

Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Classe

der

k. b. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Band XI. Jahrgang 1881.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1881.

~
In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 4. December 1880.

Herr v. Jolly spricht:

„Ueber Volumänderungen einiger Metalle beim Schmelzen“¹⁾; von F. Nies und A. Winkelmann.

§ 1.

Einleitung.

Im Allgemeinen ist man geneigt, den Satz von der Ausdehnung der Körper bei Erhöhung der Temperatur und Zusammenziehung derselben bei Abkühlung auch auf den Uebergang aus dem festen in den flüssigen Aggregatzustand und vice versa auszudehnen, und in Folge dessen dem flüssigen Körper ein kleineres specifisches Gewicht, als dem festen gleicher Natur und gleicher Temperatur zuzuschreiben. Körper, von denen man erfahrungsgemäss das Gegentheil weiss, (für alle Beobachter das Eis, für viele unter andern das Eisen) werden als Ausnahmen gegenüber der sonstigen allgemeinen Gültigkeit des Satzes bezeichnet. Die Literatur bietet nicht viele Arbeiten dar, welche die Untersuchungen im Zusammenhange auf mehrere Körper ausdehnen; die ausführlichste verdanken wir H. Kopp²⁾, welcher seine Unter-

1) In der geologischen Section der Naturforscher-Versammlung zu Danzig wurde am 23. Sept. 1880 über die vorliegende Arbeit referirt.

2) H. Kopp. Ann. der Chemie u. Pharm. B. 93. p. 129. (1855).

suchungen auf Phosphor, Schwefel, Wachs, Stearinsäure, Stearin, Eis, Chlorcalcium, phosphorsaures Natron, unterschwefligsaures Natron und Rose's Metall ausdehnte und nachwies, dass alle diese Körper beim Uebergang aus dem festen in den flüssigen Zustand eine Volumvergrößerung erfahren. Für die Metalle weichen die Angaben der einzelnen Autoren hinsichtlich der Aenderung der Dichte beim Schmelzen vielfach von einander ab, und ist bisher noch kein einziges Metall von allen Beobachtern in gleichem Sinne beurtheilt. Nachdem deshalb Einer von uns bei Gelegenheit einer andern Untersuchung auf die Thatsache aufmerksam wurde, dass ein gewöhnlich nicht unter den Ausnahmen aufgeführter Körper, Zinn, im festen Aggregatzustande leichter, als im gleich temperirten flüssigen ist, so erschien es uns wünschenswerth, gemeinsam auch andere Körper, zunächst sonstige Metalle auf das Verhältniss der Dichte im festen und flüssigen Zustande zu prüfen. Zugleich aber sollten sich diese Studien auch auf den Versuch erstrecken, etwaige Dichtigkeitsdifferenzen numerisch zu bestimmen. Ueber die hierzu ausgeführten Experimente soll im Folgenden referirt werden ¹⁾.

Die Resultate sind nach der Reihenfolge, in welcher wir die Metalle untersuchten, zusammengestellt, so zwar, dass bei jedem einzelnen Metalle ein erster § die in der Literatur enthaltenen Notizen, ein zweiter § den Gang unserer eigenen Experimente angibt. Am Schlusse der Arbeit enthält § 16 eine Zusammenstellung der Versuchsergebnisse und § 17 einige Bemerkungen über das Verhalten der Legirungen und der Silikate.

1) Wir sind Herrn Prof. v. Wolff, dem Vorstande der hiesigen landwirthschaftlichen Versuchsstation, und den beiden Versuchsdirigenten dieser Anstalt, Herrn Dr. Kreuzhage und Herrn Dr. Kellner für mehrfache Unterstützung zu Dank verpflichtet.

§ 2.

Zinn. Literatur.

