

ebenfalls in einem starken Metallgefäfs befindlich, der Wirkung einer starken Brahma'schen Presse aussetzte.

Schließlich noch die Bemerkung, dafs dieselbe Theorie, welche den nun experimentell nachgewiesenen merkwürdigen Effect des Drucks auf den Gefrierpunkt des Wassers aussprach, auch angiebt, dafs ein entsprechender Effect bei allen Flüssigkeiten zu erwarten ist, die sich beim Gefrieren ausdehnen; dafs dagegen ein umgekehrter Effect oder eine Erhöhung des Gefrierpunkts mit Vermehrung des Drucks bei allen Flüssigkeiten in Aussicht steht, die sich beim Gefrieren zusammenziehen; und dafs in beiden Fällen die Gröfse des zu erwartenden Effects hergeleitet werden kann aus Regnault's Versuchen über den Wasserdampf (vorausgesetzt, dafs der Gefrierpunkt innerhalb der Temperatur-Gränzen seiner Beobachtungen liege), sobald die latente Wärme eines Kubikfufses der Flüssigkeit und die Aenderung ihres Volums beim Gefrieren bekannt sind.

VII. *Notiz über den Einfluss des Druckes auf das Gefrieren der Flüssigkeiten; von R. Clausius.*

Hr. William Thomson hat eine experimentelle Untersuchung beschrieben ¹⁾, welche er in Folge einer theoretischen Betrachtung seines Bruders James Thomson ausgeführt hat. Der letztere hatte nämlich aus dem bekannten Carnot'schen Grundsätze geschlossen, dafs der Gefrierpunkt des Wassers sich erniedrigen müsse, wenn der äufsere Druck verstärkt werde; und dieses hat sich bei dem Versuche vollkommen bestätigt.

Ich habe nun vor einiger Zeit in diesen Ann. einen theoretischen Aufsatz mitgetheilt ²⁾, in welchem der Carnot's-

1) *Proceedings of the Royal Soc. of Edinburgh, February 1850*, und *Phil. Mag. S. III., Vol. 37, p. 123.* (Siehe den vorhergehenden Aufsatz.)

2) Bd. 79, S. 368 und 500, und im Auszuge: Monatsberichte der Kgl. Preuss. Acad. der Wiss. Februar 1850.

sche Grundsatz zwar seinem Hauptinhalte nach beibehalten, aber in einem Nebenumstande verändert ist. Durch diese Veränderung werden einige der Schlüsse, welche man bisher aus dem Satze gezogen hat, unmöglich, andere dagegen bleiben gültig, und das letztere findet, wie ich dort nachgewiesen habe, gerade bei denjenigen statt, deren Richtigkeit oder grofse Wahrscheinlichkeit sich auch erfahrungsmäfsig herausgestellt hat. Da nun der obige Schluss über den Gefrierpunkt der Flüssigkeiten jetzt ebenfalls eine experimentelle Bestätigung erfahren, und dadurch für die Wissenschaft eine gröfsere Bedeutung erlangt hat, als man ihm sonst bei der Kleinheit der Unterschiede, um die es sich darin handelt, vielleicht beigelegt hätte, so glaube ich im Interesse meiner Theorie hier mit wenigen Worten darauf hinweisen zu dürfen, dafs auch dieser Schluss zu denen gehört, die durch meine Veränderung des Carnot'schen Satzes nicht berührt werden ¹⁾. Ausserdem wird sich durch die gleichzeitige Anwendung des ersten von mir angenommenen Grundsatzes noch ein zweiter neuer Schluss ergeben, bei dem zwar auch so kleine Zahlen vorkommen, dafs er practisch ohne Bedeutung ist, der aber doch theoretisch der Erwähnung verdient.

Es bedarf hier keiner weitläufigen Auseinandersetzung, sondern es kann dieselbe Betrachtung, welche in meinem früheren Aufsätze für die Verdampfung einer Flüssigkeit angestellt ist ²⁾, fast wörtlich auf das Gefrieren derselben angewendet werden, wenn man sich das für Wärme undurchdringliche Gefäfs statt mit dem theils flüssigen, theils dampfförmigen Körper, jetzt mit dem theils flüssigen, theils festen Körper angefüllt denkt, dann statt einen neuen Theil der Flüssigkeit verdampfen zu lassen, jetzt einen Theil derselben gefrieren läfst, u. s. w.

