sich weit mehr als der aus unseren ersteren Versuchen der Wahrheit nähert. Vergleicht man nun die nach dieser Formel berechneten Werthe mit den unmittelbar aus dem Versuch abgeleiteten, so sieht man, daß sie sich denselben auffallend nähern. Der wahrscheinliche Fehler, d. h. die Zahl, unterhalb welcher der Fehler in der Bestimmung mit gleicher Leichtigkeit fallen kann, berechnet nach der Methode der kleinsten Quadrate, beträgt 0,0013 für jede Beobachtung, 0,0070 für den Coëfficient A und 0,0026 für den Coëfficient B .

Mit Hülfe einer doppelten Compressionspumpe, welche die Luft durch die Woulf'schen Flaschen treibt, könnte man, wenn man den Hahn an der anderen Seite des Cylinders anbrächte, die nämlichen Versuche für Drucke größer als der der Atmosphäre wiederholen. Es würde leicht seyn, den Hahn so einzurichten oder ihn durch eine Schraube zu ersetzen, daß man den Druck des Stroms sehr langsam ändern könnte. Bei Fortnahme des Hahns könnte man die Versuche über die Verdunstungskälte, unter dem atmosphärischen Druck, bei verschiedenen Temperaturen wiederholen; allein aus Mangel an den dazu erforderlichen Apparaten mußte ich auf diese Arbeit verzichten.

III. *Beobachtungen über das Gefrieren;* *von Despretz.*

(*Compt. rend.* 1837, II, p. 19.)

1) Schwankung des Gefrierpunktes.

Ich habe früher gezeigt, daß der Gefrierpunkt einer jeden Lösung ein unveränderlicher Punkt ist, und daß dasselbe auch von mehreren festen Körpern gilt, mit denen ich experimentirt habe.

Man kann als sicher ausgemacht annehmen, dafs ein und dieselbe saure, alkalische, salzige oder weingeistige Lösung beim Schütteln fast nie bei derselben Temperatur gefriert. In einer Kalilösung z. B., die 617 Kali auf 100000 Wasser enthält, zeigte das Thermometer im Moment der beginnenden Gefrierung bei einem Versuch $-0^{\circ},36$ C., und bei einem andern $-2^{\circ},88$ C. Eine Lösung, welche doppelt so viel Alkali enthielt, gab bei einem Versuch $-1^{\circ},03$, und bei einem zweiten $-2^{\circ},14$ C.

Wir glauben die richtige Definition des Gefrierpunktes sey: die stationäre und constante Temperatur eines und desselben Körpers, wie sie das Thermometer anzeigt, wenn die Erstarrung beginnt oder vielmehr begonnen hat. So kommt das Thermometer bei den beiden ersten Versuchen auf $-0^{\circ},29$, und bei den beiden letzteren auf $-0^{\circ},61$ C. zurück. So definirt, ist der Gefrierpunkt gleich mit dem Schmelzpunkt. Wie grofs auch die Senkung unterhalb der Gefriertemperatur seyn mag, so kommt die Temperatur im Moment des Gefrierens, bis auf einige Hundertel, immer auf dasselbe zurück. In einer Lösung von kohlenisaurem Kali von 371 Salz auf 10000 Wasser erreichten das Thermometer, ehe das Gefrieren sich zeigt, bei einem Versuch $-2^{\circ},73$, und bei einem zweiten $-4^{\circ},08$ C. Im Augenblick des Gefrierens kam das Thermometer beim ersten Versuch auf $-1^{\circ},16$, und beim zweiten auf $-1^{\circ},17$ C. zurück. Der Unterschied betrug also nur $0^{\circ},01$. Bei mehr als hundert Versuchen war dieser Unterschied entweder Null oder $0^{\circ},01$, selten $0^{\circ},02$ oder $0^{\circ},03$, und sehr selten $0^{\circ},04$ bis $0^{\circ},05$. Dieser letzte Unterschied rührt wahrscheinlich von einem Beobachtungsfehler her.

Blagden wufste wohl, dafs das Wasser durch Auflösung einer Substanz die Eigenschaft behält, unterhalb der Gefrierung flüssig zu bleiben; allein er glaubte, dafs die Temperatur-Erniedrigung geringer sey als bei reinem Wasser. Wir glauben das Gegentheil. Das reine

Wasser sinkt oft, beim Schütteln, nur sehr wenig unterhalb des Gefrierpunktes, während Salzlösungen, selbst bei tüchtigem Durchschütteln, immer um mehr als einen Grad und zuweilen um mehrere Grade darunter sinken. Es ist nicht einmal nothwendig zum Auftreten der Erscheinung, daß die Erkaltung langsam geschehe. Jede beliebige Lösung, eingetaucht in ein Gemeng von Kochsalz, Eis und Wasser bei 10° bis 15° C. unter dem Gefrierpunkt, zeigt sie gleich gut.