Unter den Arbeiten, welche eine Mehrzahl von Metallen in Bezug auf die Dichtigkeitsverhältnisse im festen und im geschmolzenen Zustande behandeln, ist ein Aufsatz von Réaumur ¹⁾ zu erwähnen. Zum Vergleich mit Eisen prüfte derselbe eine Reihe von sonstigen Metallen und zwar unter Anwendung von drei Methoden. Er suchte zunächst Körper im festen Aggregatzustande auf dem geschmolzenen Materiale zum Schwimmen zu bringen; oder er füllte Gefässe mit dem flüssigen Metalle und beobachtete die Oberfläche nach dem Erkalten; Concavität wird auf Zusammenziehung, Convexität auf Ausdehnung im Momente der Erstarrung gedeutet. Endlich übergoss er ein auf dem Grunde des Giessgefässes liegendes festes Stück mit dem geschmolzenen Material dieser Substanz; steigt hierbei das feste Stück auf, so wird von Réaumur selbst diese Art des Nachweises einer Ausdehnung beim Erstarren als die sicherste bezeichnet.

Hinsichtlich des Zinns gibt Réaumur an, dass es beim Erkalten eine concave Oberfläche erhält, sich also beim Uebergang aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand verdichte und zwar weniger, als Blei, etwas stärker als Kupfer; im übrigen verhalte sich Zinn ähnlich wie Blei und bereite, wie dieses der Beobachtung besondere Schwierigkeit, weil es bei zu hoher Temperatur leicht wegschmelze, bei zu niedriger aber dickflüssig werde. Ausser Reproductionen dieser Réaumur'schen Angabe, Zinn ziehe sich beim Erkalten zusammen, ist uns aus der Literatur nur Marx ²⁾ Notiz bekannt, „Zinn scheint beim Erstarren keine Ausdehnung, sondern eher eine Zusammenziehung zu erleiden“.

1) Réaumur. Histoire de l'académie royale des sciences p. 7. (1726); ausführlicher in „Mémoires de mathématique et physique“ p. 273. (1726).

2) Marx. Schweizer-Seidel's Jahrbuch der Physik u. Chemie. B. 58. p. 454. (1830).

§ 3.

Zinn. Experimente.

Unsere eigenen auf Zinn bezüglichen Experimente sind in Kürze folgende: Das Zinn wurde in einem starken cylindrischen Gefäss von Kupfer, 14 cm hoch und 11 cm Durchmesser, geschmolzen und der Schmelzpunkt zu $226,5^{\circ}$ C. bestimmt. Um die grosse Menge Zinn von etwa 7 Kilo, welche das Kupferbad enthält, auf einer möglichst gleichmässigen Temperatur zu erhalten, war das Kupfergefäss von zwei Eisencylindern im Durchmesser von 13 resp. 15 cm umgeben und es gelang auf diese Weise, die Temperatur in den verschiedenen Theilen des Bades nahezu gleich (bis auf eine Differenz von $0,1^{\circ}$ bis $0,2^{\circ}$) zu erhalten. Der Beweis hiefür wurde dadurch beigebracht, dass das Thermometer, an verschiedenen Stellen des Bades eingeführt, keine grössern Differenzen erkennen liess; auch wurde mehrfach mit zwei Thermometern gleichzeitig die oben erwähnte Beobachtung wiederholt.

Das Zinn zeigt sehr deutlich die fundamentale Erscheinung, um deren Nachweis es sich hier vor Allem handelt, dass das feste Metall in dem flüssigen schwimmt. Es ist bekannt, dass man einen Körper, welcher specifisch schwerer als eine Flüssigkeit ist, auf der Oberfläche der Flüssigkeit schwimmend erhalten kann, wenn man nur dafür Sorge trägt, dass der Körper vorsichtig aufgelegt wird, so dass die Flüssigkeit den Körper nicht vollständig bedeckt. Ein solcher Körper sinkt aber zu Boden, sobald man ihn ein Mal untertaucht. Von dieser Art des Schwimmens soll im Folgenden abgesehen werden, so dass ein Körper von uns nur dann als schwimmend bezeichnet wird, wenn derselbe nach dem Untertauchen sich wieder bis zur Oberfläche der Flüssigkeit oder mit einzelnen Theilen darüber hinaus-

hebt. Ein Versuch dieser Art wird im Folgenden „Fundamentalversuch“ genannt.

Um mit Sicherheit ein festes Stück zu gewinnen, welches der Substanz nach mit dem flüssigen Metall vollkommen übereinstimmt, wurde die ganze Masse zunächst geschmolzen, und dann mit einem Löffel ein Theil herausgehoben und der Erkaltung ausgesetzt. Wurde dann die erkaltete Masse in das flüssige Metall, dessen Temperatur die des Schmelzpunktes war, gebracht, so sank zunächst der feste Körper unter, erhob sich aber nach einiger Zeit bis zur Oberfläche und ragte stellenweise über dieselbe hinaus. Ein nachfolgendes Untertauchen mit einem Glasstabe hatte immer denselben Erfolg: Der Körper stieg sehr schnell wieder in die Höhe, sobald die untertauchende Kraft zu wirken aufgehört hatte.

Aus diesen Versuchen geht zunächst hervor, dass das feste Metall in niedriger Temperatur dichter als das flüssige Metall ist, dass aber in höhern Temperaturen das Umgekehrte der Fall ist: Das feste Metall ist weniger dicht, als das flüssige.

Um uns von der Richtigkeit dieses Resultates noch weiter zu überzeugen, versuchten wir das feste Metall vor dem Untertauchen so weit zu erwärmen, dass es nach dem Untertauchen sofort wieder in die Höhe stieg und nicht zuerst, wie früher von dem kalten Metall erwähnt wurde, untersank. Wir erreichten dies nach einigen Versuchen in folgender Weise: Es wurde ein Gussstück festen Zinns von der Form eines rechtwinkligen Parallelepipedes im Gewichte von etwa 300 gr hergestellt, und dieses nach der Erkaltung vorsichtig auf die vorher gereinigte Oberfläche des flüssigen Zinns gelegt, so dass ersteres nicht untersank. Bestimmt man dann die Zeit, so lässt sich leicht angeben, wie lange man mindestens warten muss, um die Masse soweit sich erwärmen zu lassen, dass ein nachfolgendes durch einen

Glasstab bewirktes Untertauchen das feste Stück nicht tiefer sinken lässt. Wartet man diese Zeit ab, so steigt das feste Metall nach dem Untertauchen sogleich wieder zur Höhe; taucht man hingegen das Metall vor Ablauf der betreffenden Zeit unter, so sinkt es zunächst zu Boden, um erst nach hinreichender Erwärmung in der Tiefe wieder an der Oberfläche zu erscheinen.

Es ist der Wunsch naheliegend, die Differenz der Dichten, welche in dem festen und flüssigen Metall nach Obigen vorhanden ist, auch durch Zahlen auszudrücken. Eine Bestimmung dieser Art ist mit grossen Schwierigkeiten verbunden, deren Ueberwindung uns erst nach manchen vergeblichen Versuchen theilweise gelungen ist.

Zunächst versuchten wir direkt den Auftrieb zu bestimmen, den das feste Metall im flüssigen erfährt. Zu diesem Zwecke wurde in eine parallel pipedische Form flüssiges Zinn um einen Kupferdraht gegossen und dieser Körper nach dem Erkalten gewogen. Dann wurde die Waage so aufgestellt, dass das Ende des einen Arms derselben in einer Entfernung von etwa 30 cm oberhalb des flüssigen Metalles sich befand und an diesem Arm mittels eines passenden Drahtes der Zinnkörper so aufgehängt, dass derselbe in das flüssige Zinn bis zu einer bestimmten Tiefe eintauchte. Es zeigte sich aber bald, dass es nicht möglich war, den Gewichtsverlust des festen Metalls in dem flüssigen auf diese Weise zu bestimmen. In Folge der verschiedenen Ausdehnung von Zinn und Kupfer löst sich das feste Zinn vom Kupfer ab und vereitelte jedes Mal den Versuch. Als dann versuchten wir dem Draht durch Biegung eine solche Form zu geben, dass das um denselben gegossene Zinn sich nicht mehr loslösen konnte. Es gelang dies vollständig, aber eine neue Schwierigkeit liess auch diese Versuche nicht zu dem gewünschten Ziele gelangen. Da der Kupferdraht, welcher in dem festen Zinn sich befand, aus der Oberfläche

des flüssigen Zinns hervorragte, so setzten sich beim Hin- und Herschieben der Waage immer kleine Theile flüssigen Zinns an den Draht an, welche alsbald fest wurden, wenn der Draht in die Höhe gehoben wurde, und theilweise wieder verschwanden, wenn der Draht tiefer in die flüssige Masse eintauchte. Durch Steigerung der Temperatur konnte man diese Fehlerquelle allerdings bedeutend reduciren, indessen war sie doch immer bei dem ziemlich dicken Draht, der für diese Zwecke nothwendig anzuwenden war, noch zu gross, um irgend zuverlässige Resultate zu liefern. Eine Steigerung der Temperatur des Zinnbades hatte aber noch den weiteren Uebelstand, dass das feste Zinn, dessen Gewichtsverlust bestimmt werden soll, schnell abschmilzt, und auch eine nachträgliche Wägung in der Luft, welche ohnehin wegen der nie ganz zu vermeidenden Schmelzung nothwendig ist, kann diesen Uebelstand nicht beseitigen. Zu all' diesem kommt noch, dass beim Herausheben des festen Zinns aus der flüssigen Masse ein Theil der letztern sich an das feste Metall anlegt, so dass sich niemals ganz genau das wahre Gewicht des festen Metalls, welches in dem flüssigen vorhanden ist, angeben lässt. Ein Fehler in dieser Hinsicht hat aber auf das Resultat einen bedeutenden Einfluss, da derselbe sich vollständig auf die gesuchte Grösse, die Gewichts-differenz gleicher Volumina flüssigen und festen Metalls, wirft, ein Einfluss, der desshalb so stark wirkt, weil die genannte Differenz immer sehr gering ist. Wir gaben daher diese Methode auf und suchten nach einer andern, welche eine genügende Genauigkeit zu liefern im Stande ist.

Bringt man in ein Stück festen Zinns einen specifisch schwereren Körper, so muss es ein bestimmtes Gewichtsverhältniss beider geben, bei welchem der zusammengesetzte Körper gerade das specifische Gewicht des flüssigen Zinns besitzt; dieser Körper in das flüssige Zinn eingetaucht wird überall im Gleichgewicht sich befinden. Es wäre nun diese

Methode leicht anwendbar, wenn man beim flüssigen Zinn diesen Gleichgewichtszustand des festen Körpers zu bestimmen und zu controlliren im Stande wäre, wenn also das flüssige Metall durchsichtig wäre. Da dies nicht der Fall, haben wir Grenzbestimmungen nach beiden Seiten in folgender Weise versucht. Nimmt man p. gr festen Zinns, in welchem der Reihe nach je $x_1, x_2, x_3 \dots x_n$ gr Kupfer eingeschlossen sind, wo

$$x_1 < x_2$$

$$x_2 < x_3$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$\cdot \quad \cdot$$

$$x_{n-1} < x_n$$

und nimmt man ferner an, dass das Zinnstück mit x_1 gr Kupfer einen Auftrieb erfährt, dagegen das Stück mit x_n gr Kupfer niedersinkt, so lässt sich das Verhältniss der specifischen Gewichte vom festen und flüssigen Zinn in zwei Grenzen einschliessen. Man hat nämlich unter der Voraussetzung, dass

S	das	specifische	Gewicht	des	flüssigen	Zinns	} bei der	Temperatur
s	„	„	„	„	festen	„		
aS	„	„	„	„	Kupfer	t		

bedeute, wo $a > 1$,

folgende Beziehungen

$$\left. \begin{aligned} \frac{p}{s} + \frac{x_1}{aS} &> \frac{p + x_1}{S} \\ \frac{p}{s} + \frac{x_n}{aS} &< \frac{p + x_n}{S} \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

daher:

$$1 + \frac{x_n}{p} \left(1 - \frac{1}{a}\right) > \frac{S}{s} > 1 + \frac{x_1}{p} \left(1 - \frac{1}{a}\right) \quad (2)$$

die Grenzen, in welchen $\frac{S}{s}$, — das Verhältniss der specifischen Gewichte des flüssigen zum festen Zinn — nach der obigen Gleichung eingeschlossen ist, werden um so enger, je geringer die Differenz $x_n - x_1$ wird.

Nach diesem Gedanken sind die Versuche ausgeführt. Es wurde in ein parallelipedisches Gefäss flüssiges Zinn aus dem benutzten Bade bis zur Hälfte eingefüllt, alsdann ein bekanntes Gewicht Kupfer eingetaucht und nun das Gefäss mit Zinn vollgefüllt. Auf diese Weise war eine bekannte Kupfermasse in das Zinn eingeschlossen. Nach dem Erkalten des Körpers wurde derselbe vorsichtig auf das schmelzende Zinn gelegt und eine bestimmte Zeit dort belassen. Alsdann wurde der Körper untergetaucht und beobachtet, ob derselbe wieder an der Oberfläche zum Vorschein kam oder nicht. War das erstere der Fall, so wurde derselbe meistens noch ein Mal untergetaucht, um die Beobachtung zu wiederholen. In jedem Falle wurde der Körper aus dem Bade herausgehoben, um eine Wägung vornehmen zu können. Es war dies unbedingt erforderlich, weil das Gewicht der herausgehobenen Stücke, auch wenn dasselbe vor dem Eintauchen gleich war, nachher sehr verschieden sein konnte und auch thatsächlich war. Beim ersten Auflegen des kältern festen Stückes auf das flüssige Metall setzte sich zuerst eine nicht unbeträchtliche Menge des Metalls an das feste Stück durch Abkühlung fest. Dieses schmolz dann allmählig, besonders nach dem Untertauchen, nach und nach ab und dehnte sich dieser Schmelzvorgang auch auf die ursprünglich eingeführte Masse aus.

Von den Versuchen führen wir nur einige an, welche sich schon in der Nähe der Grenze bewegen.

Nummer des Versuches	Gewicht des Zinns in gr p	Gewicht des in dem Zinn ein- geschlossenen Kupfers x	Beobachtung, ob das Zinn mit Kupfer in dem flüssigen Zinn schwimmt oder nicht
1	764,0	8,81	schwimmt
2	324,0	8,39	„
3	230,0	8,39	„
4	321,0	15,81	schwimmt nicht
5	433,0	15,81	„ „

Aus diesen Versuchen lassen sich nach der Gleichung (2) die Grenzwerte berechnen, sobald die Grösse a bekannt ist. Nach der Definition gibt aS das spezifische Gewicht des Kupfers bei der Temperatur des geschmolzenen Zinns an, und da ferner S das spezifische Gewicht des flüssigen Zinns bei derselben Temperatur darstellt, so folgt, dass a das spezifische Gewicht des Kupfers bezogen auf das flüssige Zinn als Einheit bedeutet.

Um diese Grösse direkt zu erhalten, wurde eine Kugel von Kupfer, in welche ein Kupferdraht von 0,2 mm Durchmesser versenkt war, in dem flüssigen Zinn gewogen, um den Gewichtsverlust zu bestimmen, den dieselbe erfährt. Bei diesen Versuchen war die Temperatur des schmelzenden Zinns über die Temperatur des Schmelzpunkts absichtlich nicht unbeträchtlich erhöht, um durch diese Massregel das stärkere Anhaften des Zinns an dem hervorragenden Draht möglichst zu vermeiden; auf die Aenderung, welche die Grösse a durch diese Temperatursteigerung erfährt, und den Einfluss, welchen dieselbe auf das gesuchte Resultat ausübt, werden wir später eingehen.

Das Gewicht der Kugel mit dem Stück vom Kupferdraht, welches später in das Zinnbad eintauchte, betrug in der Luft 74,28 gr. Es wurden zwei Versuche ausgeführt,

um den Gewichtsverlust im schmelzenden Zinn zu bestimmen; in beiden Versuchen war die Temperatur nahezu 250°C . und betrug das Gewicht der Kugel mit Draht unter Zinn beide Mal 14,2 gr, wodurch der Gewichtsverlust gleich 60,08 wird.

Hieraus berechnet sich die Grösse a

$$a = \frac{74,28}{60,08} = 1,236$$

Es mag hier schon bemerkt werden, dass die Wägung der Kugel unter Zinn nur bis auf 0,1 gr ausgeführt wurde, da eine grössere Genauigkeit unter den obwaltenden Verhältnissen nicht erreichbar war, eine Genauigkeit, welche für die vorliegende Frage übrigens vollständig ausreicht.