Von den dort daraus abgeleiteten zwei Hauptgleichungen war die eine:

1) Ich brauche wohl kaum zu bemerken, dafs ich dabei nicht daran denke, dem Hrn. J. Thomson die *Priorität* dieser sinnreichen Anwendung des Carnot'schen Satzes in irgend einer Weise streitig zu machen.

2) Bd. 79, S. 385 und 504.

$$(Va.) \quad r = A(a+t)(s-\sigma) \frac{dp}{dt},$$

und diese gilt auch für das Gefrieren indem p und t wieder Druck und Temperatur, und σ das Volumen einer Gewichtseinheit der Flüssigkeit bedeuten, während s das Volumen einer Gewichtseinheit des festen Körpers (statt früher des dampfförmigen) und r die latente Wärme des Gefrierens (statt früher des Verdampfens) ist. Die letztere muß aber hier negativ genommen werden, weil beim Gefrieren Wärme *frei* und nicht *latent* wird. Man hat also:

$$(1.) \quad \frac{dt}{dp} = - \frac{A(a+t)(s-\sigma)}{r}.$$

Setzt man hierin für $\frac{1}{A}$ den Werth, welchen Joule in seiner zuletzt über diesen Gegenstand bekannt gemachten Arbeit ¹⁾ als das wahrscheinlichste Resultat aller seiner Beobachtungen hinstellt, nämlich 423,55 (nach englischen Maafsen 772), und für a die Zahl 273, ferner in Bezug auf das Wasser $t=0$, $r=79$, $\sigma=0,001$ und $s=0,001087$, und drückt man endlich p anstatt in Kilogrammen auf einen Quadratmeter, in Atmosphären aus, so erhält man:

$$\frac{dt}{dp} = -0,00733,$$

was mit dem von J. Thomson berechneten und von W. Thomson bestätigten Werthe $-0,0075$ als gleich zu betrachten ist.

Die andere Hauptgleichung, welche dort aus dem ersten Grundsatz über die Aequivalenz von Wärme und Arbeit abgeleitet wurde, war:

$$(III.) \quad \frac{dr}{dt} + c - h = A(s-\sigma) \frac{dp}{dt}.$$

Um diese wiederum auf das Gefrieren anzuwenden, müssen außer den schon vorher angegebenen Bedeutungen noch unter c und h zwei Größen verstanden werden, welche sich von der specifischen Wärme des flüssigen und festen Körpers nur dadurch unterscheiden, daß sie nicht *die* Wärme angeben, welche den Körpern mitgetheilt werden muß, wenn sie einfach erwärmt werden sollen, sondern *die*, welche nöthig ist, wenn zugleich mit der Temperatur der Druck sich in der Weise ändern soll, wie es in der vorigen Gleichung

1) *Phil. Trans. of the Royal Soc. of London for the year 1850 Part I. p. 61.*

chung (1) angegeben ist. Dieser Unterschied kann aber nicht bedeutend seyn, denn Regnault hat gefunden ¹⁾, daß Wasser sich durch eine Druckvermehrung von 10 Atom. noch nicht um $\frac{1}{3}\alpha$ Grad C. erwärmt; und da außerdem der Unterschied bei c und h in gleichem Sinne stattfindet, und sich also in der Differenz $c - h$ subtrahirt, so kann man unter $c - h$ mit ziemlicher Annäherung die Differenz der beiden einfachen specifischen Wärmen verstehen. Substituirt man in (III.) für $\frac{dp}{dt}$ seinen durch (1) bestimmten Werth, und kehrt bei $\frac{dr}{dt}$ ebenso, wie vorher bei r , das Vorzeichen um, so kommt:

$$(2.) \quad \frac{dr}{dt} = c - h + \frac{r}{a+t}.$$

Es ergibt sich also, daß zugleich mit dem Gefrierpunkte auch die latente Wärme veränderlich seyn muß. Für Wasser ist $c = 1$ und h nach Person ²⁾ $= 0,48$, und man hat also:

$$\frac{dr}{dt} = 0,52 + 0,29 = 0,81$$

d. h. wenn der Gefrierpunkt des Wassers durch Druck erniedrigt wird, so nimmt dabei für jeden Grad die latente Wärme um 0,81 ab.