Die Erscheinung zeigt sich auch gleich gut in Gefäßen von Glas, von Blei oder von Kupfer. Wir haben im Allgemeinen, wegen der leichteren Handhabung, den letzteren den Vorzug gegeben. Bekanntlich siedet das Wasser, nach Hrn. Gay-Lussac's Beobachtung, später in Gefäßen von Glas als in Gefäßen von Metall.

In dem Vorhergehenden war immer eine Flüssigkeit gemeint, die in offener Berührung mit der Atmosphäre steht, und mit einem kupfernen Stab (*agitateur*) wohl umgerührt wird. Ein Thermometer mit cylindrischem Behälter taucht in die Flüssigkeit.

Nach einigen Versuchen scheint mir, daß es eine nicht beträchtliche Erschütterung giebt, über welches hinaus eine Verstärkung des Schüttelns die Gefrierung mehr verzögert als beschleunigt. Man begreift in der That, daß eine langsame Erschütterung mehr als eine rasche geeignet ist, die Theilchen mit ihren Flächen der größten Anziehung in Berührung zu bringen.

Wir haben angenommen, die Flüssigkeit sey in Masse und in Berührung mit der Luft bedeutend erschüttelt. Nimmt man dagegen an, die Flüssigkeit sey in einer Thermometerröhre enthalten, so wird die Gefrierung bei jeder Lösung und jedem Körper fast immer verzögert, nicht um einige Grade, sondern um zehn, zwölf und selbst noch mehr Grade. Diese Erscheinung zeigt sich nicht bloß bei sehr engen Röhren, sondern bei Behältern, die einen Centimeter im Durchmesser halten.

Die Röhren endigen mit einem Behälter voll Luft; sie können sogar durch ein Haarröhrchen in freier Gemeinschaft mit der Luft stehen, ohne daß die Senkung der Gefrierung aufhört beträchtlich zu seyn. Wiederholte Stöße an dem thermometrischen Apparat beschleunigen nicht immer die Gefrierung. Diese Erscheinungen stehen nicht außer Verbindung mit den vor langer Zeit von Gay-Lussac am Glaubersalz beobachteten.

2) Senkung des Gefrierpunktes durch Zusatz einer fremden Substanz.

Seit langer Zeit weiß man, daß der Gefrierpunkt des Wassers durch fremde Substanzen erniedrigt wird. Wir glauben indessen nicht, daß die Beziehung zwischen dieser Erniedrigung und der Menge der fremden Substanz schon gehörig ausgemittelt sey. Wenn man die scheinbare Senkung, d. h. die von dem Thermometer vor der Gefrierung angegebene niedrigste Temperatur aufzeichnete, so würde man keine regelmäßige Beziehung zwischen dieser Senkung und der Menge der fremden Substanz erhalten, weil erstere, wie vorhin bemerkt, oft um mehr Grade schwankt.

Man muß die Gefriertemperatur nehmen, wie wir sie vorhin definirten, alsdann findet man, daß die wahren Senkungen beinahe den Mengen der hinzugefügten Substanzen proportional sind. Wir wählen aus der Abhandlung zwei Tafeln aus, die diese Wahrheit außer Zweifel setzen werden.

Anfangstemperatur.	Maximum der Senkung.	Temperatur im Moment des Gefrierens.	Menge der auf 1000 Wasser hinzugefügten Substanz.
--------------------	----------------------	--------------------------------------	---

Reines wasserfreies kohlensaures Kali.

+ 3°,96 C.	—1°,38 C.	—0°,19 C.	} 6,173
2,31	—1,79	—0,19	
+ 3,81	—2,29	—0,37	} 12,346
2,01	—1,15	—0,38	
+ 4,48	—2,41	—0,76	} 24,692
1,60	—0,94	—0,79	
+ 2,84	—2,73	—0,16	} 37,039
5,77	—4,08	—0,17	
+ 4,82	—2,26	—0,26	} 74,078 (1)
4,77	—2,26	—0,26	
+ 5,16	—5,05	—0,82	} 148,156
12,23	—4,96	—0,86	

Reines kohlensaures Natron.