Berechnet man mittels des angegebenen Werthes von a das Verhältniss des specifischen Gewichtes vom flüssigen zum

festen Zinn $\frac{S}{s}$ nach der Formel

$$\frac{S}{s} = 1 + \frac{x}{p} \left(1 - \frac{1}{a} \right) \quad (3)$$

indem man für p und x die Werthe der oben angegebenen fünf Versuche einsetzt, so erhält man

Nr. des Versuchs	$\frac{S}{s}$
1	1,00220
2	1,00495
3	1,006967
4	1,00940
5	1,006969

Nach den früheren Darlegungen mussten die drei ersten Versuche zu kleine Werthe für $\frac{S}{s}$ liefern, weil bei ihnen das Zinnstück mit dem eingeschlossenen Kupfer in dem

flüssigen Metall schwimmt; bei den zwei letzten Versuchen ist das Umgekehrte der Fall. Bezeichnet man daher den wahren Werth von $\frac{S}{s}$ mit W , so ist der direkte Ausdruck der Versuche:

$$\left. \begin{array}{r} 1,00220 \\ 1,00495 \\ \hline 1,006967 \end{array} \right\} < W$$

$$\left. \begin{array}{r} 1,006969 \\ 1,00940 \end{array} \right\} > W$$

Der grösste Werth der drei ersten und der kleinste Werth der zuletzt genannten Versuche liegen so nahe zusammen, wie wir sie bei andern Metallen nicht finden konnten, und wie es auch hier nur einem glücklichen Zufall zu verdanken ist. Man kann daher den Werth

1,00697 oder kürzer 1,0070

als den richtigen für $\frac{S}{s}$ betrachten. Hiernach ist also das specifische Gewicht des flüssigen Zinns um nahezu 0,7 Proc. grösser, als jenes des festen Metalls bei der gleichen Temperatur des Schmelzpunkts. Die angegebene Differenz von 0,7 Proc. ist eine Grösse, welche das früher von uns mitgetheilte Resultat, dass das flüssige Metall dichter, als das feste bei gleicher Temperatur ist, ausser allen Zweifel stellt.

Es erscheint uns aber nicht unwichtig, die Genauigkeit anzugeben, welche mittels der von uns befolgten Methode für das Verhältniss der specifischen Gewichte des flüssigen und festen Metalls erreicht wird. Aus den Werthen, welche die Grösse $\frac{S}{s}$ als Grenzen einschliessen, und welche sehr nahe bei einander liegen, könnte man vielleicht den Schluss

ziehen, dass die Methode einen Werth für $\frac{S}{s}$ liefert, welches noch bis in die fünfte Decimale richtig ist. Eine nähere Betrachtung der Fehlerquellen lässt indess darthun, dass eine solche Genauigkeit nicht erreichbar ist.

Die gesuchte Grösse $\frac{S}{s}$ hängt von drei Grössen, dem Gewichte x des Kupfers, jenem p des Zinns und dem specifischen Gewichte a des Kupfers, bezogen auf flüssiges Zinn als Einheit, ab. Die Gewichtsbestimmung des Kupfers, welche aus dem Versuche mit grosser Genauigkeit vorzunehmen ist, unterliegt keinem Fehler, welcher auf das Resultat von Einfluss sein könnte. Anders verhält es sich bei der Bestimmung von p . Das Gewicht des Zinns wurde dadurch ermittelt, dass das feste Zinn aus dem schmelzenden Metalle herausgehoben und das Gewicht dieser Masse nachträglich bestimmt wurde. Bei dem Herausheben kann sich nun sehr leicht ein früher flüssiger Theil an das feste Metall ansetzen und während des Heraushebens so weit erkalten, dass er später mit dem festen Metall vollständig verbunden erscheint; es wird daher das von uns bestimmte Gewicht p nie zu klein, wohl aber zu gross sein können. Wie viel in jedem einzelnen Falle der Fehler beträgt, lässt sich nicht angeben, wohl aber können wir voraussetzen, dass ein Fehler von 10 gr nicht überschritten wurde. So bedeutend dieser Fehler in der Gewichtsbestimmung erscheint, so ist der Einfluss desselben auf das schliessliche Resultat doch nicht sehr gross. Nimmt man in dem Versuche Nr. 5 statt des beobachteten Gewichtes 433 gr für p den Werth von 423 an, so erhält man für $\frac{S}{s}$ anstatt 1,006969 jetzt den Werth 1,007134; der Fehler von 10 gr in p ändert also den Werth $\frac{S}{s}$ erst um 0,016 Proc.

