
I. *Einige Thatsachen betreffend das Schmelzen und Gefrieren des Wassers; von A. Mousson.*

I. Die Ueberschmelzung

Bekanntermassen gestattet vollkommene Ruhe, d. h. die Abhaltung aller Erschütterungen vom Boden und von der Luft her, Wasser mehrere Grade unter 0° zu erkalten, unter der Luftpumpe sogar bis -12° und -15° C. Der leiseste Anstofs bewirkt dann, unter Erhebung der Temperatur auf 0° , ein rasches Erstarren.

Ueber 0° besteht nur *ein* Gleichgewichtszustand der Theilchen, der flüssige, weder recht stabil, noch labil, ein ähnlicher Zustand, wie ihn eine Kugel auf einer horizontalen Fläche für die Schwere darstellt. Unter 0° giebt es *zwei* Gleichgewichtszustände, einen flüssigen und einen festen, der eine ganz labil, der andere vollkommen stabil. Die geringste relative Umstellung Eines Theilchens zieht die Unwälzung aller anderen nach sich und die Flüssigkeit krystallisirt zu Eis. Alle Umstände, welche die Theilchen in ihrer Lage zurückhalten, ihre Beweglichkeit und Umstellung erschweren, werden zugleich die Eisbildung verzögern, wie mir scheint erklären sich hiernach folgende Fälle.

1. Wasser in ganz kleinen vollkommenen Kügelchen unter $\frac{1}{3}^{\text{mm}}$ auf nicht benetzter Oberfläche (auf Sammt, einer fein bestäubten Oberfläche, manchen Blättern etc.) hält sich bedeutend unter 0° flüssig und durchsichtig. Berührung mit einer Nadel veranlafst das Erstarren, wie das schon früher für geschmolzenen Schwefel erkannt worden war. Die Unbeweglichkeit der oberflächlichen Theilchen einer Flüssigkeit ist geringer als diejenige der inneren Theilchen: je

mehr also die Oberfläche im Vergleich zur Masse vorwaltet, d. h. je kleiner die Kugeln sind, desto länger werden sie sich flüssig erhalten können.

Ähnliches gilt von dünnen durch Cohäsion und Viscosität zusammengehaltenen Häutchen. Namentlich ist bekannt, wie die kleinen, den Dunst und Nebel bildenden Wasserbläschen auch in hoher Kälte flüssig bleiben, wie die, von dem Daseyn der durchsichtigen Hülle abhängigen, optischen Erscheinungen entschieden beweisen. Es sind nicht Eis-, sondern Wasserbläschen.

2. Die Kräfte der Cohäsion, Ursache der Capillarercheinungen, haben einen ähnlichen Einfluß.

Es wurden unter Anderen acht Röhren, deren Weite, durch Wägung gemessener Längen Quecksilber bestimmt, von 0,187 auf 2,503_{mm} anstieg, mit einem frei endenden Wasserfaden versehen (Länge gegen 300^{mm}). Die Röhren *a* (Fig. 3 Taf. II.) wurden *horizontal* gelegt, so daß beiderseits, aufsen am Wasser, noch bis zu den Enden der Röhren, die zur Hinderung der Verdunstung mit Siegelack geschlossen waren, ein leerer Raum übrig blieb. Der gedeckte Kasten *A*, der neben einander die Röhren enthielt, war mit einem herausragenden Thermometer *b* versehen, und wurde, von zwei Armen *B* getragen, der kalten Luft ausgesetzt. Während der kalten Tage vom 2. bis 9. Jan. 1858 stieg das Thermometer am Tage nie über -2° und sank in der Nacht immer auf -5° bis 7° C. Nach dieser Zeit waren alle Röhren über 0,9^{mm} gefroren; der von trübem Eise gebildete Eisfaden war im Mittel um 0,0988^{mm} länger als der ursprüngliche Wasserfaden. Alle Röhren unter 0,7^{mm} blieben flüssig, und blieben es, selbst wenn man sie durch Stöße erschütterte, denen sie übrigens schon vorher bei dem wiederholt wehenden Nordwind vielfach ausgesetzt gewesen waren. Wurden die Röhren *c*, um einen längeren Wasserfaden zu erhalten, *schief* mit dem Ende in ein gefrierendes Wassergefäß *C* eingetaucht und so der Kälte ausgesetzt, so wirkte der Einfluß der Ansatzpunkte, und alle gefroren in der ersten Nacht, mit Ausnahme der zwei

feinsten, die 0,341 und 0,186^{mm} Weite hatten. Dasselbe erfolgte mit den horizontalen Röhren, wenn der Wasserfaden an dem einen offenen Ende frei heraustrat, und sich dort als gröfserer Tropfen ausbreitete.

