr. Winkelmann¹⁾ die Lösungswärmen bei 0 und 50° C. als Function der Concentration durch empirische Formeln dargestellt. So gut nun auch diese Formeln die beobachteten Werthe der Lösungswärmen wiedergeben, so ungenau können sie werden, wenn man aus ihnen durch Differentiation die Verdünnungswärmen berechnet. Die mit Hülfe derselben berechneten Werthe $dL/\partial w$ weichen von denen, die man durch Interpolation der direct beobachteten Werthe findet, oftmals um 10 bis 20 Proc. ab. Immerhin habe ich sie benutzen können, da sie ohne dies nur in einem Correctionsgliede vorkommen. Extrapolationen aus $dL/\partial w_{t=50}$ und $dL/\partial w_{t=0}$ habe ich vermieden und das Integral:

$$\int_T^{T_1} \frac{dL}{dw} \frac{dT}{T^2} \text{ nur für das Intervall } 0 \dots\dots 50^\circ \text{ C. benutzt.}$$

Dabei setzte ich: $\int_{273}^{273+50} \frac{dL}{dw} \frac{dT}{T^2}$ einfach mit $\frac{dL}{dw_{(25)}} \left(\frac{1}{273} - \frac{1}{323} \right)$ gleich.

Damit ergibt sich Tab. II.

1) Winkelmann, Pogg. Ann. 149. p. 1. 1873.

Tabelle II.

Salz	<i>s</i>	$\frac{dL}{\partial w_{t=0}}$	$\frac{\partial L}{\partial w_{t=50}}$	$\frac{dL}{\partial w_{(25)}}$	Beob. <i>t</i> [Rüdd.]	Corr.	Ber. [Kol.]	% Fehler
Natriumnitrat	15,20	0,111 ¹⁾	0,046	0,078	3,45	0,413	3,20	+7%
„	52,47	0,128	0,064	0,096	3,07	0,51	3,07	0%
Chlornatrium	14,78	0,089	0,010	0,05	6,10	0,26	6,07	0%
„	21,94	0,111	0,015	0,053	6,40	0,27	6,52	-2%
Kalinitrat	12,68	0,099	0,05	0,052	2,42	0,27	2,41	0%
Chlorkal. <i>s</i> = 13,82		0,047	0,013	0,030	4,46	0,17	4,44	0%

Beim Anblick beider Tabellen wird man das Gefrierpunktsgesetz als mit grosser Wahrscheinlichkeit bestätigt bezeichnen können. Die grössten Differenzen zeigen schwefelsaures Kali, Jodnatrium (*s* = 13,2), chromsaures Kali, schwefelsaures Natron und Chlorcalcium.

Betrachtet man aber die Spannkraftscurven dieser Lösungen, so wird man über den geringen Grad der Uebereinstimmung sich nicht zu wundern brauchen. Ich verweise deswegen nur auf einige derselben.

Jodnatrium (Diff. + 18 Proc.) zeigt, wenn man μ als Ordinate und p_w als Abscisse auf Millimeterpapier aufträgt, folgendes Verhalten: Die Curve fällt convex gegen die p_w -Axe, lehnt sich an dieselbe von $p_w = 300$ mm asymptotisch an, wird also nahezu stationär mit $\mu = 2,08$. Dagegen ist nach Thomsen V_{18} negativ, sodass μ bei 18° C. steigt. Es existirt also hinter 18° ein Maximum von μ , und man kann gar nicht vermuthen, wie die Curve gegen den Gefrierpunkt zu läuft. Um so weniger ist es erlaubt, von den stationären Werthen des $\mu = 2,08$ die Curve über den Kopf des Maximums hinaus zu verlängern.

Am nächsten liegt es, eine Symmetrie der Curve um den Kopf des Maximums anzunehmen; dann dürfte die Curve bei der Gefriertemperatur auf $\mu = 2,08$ zurückkommen. In dieser Weise ergibt sich:

$$t = 2,23 \text{ ber., } t = 2;48 \text{ (Rüdd.), } t = 3,44 \text{ (R. v. H.).}$$

1) Der durch directe Interpolation gefundene Werth ist um 16 Proc. kleiner. Hiermit wäre $dL/\partial w_{25}$ 0,05 statt 0,078, und die Correctur 0,26, das berechnete $t = 3,19$. Aehnlich für Natriumnitrat *s* = 52,47. Umgekehrt bei Kaliumnitrat. Alle oberen Werthe sind indess nach der empirischen Formel Winkelmann's berechnet und nicht interpolirt.

Chlorcalcium; $V_{18} > 0$. Die Curve fällt bei $t = 18^\circ \text{C.}$, während sie innerhalb des von Tammann gemessenen Gebietes bis zu einem Maximum ansteigt; von da ab wird sie convex gegen die p_w -Axe verlaufen, nahezu stationär mit $\mu = 1,92$, ($s = 17,24$) und $\mu = 2,21$ ($s = 39,71$). Es folgt hieraus, dass in ziemlich ausgedehnten Gebieten positive und negative Verdünnungswärmen vorkommen, wodurch sich der Werth des $\int_T^{T_1} V \cdot (dT/T^2)$ bedeutend reducirt. Verlegt man T_1 in jene Temperaturen, wo die μ stationär werden, so muss man aus dem Umstande, dass die Curve gegen den Gefrierpunkt zu steigt, nur schliessen, dass μ beim Gefrierpunkte grösser ist als 1,92, resp. 2,21. Hieraus findet man:

$$s = 17,24, \quad t > 2,04, \quad 2,26 \text{ (Rüd.)}, \quad 3,83 \text{ (R. v. H.)},$$

$$s = 39,71, \quad t > 2,32, \quad 2,39 \text{ (Rüd.)}, \quad 3,22 \text{ (R. v. H.)}.$$

Brünn, den 24. März 1887.

**XI. Bemerkungen zu der Mittheilung
von F. Neesen „Akustische Beobachtungen“¹⁾;
von V. Dvořák.**

(Hierzu Taf. IV Fig. 11–13.)

I. „Ueber die Ursache der Rippenbildung bei den Staubfiguren von Kundt.“ Neesen verkürzt den erregenden Glasstab in der Kundt'schen Röhre immer mehr und findet, dass der Rippenabstand mit der Wellenlänge nicht proportional abnimmt, was als Beweis gegen die Bourget'sche Theorie der Rippenbildung dienen soll. Diese Schlussfolgerung beruht auf der Voraussetzung, dass lange und kurze Stäbe gleich grosse Schwingungsamplituden besitzen, während doch lange Stäbe grössere Excursionen machen, selbst wenn die tönenden Stäbe immer in derselben Weise gestrichen werden, ebenso wie tiefe Stimmgabeln im allgemeinen grössere Excursionen machen wie hohe. Es werden daher längere

1) F. Neesen, Wied. Ann. **30**. p. 432. 1887.