Man darf dieses Resultat nicht mit demjenigen, welches schon von Person ³⁾ ausgesprochen ist, verwechseln. Dieser hat nämlich schon aus dem Umstande, daß die specifische Wärme des Eises geringer ist, als die des Wassers, mit großer Wahrscheinlichkeit geschlossen, daß, wenn man den Gefrierpunkt des Wassers, ohne den Druck zu vermehren, nur dadurch erniedrigt, daß man es vor jeder Erschütterung bewahrt, dann seine latente Wärme geringer seyn muß, als bei 0°. Diese Verminderung läßt sich darstellen durch die Gleichung

$$\frac{dr}{dt} = c - h,$$

und die obige Gleichung (2) zeigt daher, daß, wenn der Gefrierpunkt durch *Druck* erniedrigt wird, dann die latente Wärme noch außer *der* Verminderung, die sie schon bei jener anderen Art der Erniedrigung erleiden würde, noch um die Größe $\frac{r}{a+t}$, welche beim Wasser $= 0,29$ ist, ab-

1) *Mém. de l'Acad. de l'Inst. de France T. XXI., Mém. VII.*

2) *Compt. rend. T. XXX. p. 526.*

3) *Compt. rend. T. XXIII. p. 336* und diese Ann. Bd. LXX. S. 302.

nimmt; und diese Gröfse ist es, welche der vollbrachten äufseren Arbeit als Aequivalent entspricht.

Die neuere Bemerkung von Person ¹⁾, welche darauf hinaus kommt, dafs das Eis nicht bei einem bestimmten Temperaturpunkte vollständig schmilzt, sondern schon in den nächsten Graden unter diesem Punkte etwas weicher wird, habe ich hier nicht berücksichtigt, weil dadurch die Entwicklung nur erschwert seyn würde, ohne doch eine *wesentliche* Aenderung zu erfahren, denn die Abnahme der latenten Wärme, welche der geleisteten Arbeit als Aequivalent entspricht, mufs unabhängig von allen kleinen Unregelmäßigkeiten, welche etwa beim Schmelzen noch vorkommen können, stattfinden.

VIII. *Ueber die mechanische Theorie der Wärme;*
von Hrn. W. G. Macquorn Rankine in
Glasgow.

(Ein Schreiben Desselben an den Herausgeber.)

Da ich in Ihren *Annalen der Physik und Chemie*, für April 1850, einen sehr schätzbaren und interessanten Aufsatz über die bewegende Kraft der Wärme von Hrn. Clausius gesehen habe, so erlaube ich mir, Ihre Aufmerksamkeit auf einen von mir der Königl. Gesellschaft zu Edinburgh im October 1849 übergebenen, am 4. Febr. 1850 ihr vorgelesenen und in deren *Transactions*, Vol. XX. pt. I. veröffentlichten Aufsatz hinzulenken, in welchem ich, ausser anderen Resultaten, in Betreff der specifischen Wärme der Gase und Dämpfe, so wie der latenten Verdampfungswärme, zu Schlüssen gelange, die mit denen des Hrn. Clausius übereinstimmen, gestützt auf Principien und mit Hülfe einer Methode, die zwar von der seinigen in einigem Detail abweicht, in den wesentlichen Punkten aber dieselbe ist. Indem ich dies bemerke, habe ich keineswegs die Absicht das Verdienst des Hrn. Clausius zu schmälern oder eine Eifersucht zwischen ihm und mir zu errichten; im Gegentheil bin ich erfreut, die Resultate meiner Untersuchung durch eine so ausgezeichnete Authorität bestätigt zu sehen.

Wahrscheinlich haben Sie Gelegenheit gehabt, oder

1) *Compt. rend. T. XXX., p. 526.*