Eine dünne Wasserschicht zwischen zwei Spiegelplatten gefror nicht, wenn die Platten durch Schrauben zusammengeklemt, bisweilen aber, nachdem sie einfach auf einander gelegt worden, da dann die Wasserschicht eine dickere war. Zwischen Eisflächen gefriert eine Wasserschicht *immer* unter dem beiderseitigen Einflufs der gleichartigen krystalisirten Theilchen. Es folgt, wie ich glaube aus diesen Thatsachen, dafs *alle Kräfte, welche die Umstellung der Theilchen erschweren, auch die Ueberschmelzung begünstigen.*

2. Schmelzung durch mechanische Arbeit.

Die mechanische Wärmetheorie der HH. Thomson und Clausius haben verschiedene Beziehungen zwischen Wärmemenge, Temperatur, Volumen und mechanischer Arbeit aufgedeckt, welche auf manche dunkle Erscheinungen der Wärmelehre Licht verbreiten, und manche neue Untersuchungen hervorriefen, deren Resultate ihr zur Bestätigung gedient haben.

Wenn eine mechanische Arbeit auf einen festen Körper ausgeübt wird, und wirklich auf ihn übergeht, so kann dadurch 1) den Cohäsionskräften entgegen, eine *innere Arbeit* geleistet werden; 2) es kann das ganze Volumen sich vergrößern und dadurch dem äußern Druck entgegen eine *äußere Arbeit* verrichtet werden; endlich 3) kann ein Theil der Arbeit auf die materielle Theile selbst übergehen, die lebendige Kraft ihres Schwingungszustandes erhöhen, und somit durch *Erwärmung* sich offenbaren.

Bei den schönen Versuchen der HH. Faraday und Tyndall über die Umgestaltung des Eises durch Druck in jede beliebige Form; wird das Eis zermalmt, in die neue Form gedrängt, und bildet durch Verwachsen definitiv wieder *dichtes Eis*. Abgesehen von zufälligen Lücken hat nun dasselbe, wiewohl unter anderer Gestalt des Ganzen, wie-

der die nämliche Dichte als vorher; innere und äußere Arbeit, welche stets mit räumlichen Veränderungen zusammenhängen, fehlen, oder vielmehr die Arbeit bei der Trennung der Theilchen und diejenige bei ihrer Wiedervereinigung haben sich aufgehoben, und auch die Temperatur des neuen Eises ist 0° , wie sie vorher war. In dem umgestalteten Eise findet sich demnach kein Theil der aufgewandten Arbeit wieder; dieselbe muß also *ganz* zu Wärme geworden, das heißt in der *Schmelzung* eines anderen entsprechenden Theiles Eis zu finden seyn. Ich stellte in den kalten Tagen des Winters 1857 bis 1858 einige Versuche über die Zerdrückung des Eises mittelst einer starken hydraulischen Presse an, deren Kraft bis auf ein Bedeutendes steigen konnte ¹⁾. Es wurden Stücke des reinsten glasigen Eises, von 9 bis 12 Centim. nach jeder Seite, zu dünnen Tafeln von wenigen Millimetern Dicke eines zusammenhängenden dichten, obgleich von kleinen Lücken getrübbten Eises umgestaltet. Beim Fortschreiten der Operation begann ein Hervortreten von Schmelzwasser, das bis zu Ende zunahm und nach mehreren Seiten von der Unterlage abfloß, wozu noch der kleine Antheil Wasser, der in den Lücken zurückblieb, hinzugerechnet werden muß. In der kurzen Zeit des Versuchs, da der Zimmerraum überdies nur wenige Grade über 0° stand, konnte die äußere Wärme unmöglich eine solche Schmelzung zu Stande bringen; es bleibt daher kein anderer Ausweg als dieselbe einer Wärmeentwicklung aus der mechanischen Arbeit zuzuschreiben.