Was endlich den Werth von a oder das specifische Gewicht des Kupfers, bezogen auf das flüssige Zinn bei der Temperatur des schmelzenden Zinns angeht, so liegen hier zwei Fehlerquellen vor, welche diesen Werth beeinflussen können. Zunächst wurde der Werth bei einer höheren Temperatur, als jener des schmelzenden Zinns bestimmt, nemlich bei etwa 250° . Es würde diese Bestimmung keinen Fehler involviren, wenn das feste Kupfer und das flüssige Zinn innerhalb des Temperaturintervalls von $226,5^{\circ}$ bis 250° sich gleichmässig ausdehnten. Da man die Ausdehnung des flüssigen Zinns nicht kennt, so lässt sich der Fehler, welcher in der gemachten Voraussetzung liegt, nicht bestimmen, wohl aber lässt sich zeigen, dass derselbe jedenfalls einen sehr geringen Einfluss auf das Resultat ausübt. Nach den Ausdehnungscoefficienten, welche von Matthiesen für Zinn und Kupfer angegeben sind, beträgt der mittlere lineare Ausdehnungscoefficient von 0° bis 100° beim Zinn 0,00002296 und beim Kupfer 0,00001666. Berechnet man hiernach die Aenderung, welche das specifische Gewicht des Kupfers erfährt, wenn dieses auf Zinn von gleicher Temperatur als Einheit bezogen wird, so findet man, dass diese Aenderung für eine Temperaturerhöhung von 0° bis 100° nur 0,18 Proc. beträgt. Mag nun auch die Differenz des Ausdehnungscoefficienten von Kupfer und flüssigem Zinn grösser sein, als jene der festen Metalle, so wird die fragliche Aenderung für eine Temperatursteigerung von nur 25° doch kaum 0,2 Proc. überschreiten.

Die zweite Fehlerquelle in der Bestimmung von a liegt in der Ungenauigkeit, welche mit der Wägung der Kupferkugel in dem flüssigen Metall nothwendiger Weise verbunden ist. Nimmt man hier einen Fehler von 0,2 gr so an, dass a zu klein bestimmt sei, und nimmt man ferner aus den oben genannten Gründen noch einen Fehler von 0,2 Proc. hinzu, so würde man statt 1,236 den Werth 1,242 für a

erhalten und damit würde beim fünften Versuche der Werth von $\frac{S}{s}$ anstatt 1,006969 gleich 1,00715 werden.

Wie man sieht haben die angenommenen Fehler in a einen Einfluss von 0,018 Proc. auf das schliessliche Resultat des Werthes von $\frac{S}{s}$. Lässt man nun alle Fehler in dem gleichen Sinne wirken, so dass das Resultat von $\frac{S}{s}$ durch jeden einzelnen vergrößert wird, so erhält man bei dem fünften Versuche statt des Werthes 1,00697 den Werth 1,00731. Dieser Werth unterscheidet sich von dem gefundenen nur um 0,034 Proc. und daher geht man gewiss nicht zu weit, wenn man der Methode eine bis auf 0,03 Proc. reichende Genauigkeit zuschreibt. Dieses so äusserst günstige Resultat liegt darin, dass die Methode streng genommen nicht direkt den Werth $\frac{S}{s}$ bestimmt, sondern vielmehr die Differenz $\left(\frac{S}{s} - 1\right)$ und diese Differenz wird nur bis auf etwa 4 Proc. genau angegeben. Jedenfalls würde eine getrennte Bestimmung der specifischen Gewichte des festen und flüssigen Metalls uns nicht erlaubt haben, so genau die gesuchte Grösse festzustellen, da dann bei jeder Bestimmung eine Genauigkeit von 0,017 Proc. erforderlich gewesen wäre.