+ 2°,99 C.	—0°,30 C.	—0,24 C.	} 6,173
11,50	—1,21	—0,24	
+ 3,09	—1,38	—0,46	} 12,346
3,01	—1,53	—0,49	
+ 3,89		—0,95	} 24,692.
6,56	—1,44	—0,95	

Ich führe nicht die übrigen Resultate über das kohlensaure Natron an, weil sie aus einer Lösung, die mehr als 24,692 auf 1000 Theile Wasser enthält, wasserfreies Salz beim Erkalten ausscheidet. Während dieser Ausscheidungen bleibt das Thermometer stillstehen. Schwefelsaures Natron und salpetersaures Kali bieten eine ähnliche Erscheinung dar. Das kohlensaure Natron, welches beim Umrühren und in freier Berührung mit der Luft so leicht Salz ausscheidet, widersteht in Thermometerröhren selbst bei -15° C. der Gefrierung. Es ist
recht

1) Nicht ganz klar.

recht sonderbar, daß das kohlensaure Natron, obwohl verwitternd und weniger löslich als das kohlensaure Kali, den Gefrierpunkt mehr herunterbringt als dieses so zerfließliche Salz. Das schwefelsaure Kali, welches weniger löslich ist als das schwefelsaure Natron, senkt den Gefrierpunkt etwas weniger als dieses. Das Chlornatrium, welches weniger löslich ist und ein bedeutenderes Atomgewicht als das Chlorcalcium hat, senkt den Gefrierpunkt mehr.

Senkung.	Chlornatrium.		Senkung.	Chlorcalcium.	
	Temperatur beim Gefrieren.	Salz auf 1000 Wass.		Temper. beim Ge- frieren.	Salz auf 1000 Wasser.
—0°,42 C.	—0°,36 C.	6,173	—1°,38	—0°,22	70°,173
—1°,20	—0°,71	12,346		—0°,53	12°,346
—2°,25	—1°,41	24,692	—1°,12	—1°,03	24°,658
—2°,77	—2°,12	37,039	—3°,92	—1°,61	37°,039
—5°,35	—4°,34	74,078	—5°,59	—3°,56	74°,078
—9°,83	—9°,20	148,156	—9°,97	—8°,91	148°,156

3) Volumsveränderung beim Gefrieren.

Die Anomalie des Dichtigkeitsmaximums beim Wasser, welches beim Erstarren sein Volum bedeutend vergrößert, führt dahin, zu untersuchen, ob eine Beziehung stattfindet zwischen der Volumsvergrößerung beim Gefrieren und dem Dichtigkeitsmaximum.

Bekanntlich vergrößern Gufseisen und verschiedene Legirungen ihr Volumen beim Erstarren; allein beim gegenwärtigen Zustand der Physik sind die Untersuchungen, welche uns beschäftigen, auf diejenigen Körper beschränkt, deren Schmelzpunkt unter dem Schmelzpunkt des Glases liegen.

Das Verfahren, welches mir am zweckmäßigsten schien, besteht darin, mit jedem Körper ein Thermometer zu construiren. Diefes hat indeß, wie man sich wohl denken kann, viele Schwierigkeiten.

Ich experimentirte mit Margarinsäure, Oleinsäure, Stearinsäure, Olivenöl, Cetin, Paraffin und Naphthalin, welche sieben Körper selbst die nicht stickstoffhaltigen organischen Körper repräsentiren können. Sie alle erleiden bei ihrer Erstarrung eine bedeutende *Volumsverringerung*; alle *ziehen sich zusammen* beim Erkalten im flüssigen Zustande, sowohl oberhalb als unterhalb der Temperatur des Erstarrens. Sie haben also kein Maximum der Dichtigkeit.

Es bleibt zu untersuchen, ob ätherische Oele, Phosphor, Schwefel, Metalle und leicht schmelzbare Legirungen sich eben so verhalten.

IV. *Ueber das specifische Gewicht des Meerwassers zu verschiedenen Zeiten an denselben Orten des Oceans; von G. J. Mulder.*

(Vergl. diese Annalen, Bd. XXXIX S. 507.)

Da die Dichtigkeit des Meerwassers an verschiedenen Stellen des Oceans eine Verschiedenheit zeigt, die noch nicht genau bestimmt ist, so kann es nicht ganz uninteressant seyn, Wasser, zu verschiedenen Zeiten, an denselben Orten des Oceans geschöpft, zu untersuchen.

Ich bin dabei durch die Güte des Hrn. M. M. Versluis in Stand gesetzt; er brachte mir Wasser mit, das ungefähr an denselben Orten geschöpft worden, von wo ich dasselbe früher durch ihn erhielt.

Es folgen hier die Angaben der Orte, der atmosphärischen Temperatur und der Zeit: