

Favre und Silbermann darin fanden. Bei gleichem Gewichte ist die latente Wärme dieser Säure nur ein Viertel von der des Wassers, so dafs drei Procent Wasser hinreichen würden, den beobachteten Ueberschufs zu erklären. Indefs fragt sich, ob nicht die Ameisensäure einige Unregelmäßigkeit in der Dichte ihres Dampfes darbiete.

Das Terpenthinöl zeigt eine bedeutende Anomalie, die indafs verschwindet, wenn man für die latente Wärme bei der Gewichts-Einheit die von Hrn. Despretz gefundene Zahl 76,8 annimmt. Wahrscheinlich ist dieselbe Berichtigungsweise für die beiden andern isomeren Substanzen gültig.

Kurz, die wichtigsten Anomalien lassen sich erklären, und daraus darf man schliessen, dafs bei den in obiger Tafel enthaltenen Substanzen die latente Verdampfungswärme die Ordnung der Siedpunkte befolge. Diefs will sagen, die Wärme, welche erfordert wird, um diese Substanzen unter gleichem Druck zu verdampfen, ist gleich, wenn das erzeugte Volum gleich ist, und sie ist kleiner oder gröfser, je nachdem das erzeugte Volum kleiner oder gröfser ist.

IV. *Lösung eines Problems über das Schmelzen der Legirungen; von C. C. Person.*

(*Compt. rend. T. XXIII, p. 626.*)

Die Bestimmung der zum Schmelzen einer Legirung nöthigen Wärme aus der, welche einer ihrer Bestandtheile erfordert, ist ein Problem, welches man beim gegenwärtigen Zustand der Wissenschaft noch nicht zu lösen versteht, welches man aber leicht löst mittelst der Principien, die ich die Ehre hatte der Academie in einer früheren Abhandlung auseinandersetzen ¹⁾. Ich will daher als eine Bestätigung dieser Principien hier diese Lösung geben.

1) S. 302 dieses Bandes d. Annalen.

Als Beispiel will ich zunächst die d'Arcet'sche leichtflüssige Legirung nehmen. Ich verstehe darunter diejenige, welche d'Arcet i. J. 1775 beschrieb, und welche sich durch eine merkwürdige Stabilität von mehreren anderen leichtflüssigen Legirungen unterscheidet, die oft unter demselben Namen mit ihr verwechselt sind. D'Arcet setzte sie aus 8 Th. Wismuth, 5 Th. Blei und 3 Th. Zinn zusammen, was mit einer auffallenden Genauigkeit 3 Atomen Wismuth, 2 At. Blei und 2 At. Zinn, also $\text{Bi}_3\text{Pb}_2\text{Sn}_2$ entspricht, so dafs d'Arcet zu einer Zeit auf atomistische Verhältnisse verfiel, wo man diese noch nicht kannte.

Viele Legirungen, obwohl nach atomistischen Verhältnissen gebildet, zersetzen sich, wenigstens theilweise, während sie erstarren. Das ist besonders der Fall bei der aus 2 At. Wismuth, 1 At. Blei und 2 At. Zinn oder Bi_2PbSn_2 gebildeten, welche, wie die wahrhafte Legirung d'Arcet's, in siedendem Wasser schmilzt. Die Zersetzung verräth sich im Allgemeinen dadurch, dafs ein in die flüssige Legirung getauchtes Thermometer seinen Gang so verlangsamt, dafs man wohl sieht, es finde hier eine Wärmeentwicklung durch partielle Erstarrung statt. Bisweilen geschieht, wie Rudberg gezeigt hat ¹⁾, die Zersetzung so scharf, dafs man während der Erstarrung zwei feste Punkte unterscheidet, und das ist gerade der Fall bei der falschen Legirung d'Arcet's, deren ich eben erwähnte. Was die wahre betrifft, so bleibt sie während ihrer Erstarrung stabil und besitzt bei 96° C. einen recht festen Erstarrungspunkt. Uebrigens kann man die stabilen Legirungen ohne Thermometer erkennen. Sie bleiben nämlich, wie die reinen Metalle, bis zu ihrem Erstarrungspunkt vollkommen flüssig; die Kruste, welche sich an den Wänden des Tiegels bildet, ist hart, krystallisirt nett und läfst sich mit dem Rest nicht zu einem Teige vermengen. Die Legirungen dagegen, die sich zersetzen, nehmen, ehe sie hart werden, eine teigige Consistenz an, was andererseits seinen Vortheil haben kann, wie man diefs an dem Bleigieserloth sieht, welches inner-

1) Annalen, Bd. 18, S. 240.

halb eines Intervalls von 76 Graden so teigig bleibt, daß man es nach Art des Gypses (*plâtre*) anwenden kann.

Bei den Legirungen, die sich beim Erstarren zersetzen, hält es begreiflich schwer genau zu wissen, was die Schmelzwärme sey. Ich habe daher mit stabilen Legirungen gearbeitet, und zunächst mit der eben erwähnten d'Arcet'schen. Nachdem ich gefunden, daß man 14,3 Wärmeeinheiten (*calorie*) zum Schmelzen von 1 Grm. Zinn gebraucht, 12,4 zu dem von 1 Grm. Wismuth und 5,15 zu dem von 1 Grm. Blei, fragte ich mich, wie viel man zum Schmelzen von 1 Grm. der Legirung gebrauchen werde. Macht man die Rechnung nach der allgemein angenommenen Idee, daß die latente Wärme eine constante Größe sey, so findet man 10,4 Wärmeeinheiten. Wenn man aber den Versuch anstellt, so findet man nur 6. Dieser ungeheure Unterschied läßt sich unmöglich Beobachtungsfehlern zuschreiben, wenn man mit 400 oder 500 Grammen arbeitet. Im Gegentheil stimmt das Finden einer zu kleinen Größe sehr gut mit dem in meiner Abhandlung ausgesprochenen Grundsatz, daß der Wärmeverbrauch zum Schmelzen eines Körpers variire mit der Temperatur, bei welcher das Schmelzen geschieht, so daß dieser Verbrauch kleiner ist, wenn der Körper bei einer niedrigeren Temperatur schmilzt. Deshalb schmelzen Zinn, Wismuth und Blei bei 96° statt bei 235°, 270° und 332. Nimmt man jenen Grundsatz an, so hat es nichts Auffallendes, daß 6 Wärmeeinheiten statt 10,4 ausreichen, nimmt man ihn aber nicht an, wie will man diesen kleineren Wärmeverbrauch erklären? Ich sehe kein anderes Mittel als einen gegenseitigen Einfluß der Metalle zu Hilfe zu nehmen, Molecularattractionen, die ohne Zweifel einen Antheil an dem Phänomen haben, aber da sie nicht meßbar sind, nur eine vage Erklärung liefern. Dagegen gelangt man zu einer scharfen und numerischen Erklärung, wenn man von dem oben genannten Grundsatz ausgeht, denn dieser sagt nicht nur, daß der Wärmeverbrauch um so geringer sey als das Schmelzen bei einer niedrigeren Temperatur geschieht, sondern läßt diesen Ver-

brauch auch numerisch bestimmen. Freilich ist die Formel $(160+t)\delta=l$, welche dieser Verbrauch liefert, bisher nur an nicht-metallischen Substanzen, wie Wasser, Schwefel, Phosphor, Salze, bewährt; allein aus der Probe, welcher wir sie unterwerfen werden, geht hervor, dafs sie auch für Metalle gültig ist.

In dieser Formel ist t die Temperatur, bei welcher das Schmelzen geschieht, z. B. 332° für das Blei, wenn es allein schmilzt; sie beträgt nur 96° , wenn es in der d'Arce'tschen Legirung schmilzt; l ist der zum Schmelzen erforderliche Wärmeverbrauch, eine mit t veränderliche Zahl von Wärmeeinheiten; endlich ist δ der Unterschied $C-c$ der specifischen Wärmen im flüssigen und starren Zustand. Es handelt sich hier, wie ich gezeigt habe, um den flüssigen Zustand im Fall der Ueberschmelzung, was für die Metalle bewirkt, dafs man C nicht durch einen directen Versuch haben kann. Allein die Formel selber giebt diesen Werth oder einfacher den von δ , wenn man darin zwei zusammengehörige Werthe von t und l setzt. Für das Zinn z. B. hat man $t=235$ und $l=14,3$, woraus $\delta=0,0362$. Aus diesem Werth von δ ist leicht, die zum Schmelzen des Zinns bei irgend einer Temperatur, z. B. bei 96° , erforderliche Wärmemenge zu berechnen, und man findet somit 9,3 Wärmeeinheiten. Durch dieselbe Rechnung findet man für das Wismuth 7,382 und für das Blei 2,7. Jetzt hat man nur noch diese drei Zahlen proportional der Menge eines jeden Metalls in der Legirung zunehmen. Dadurch erhält man etwas weniger als 6,3 Wärmeeinheiten, was mit dem Versuch, der 6 giebt, auffallend übereinstimmt. Der Unterschied von 0,3 ist klein genug, um ihn Beobachtungsfehlern zuzuschreiben, wenn man erwägt, wie viele Data in die Aufgabe eintreten; überdies ist möglich, dafs der gegenseitige Einflufs der Metalle das durch die Formel $(160+t)\delta=l$ ausgedrückte Gesetz etwas abändere.

Eine ähnliche Prüfung habe ich für die Legirung $\text{Pb Sn}_2 \text{ Bi}$ vorgenommen; sie schmilzt bei 145° , und ihre specifische Wärme im starren Zustande ist von Hrn. Regnault be-

stimmt worden. Für die latente Wärme giebt die Rechnung 7,85 Einheiten und der Versuch 7,63, so dafs der Unterschied also nur 0,2 Wärmeeinheiten beträgt; diefs ist nur $\frac{1}{30}$ der zu messenden Gröfse.

Diese Legirung ist nicht so stabil bei verschiedenen Temperaturen, wie d'Arcet's Legirung; sie hat keinen so scharfen Erstarrungspunkt wie letztere. Ich beschäftige mich mit Untersuchung der wahrhaft stabilen Legirungen, um diese Prüfungen zu erweitern. Das Verfahren der Untersuchung ist ganz einfach. Das Bleigieserloth z. B., bestehend aus 1 At. Zinn und 1 At. Blei, zeigt statt eines Erstarrungspunktes eine lange Erstarrungslinie, d. h. die Erstarrung geschieht, statt bei einer bestimmten Temperatur, innerhalb eines sehr grofsen Temperatur-Intervalls. Füge ich ein Atom Zinn hinzu, so zieht sich dieses Intervall zusammen, füge ich noch eins hinzu, so reducirt sich das Intervall beinahe auf einen Punkt, nämlich $183^{\circ},7$. Ich habe sonach PbSn_3 , welches ich als stabil betrachte. Das Verfahren läuft also darauf hinaus, dafs man, geleitet durch den Gang des Thermometers bei der Erstarrung, gewisse Mengen in atomistischen Verhältnissen hinzusetze.

Kurz man sieht, dafs es möglich ist, die zum Schmelzen einer Legirung nöthige Wärme zu bestimmen, wenn man die für jeden der Bestandtheile erforderliche kennt. Die Lösung dieser Aufgabe bestätigt natürlich die Folgerungen, die ich aus meinen Versuchen über die Schmelzung gezogen habe, namentlich das durch die Formel $(160 + t)\delta = l$ ausgedrückte Gesetz.