An der hydraulischen Presse fehlte ein Manometer zur Messung des Druckes in jedem Augenblick; es war daher nicht möglich die mechanische Arbeit, die ausgeübt wurde, quantitativ mit der Schmelzwärme des gebildeten Wassers zu vergleichen. Ich hoffe den kommenden Winter diese

1) Diese Presse aus den Werkstätten der Hrn. Escher- Wvys u. Comp. dient zum Ausprägen silberner Gegenstände und gehört Hrn. Goldschmied Fries, der sie uns mit der dankenswerthesten Bereitwilligkeit zur Verfügung stellte.

Vergleichung vornehmen zu können. Beträgt das in den Poren des gebildeten Eises zurückbleibende Wasser nicht einen zu erheblichen Antheil des Ganzen, so muß man genähert zwischen der aufgewandten Arbeit und der Schmelzwärme des entstandenen Wassers jenes Verhältniß wiederfinden, welches die HH. Joule und Thomson aus der Reibung der festen und flüssigen Körper und aus der Gasausdehnung als eine allgemeine Naturconstante aufgestellt haben. Einer Wärmeeinheit nämlich (1 Kilogramm Wasser um einen Grad C. erwärmt) sollen 423 Kilogrammeter, oder einem Kilogrammeter ein Bruchtheil von 0,00237 Wärmeeinheiten entsprechen.

3 Liquefaction des Eises durch Druck.

Eine andere merkwürdige Folgerung aus der mechanischen Wärmetheorie besteht in einer Abhängigkeit des Schmelzpunktes von dem äußern Druck, eine Abhängigkeit wie man sie früher nur für den Condensationspunkt der Dämpfe kannte.

Dieser Abhängigkeit zufolge, ändert sich für kleine Variationen der Schmelz- oder Erstarrungspunkt dem Drucke proportional und zwar in dem einen oder andern Sinne, je nachdem der flüssige Körper beim Erstarren sich zusammenzieht oder ausdehnt. Hat der Körper fest ein kleineres Volumen als flüssig, so *steigt* der Erstarrungspunkt, hat er ein größeres, so *sinkt* derselbe.

Die Richtigkeit dieser Folgerungen ist bereits durch Versuche außer Zweifel gesetzt. Hr. Bunsen zeigte z. B. mit einem eignen piezometrischen Apparate, daß der Erstarrungspunkt des Wallrathes und Paraffins für 1 Atm. um $0^{\circ},0208$ und $0^{\circ},0386$ steigt. Aehnliche Resultate erhielt Hr. Hopkins mittelst einer Hebelpresse für Wachs, Stearin, Schwefel, alles Substanzen, welche sich beim Erstarren contrahiren.

Das Umgekehrte erkannte Hr. W. Thomson für Wasser. Aus Versuchen mit einem gewöhnlichen Piezometer, welches Wasser, Eis und überdiess ein vor dem Drucke ge-

geschütztes ungemein empfindliches Thermometer enthielt, in welchen Versuchen die stets dem Schmelzpunkt des Eises entsprechende Temperatur der Flüssigkeit beobachtet wurde, ergab sich auf eine Atmosphäre eine Senkung des Schmelzpunktes von 0,00747. Die Theorie des Hrn. Clausius giebt nahe übereinstimmend 0,00758.

Die Frage, die ich mir vorlegte, war eine etwas andere. Das gefrierende Wasser dehnt sich bei 0° und 1 Atm. um etwa $\frac{1}{9}$ aus: was geschieht 1) wenn man die Ausdehnung hindert? 2) wenn man das Eisvolumen durch sehr starken Druck auf das ursprüngliche Wasservolumen zurückführt? Erhält man comprimirtes Eis, oder erhält man Wasser? Vergeblich sieht man sich nach einer Beantwortung dieser Fragen um, sie scheinen wirklich die Aufmerksamkeit der Physiker noch nicht auf sich gezogen zu haben.

1) Mit der ersten obiger Fragen stehen allerdings Versuche in Verbindung, welche William in Quebeck vor längerer Zeit anstellte, in der Absicht die Kraft zu messen, mit welcher das gefrierende Wasser sich ausdehnt. Er setzte dicke eiserne Bomben, die mit Wasser gefüllt und mittelst eines eingeschlagenen Eisenstößels verschlossen waren, der Kälte aus. Erst bei einer tiefen Temperatur, einmal z. B. erst bei $-28^{\circ},7$, wurde entweder der Stößel gewaltsam herausgetrieben, oder die Bombe zerprengt; es schien das Wasser bis zu dieser Temperatur flüssig geblieben, und erst im Augenblick, wo es Raum gewann, zu Eis geworden zu seyn.

Ich wünschte diese Frage des Flüssigbleibens unter hinlänglichem Druck augenfällig zu beantworten und benutzte hiezu den folgenden Apparat. Es wurde ein dickes vierkantiges Eisenprisma Fig. 4^a u. 4^b Taf. II aus zwei genau aneinander schließenden und mit starken Schrauben *a* zu verbindenden Längshälften *A*, *B* gebildet. Durch die Länge desselben, also zur Hälfte in jeder Prismahälfte, ging zur Aufnahme des Wassers ein 6^{mm} weiter Hohlraum *b*. Eine starke Schraube *C*, die ihre Mutter im Eisenprisma hatte, paßte mit ihrem konischen Ende in das gleich gestaltete

Ende des Hohlraums und bildete dessen unteren Verschluss. Von der anderen Seite wirkte ein comprimirender Stahlstempel *C*. Das Eisenprisma bildete nämlich oben eine starke Schraube, über welche mittelst eines langen Hebelarms die den Stempel treibende Schraubenmutter *D* herab bewegt wurde. Eine feine, mit Schraube verschließbare Oeffnung *d*, die seitlings in den Hohlraum reichte, bezeichnete die Stelle von der an, der Stempel auf das Wasser zu wirken begann. Die Liederung, sowohl am Stempel in *e*, als an der Schlußschraube in *f*, wurde durch Blei hergestellt. Um durch den Hohlraum blicken zu können, ging quer durch die beiden Hälften des Eisenprismas eine etwa 10^{mm} hohe und 2^{mm} breite Oeffnung *g*. Zum Verschluss derselben waren zu beiden Seiten des Hohlraums 12^{mm} dicke Spiegelglasstücke *h* in das Eisen eingelassen und an der inneren Seite der beiden Prismenhälften durch Eisenplatten und Schrauben festgehalten. Alle Fugen waren auf das Genaueste ausgearbeitet und vor der Verbindung mit einem Anstrich von flüssigem Gummi elasticum versehen, was unter gewöhnlichen Umständen einen vorzüglichen Verschluss bewirkt.

Hatte man den Hohlraum von der Stempelseite her mit Wasser gefüllt, brachte als Index *k* ein dickes Stück Kupferdraht in dasselbe, lang genug um theilweise durch die Ritze gesehen zu werden, und liefs die Schraube auf den Stempel wirken, so befand sich das Wasser abgeschlossen unter dem hervorgebrachten Druck, und man erkannte den flüssigen Zustand daran, dafs beim Umkehren des ganzen Eisenprismas der Index *k* vor der Ritze vorbei nach dem anderen Ende des Hohlraums ging und mit seinem anderen Ende gesehen wurde.

Bei einem der Versuche füllte man den Hohlraum im Freien mit Wasser, das nahe an 0° war und liefs das ganze Prisma von Morgens 10 Uhr bis Abends 4 Uhr der kalten Luft ausgesetzt, die — 3° hatte. Der Index blieb immer beweglich, das Wasser also flüssig. Später sank die Kälte auf — 5°, der Hohlraum trübte sich und wurde fest. Beim

Oeffnen zeigte sich, dafs die Gummielasticum - Haut der Fugen, ihrer Dünne und Compression ungeachtet, zurück gedrängt worden war und dem Wasser theils einen Spielraum zur Ausdehnung, theils einen kleinen Ausweg geboten hatte.

Hielt auch der Apparat keinen gröfseren Druck aus, so war damit immerhin erwiesen, dafs bis -3° die *Unterdrückung der Ausdehnung die Hinderung des Gefrierens* zur Folge hatte. Was aber für -3° galt, mufs natürlich auch für gröfsere Kälte seine Richtigkeit haben, wenn das Gefäfs nur stark und widerstehend genug ist.

2) Zur *Compression des Eises* genügt der vorige Apparat nicht. Der Fugenverschluss durch Gummi elasticum, durch Blei oder Zinn, widerstand nicht; die dicken Glasstücke, wiewohl sie nur in der Ausdehnung der Ritze dem Drucke unterworfen waren, zersprangen jedesmal, endlich vermochte das Gewinde der Eisenschraube den Druck nicht zu ertragen und wurde zerdrückt. Nach mancherlei vergeblichen Versuchen erfüllte endlich der folgende Apparat, in welchem alle Fugen vermieden und alle dem Drucke ausgesetzten Theile aus dem besten Stahle hergestellt wurden, vollständig seinen Zweck.

Durch die Axe eines 151^{mm} langen und 43^{mm} dicken massiven, vierkantigen Prisma *A* (Fig. 5^a u. 5^b Taf. II) des besten Stahls ist der Hohlraum *B* gebohrt. Oben in *a* $8,61^{\text{mm}}$ weit, verengt er sich sehr langsam bis auf einen cylindrischen Theil *bc* von $7,12^{\text{mm}}$ Weite, der unten wieder in einen konischen Theil von $11,70^{\text{mm}}$ Länge und $10,91^{\text{mm}}$ Oeffnung, ausläuft. Jener ist die Stempelseite, dieser die Schlufsseite des Raumes. Zum Verschluss beiderseits hat sich kein Metall bewährt als recht reines homogenes Kupfer, das mit genau gearbeiteter konischer Form in die konischen Höhlungen hineingetrieben wurde. Unten geschieht es durch eine Schlufsschraube *C*, deren Mutter in das Stahlprisma geschnitten ist, oben durch einen $32,49^{\text{mm}}$ langen 8^{mm} dicken cylindrischen Stempel vom härtesten Stahle *D*, auf den ebenfalls mit Stahlkopf die grofse Schraubenmutter *E* wirkt, welche mittelst eines 600^{mm} langen Hebels *F* gedreht wird. Die

als Liederung dienenden Kupferkegel sind durch e und f dargestellt. Da hier kein Durchsehen zur Beobachtung des Index möglich ist, kann über den Zustand des Inhaltes des Hohlraumes nicht anders geurtheilt werden, als durch Umkehrung des Apparates und durch Beobachtung der Seite, wo beim Oeffnen der Schlußschraube C der Index (ein Kupfercylinder von 23,59^{mm} Länge und 5,13^{mm} Dicke) sich befindet.

Die genaue Beschreibung des letzten Versuches, der ohne irgend einen Unfall verlief, wird das ganze Verfahren vollständig aufklären.

Der Versuch wurde den 27. Februar an einem der kälteren Tage Morgens 8 Uhr bei $-9^{\circ},5$ C. begonnen. Man hatte schon den Abend vorher den Hohlraum B von der Stempelseite her mittelst des langen Kupferkegels e , des Stahlstempels D und der großen Mutter E festgeschlossen, den Hohlraum *in umgekehrter Stellung* mit ausgekochtem Wasser gefüllt, in denselben den Index d versenkt und das Ganze der Nachtkälte überlassen. Am Morgen wurde die durch das Gefrieren des Wassers im Grunde des konischen Raumes c entstandene Eiswarze mit Sorgfalt entfernt, der kurze Kupferkegel F eingesetzt und mittelst der Schlußschraube C mit möglichster Kraft eingetrieben. Nun kehrte man das ganze Prisma, das Stempelende nach oben, um, und befestigte es in dieser Stellung (Fig. 6 Taf. II) an einen starken Balken, der zwischen zwei Bäumen angebracht war. Der eingefrorene Index d befand sich jetzt oben, im dichten glasigen Eis des Hohlraums B und alles war zubereitet um durch Einwirkung der großen Mutter E den Druck wirken zu lassen. Blieb das Eis fest, so mußte beim Oeffnen der unten liegenden Schlußschraube nach dem Kupferkegel f erst ein Eiscylinder und nachher der Index d erscheinen; war durch den Druck Wasser entstanden, so hätte sich der Index d an die Schlußseite des Hohlraums bewegen, und *zuerst*, nachher der Eiscylinder, erscheinen müssen.

Bei Ausübung des Druckes war voraus jede Erwärmung und Schmelzung aus der Arbeit selbst zu vermeiden; eine

Erwärmung welche, dem Fröhern zufolge, keineswegs unbedeutend ist. Zu dem Ende blieb das Prisma während der ganzen, in der kalten Luft (unter -3° C.) vorgenommenen Operation stets von einer Kältemischung aus Schnee und Salz, deren Temperatur sich nur von -21° auf -18° veränderte, ungeschlossen und wurde nie anders, als mit ganz kalten Werkzeugen berührt; außerdem liefs man die Arbeit so langsam vor sich gehen, dafs an eine Erwärmung nicht zu denken war. Man drehte nämlich den Hebel ganz langsam um nicht mehr als $\frac{1}{3}$ Umdrehung, und wartete jedesmal wieder 5 bis 8 Minuten, um eine zweite ähnliche Bewegung auszuführen. Bei diesem Verfahren waren vier Stunden nothwendig, um die Mutter um $2\frac{1}{2}$ Windungen oder, da die Windung $3,644^{\text{mm}}$ Höhe hatte, um $9,11^{\text{mm}}$ vorwärts zu bewegen.

Als man nach diesem Verfahren die untere Schlufschraube *C* in schiefer Stellung (Fig. 7 Taf. II) immer in voller Kälte öffnete und den kleinen Konus löste, trat derselbe sofort etwas heraus und an seiner Seite bildete sich augenblicklich Eis. Gleich hinter dem Konus folgte der Index *d* und erst *nach diesem* ein dichter Eiscylinder, der sich im Augenblick des Oeffnens gebildet haben mußte. Damit war erwiesen, dafs sich der Index *d*, unter dem Einflufs des Druckes, von dem einen nach dem anderen Ende des anfänglich von Eis gefüllten Hohlraums begeben hatte, was nicht anders als durch eine Schmelzung des Eises erklärbar ist, womit auch die Erscheinungen beim Oeffnen selbst übereinstimmen. Alle Umstände waren so günstig, die ganze Operation ging so regelmäfsig vor sich, der Verschlufs aller Theile bewährte sich so gut, dafs ich den Versuch als entscheidend, es als erwiesen betrachte, *dafs Eis bei -18° C. durch hinlänglich starken Druck zu Wasser wird.*

Es wäre interessant zu wissen 1) wie weit bei dem Versuche die Compression des Eises getrieben wurde, 2) welcher Druck denn eigentlich nach Abzug der Kraft, die von den Widerständen des Apparates in Anspruch genom-

men wurde, auf das Eis wirkte. Die Natur des Versuches gestattete nur höchst oberflächliche Berechnungen, indessen geben die folgenden Daten eine Vorstellung von den Gröfßen, um die es sich handelt.

1) Der Hohlraum zwischen den Kupferkegeln *e* und *f* der anfangs das Eis enthielt, hatte 44,18^{mm} Länge auf 7,12^{mm} Weite, also einen Querschnitt 39,815 Quadratmillim. und einen Inhalt von 1759,04 Cubicmillim.; davon nahm der Index 487,589 Cubicmillim. ein, so dafs das Volumen des Eises anfangs 1271,45 Cubicmillim. betrug.

Durch die Arbeit der Schraubenmutter *E* rückte, wie gesagt, der Stahlstempel um 9,11^{mm} vor, der lange Kupferkegel *e*, anfänglich 61,40^{mm} lang, rückte aber mit seinem Ende nur um 4,28^{mm} vor, und verkürzte sich also um 4,83^{mm}, was daher rührte, dafs ein Theil des Metalls als feste Kupferhülle zwischen dem Stempel und der Wand des Hohlraumes herausgedrängt wurde. Das Vorrücken um 4,28^{mm} entspricht einer Verkleinerung des Hohlraumes um 170,41 Cubikmillim.; die Compression betrug also $170,41 : 1271,45 = 1 : 7,46$; zwischen $\frac{1}{7}$ bis $\frac{1}{8}$ des anfänglichen Eisvolumens.

2) Um einigermaßen den Druck zu bestimmen, liefs man die Kraft nicht unmittelbar, sondern durch Vermittlung eines durch vorläufige Versuche erprobten Federdynamometers auf den langen Hebel *F* wirken. Beim anfänglichen Eintreiben des langen Kupferkegels *e* wandte man eine Kraft von 22,5 Kil. am Hebel an. Mit dieser Kraft begann auch die Compression und stieg nun regelmäfsig durch die einzelnen Stufen der Arbeit bis auf 69,75 Kil. Der Unterschied dieser beiden Zahlen darf indess nicht für die auf das Eis wirkende Kraft genommen werden, denn es stiegen nothwendig alle Widerstände (die Reibung der grofsen Schraube; diejenige am Kopfe des Stempels, der durch ein bewegliches Stahlstück *g* vor Verdrehung gesichert war; endlich der Widerstand des Kupferkegels *e* beim Vorrücken in seiner Höhlung) mit dem Drucke auf unbekannte Weise.

Eine Berechnung dieser Gröfße auf theoretischem Wege liefs sich in Ermangelung aller Elemente dazu nicht ausfüh-

ren; um sie versuchsweise einigermassen zu schätzen, bestimmte man nach Beendigung der ganzen Operation und nach Entleerung des Hohlraums von Eis, die zu einer kleinen Bewegung des Kupferkegels e erforderliche Kraft, wenn der Kegel noch einen durch eine Hebelvorrichtung erzeugten Gegendruck von 408,8 Kil. zu überwinden hatte. Drei Versuche ergaben im Mittel, daß die Bewegung des Kegels allein 44,2 Kil. und mit obigem Gegendruck 46,2 Kil. Kraft am Hebel erforderte. Demnach erhöhen 408,8 Kil. Gegendruck die Kraft am Hebel um 2 Kil.; auf 1 Kil. Kraftvermehrung am Hebel geht ein Gegendruck von 204,4 Kil. an den Kupferkegel.

Da nun die Kraft zur Compression des Eises zuletzt 69,75 Kil. betrug, diejenige für den Kegel allein 44,2 Kil., so bewirkte das Daseyn des Eises eine Vermehrung der Kraft von $69,75 - 44,2 = 25,55$ Kil., entsprechend einem Gegendruck von $25,55 \times 204,4 = 5222,42$ Kil. Dieser Druck wirkte gegen die Endfläche des Kupferkegels von 39,815 Quadratmillim., auf jedes Quadratmillim. also mit 131,161 Kil. Da nun eine Atmosphäre auf 1 Quadratmillim. 0,010333 Kil. entspricht, so betrug der Druck $131,161 : 0,010333 = 13070$ Atm.

Bei der Unsicherheit der Daten fehlt dieser Zahl natürlich jede Genauigkeit. Unter 13070 Atmosphären wäre also das Eis bei -18° bis -20° flüssig, womit aber nicht gesagt ist, daß nicht ein weit kleinerer Druck schon genügt hätte, zumal wenn der Versuch bei einer weniger tiefen Temperatur angestellt worden wäre, was hier zur vollständigen Vermeidung aller Schmelzung aus der mechanischen Arbeit vermieden wurde. Dürfte man den früher angeführten aus der Theorie abgeleiteten Coëfficienten einer Senkung des Schmelzpunktes von $0,00748^\circ$ C. für eine Atmosphäre, noch für gröfsere drückende Kräfte anwenden, so würden 20° Schmelzpunktsenkung einen Druck von 2640 Atm. verlangen, 5 mal weniger als der ausgeübte Druck. So weit indess ist man nicht berechtigt jene Zahl anzuwenden. Sie folgt nämlich aus der angenäherten Formel

$$\delta \tau = k \cdot \frac{V - V'}{L} \cdot \delta p$$

in welcher $\delta\tau$ die Veränderung des Schmelzpunktes für eine Druckänderung δp , V , V' die Volumina der gleichen Körpermenge im flüssigen und festen Zustand, L die Schmelzwärme bei τ und p , k endlich einen absoluten constanten Coëfficienten bezeichnet. So lange man $\frac{V-V'}{L}$ als constant betrachten darf, wird $\delta\tau$ auch mit δp proportional seyn, was in den früheren angegebenen Versuchen von Bunsen und Hopkins angenommen wurde. Bei den ungeheuren drückenden Kräften, die in den gegenwärtigen Versuchen ausgeübt wurden, ist offenbar diese Voraussetzung, selbst angenähert, nicht mehr zulässig, und es fehlt an allen Erfahrungen über die Aenderungen jener Größe.

Die folgende Auffassung mag die Sachlage noch klarer darstellen. Denkt man sich das Volumen des Wassers durch eine Ordinate dargestellt, die Temperatur durch eine Abscisse, so wird die Linie abc (Fig. 8 Taf. II), die ihre Minimum-Ordinate bei 4° hat, die Veränderung des Volumens darstellen. Den Versuchen zufolge steigt sie jenseits 0° noch immer stetig in wachsendem Verhältniß, und zwar theoretisch genommen ins Unbegrenzte nach c hin. Von 0° an hat man ein zweites Volumen d' dem Eise angehörend und dieses zieht sich durch Kälte, wie bei allen anderen festen Körpern, stetig zusammen, woraus die Linie $d'c'$ hervorgeht. Die steigende Linie dc und die sinkende $d'c'$, hinlänglich verlängert, werden in einem Punkte c zusammentreffen, für die entsprechende Temperatur würde der Körper bei gleichem Volumen flüssig und fest seyn können.

Bezeichnen V_0 , V'_0 das Volumen von Wasser und Eis bei 0° ; α , α' die Coëfficienten der Ausdehnung des erstern, und der Contraction des letzteren für 1° Erkältung, beide unveränderlich angenommen, so würde jene Temperatur t gleichen festen und flüssigen Volumens, gefunden aus

$$V_0 (1 + \alpha t) = V'_0 (1 - \beta t).$$

Sey ferner γ die Ausdehnung der Eisbildung für die Cubikeinheit also $V_0 = V'_0 (1 + \gamma)$ so hat man die Bedingung:

$$1 + \alpha t = (1 + \gamma)(1 - \beta t)$$

woraus

$$t = \frac{\gamma}{\alpha + (1 + \gamma)\beta}$$

Beim Wasser hat man $\gamma = 0,09$; die Coëfficienten α und β kennt man leider nur in der Nähe von 0° , während man in dem Ausdruck der mittleren Werthe dieser Größen zwischen 0° und τ bedürfte. Die HH. Geißler und Plücker fanden bei 0° $\beta = 0,0001585$; Hr. Pierre (zufolge der Berechnung des Hrn. Frankenheim) erhielt als mittleren Coëfficienten des Wassers von 0° bis -15° $\alpha = 0,000250$; diese Werthe in die Formel gesetzt, geben $t = -212^\circ$ C.; da indess α mit sinkender Temperatur wächst, β dagegen abnimmt, beides auf unbekannte Weise, so kann diese Bestimmung auf keine Genauigkeit Anspruch machen.

Das System der beiden Curven $abcd$ und $d'e'$ ändert nun sich aber, wenn der Druck von *einer* Atmosphäre auf eine gröfsere Zahl derselben übergeht. Da Eis und Wasser durch Druck ihr Volumen vermindern, sinken beide Curven auf einen tiefern Stand herab, verwandeln sich z. B. in $\delta\gamma$ und $\delta'\gamma'$; zugleich auch verschiebt sich der Anfangspunkt von $\delta'\gamma'$ oder der Schmelzpunkt auf eine tiefere Temperatur. Die wahrscheinlichste Deutung der Liquefaction durch Druck besteht, wie mir scheint nun darin, dafs bei solchem Drucke $\delta'\gamma'$ oder die Ausdehnung der Eisbildung zuletzt verschwindet oder der Convergenczpunkt e in die vorhandene Temperatur vorrückt. Ein gröfserer Druck wird das Wasser flüssig erhalten, ein kleinerer ein doppeltes Volumen gestatten, entsprechend dem festen und flüssigen Zustande. Je kleiner der Druck, desto tiefer liegt die Temperatur, für welche beide Zustände sich in Ein Volumen vereinigen.

Ich wünsche übrigens durch diese Bemerkungen den Gegenstand der Aufmerksamkeit der Physiker zu empfehlen.

Zürich, im August 1858.