Betrachtet man nun die Grösse $\frac{S}{s}$ 1,0070 selbst, so wird man am besten darüber orientirt, wenn man eine Vergleichung mit andern Grössen anstellt. Bezeichnet man das specifische Gewicht des festen Zinns bei 100° mit s_{100} , bei 0° mit s_0 , so ist nach den Versuchen von Matthiesen $\frac{s_0}{s_{100}} = 1,00689$. Es ist hiernach also die Differenz zwischen den Dichten des festen und flüssigen Zustandes bei der

Temperatur des schmelzenden Metalls fast ebenso gross, als jene bei den Temperaturen 0° und 100° für das gleiche Metall. So ist es wahrscheinlich, dass das flüssige Metall auch in höhern Temperaturen eine grössere Dichtigkeit als das feste Metall besitzt. Eine Prüfung dieser Folgerung suchten wir dadurch zu erreichen, dass das Metallbad bis etwa 260° erwärmt wurde und dann ein bereits hoch erwärmtes Stück festen Metalls in dasselbe eingesenkt wurde. Es wurde dieses Metallstück, unserer Erwartung entsprechend, von der flüssigen Masse getragen, wenn auch ein rasches Abschmelzen und dadurch Aufgehen in die flüssige Masse eintrat.

§ 4.

Blei. Literatur.

Réaumur's Experimente mit Blei sind bereits § 2 erwähnt: sie führten ihn zu dem Resultate, dass festes Blei schwerer sei, als flüssiges. Marx¹⁾, der drei Arbeiten über einschlägige Untersuchungen publicirte, bestätigt Réaumur's Befund, indem er betont, dass nur flache Stücke mit der breiten Seite aufgelegt sich schwimmend erhielten, während sie mit der scharfen Kante hineingestossen, untersanken. Nach Whitley²⁾ verhält sich Blei wie Messing, d. h. Stücke schwimmen nicht nur auf dem flüssigen Material, sondern steigen auch hinuntergestossen an die Oberfläche zurück, während es Millar³⁾ zwar gelang, aufgerollte Plättchen schwimmend zu erhalten, nicht aber grössere sphäroidische Stücke.

1) Marx. Schmeigiger-Seidel Jahrbuch der Chem. u. Phys. B. 58. p. 454. (1830). Ebenso 60 B. p. 1. (1830). Journal für prakt. Chem. B. 22. p. 135. (1841).

2) Whitley. Nature B. 18. p. 398. (1878).

3) Millar. Nature B. 16. p. 24. (1877).

§ 5.

Blei. Experimente.

Wir haben das Metall in demselben Gefässe von Kupfer, welches früher schon das Zinn aufgenommen hatte, in einer Masse von 10 Kilo geschmolzen und zunächst den „Fundamentalversuch“ auszuführen gesucht. Die Experimente mit Blei sind gegenüber jenen mit Zinn schwieriger, weil das Blei einer höhern Temperatur zur Schmelzung bedarf, dann aber auch, weil dasselbe nur etwa halb so gut wie Zinn die Wärme leitet, und es daher einerseits weniger leicht zu erreichen ist, die ganze Masse auf gleicher Temperatur zu halten, andererseits längerer Zeit bedarf, um das in die flüssige Masse eingeführte Metall auf die Temperatur des Schmelzpunktes zu erhöhen. Wurden gegossene Bleistücke, welche aus der Masse des Bades genommen wurden, in das flüssige Metall eingetaucht, so kamen nach einigen Sekunden kleine Theilchen an die ruhig gehaltene Oberfläche, wie sich daraus ergab, dass die an der Oberfläche sich bildende Haut von oxydirtem Blei durch diese Theilchen gehoben wurde, ohne dass letztere aber die Oberfläche durchbrachen. Es ist uns aber nicht gelungen, feste Theilchen aus dem flüssigen Metall wieder herauszuheben, von denen wir mit Sicherheit hätten behaupten können, dass sie zu dem ursprünglich eingetauchten festen Metall gehörten. In Folge dieses Mangels wurden wir unsicher, ob der von uns beobachtete Auftrieb wirklich von Theilchen festen Bleies herrührte, und gaben dem Gedanken Raum, dass die Erscheinung durch aufsteigende Luft veranlasst wurde, welche, an der Oberfläche des Metalls haftend, in das Bad durch das Eintauchen des letztern eingeführt sei. Um hierüber nähern Aufschluss zu erhalten, haben wir längere Stangen von Blei gegossen und diese in das flüssige Metall so eingeführt, dass das eine Ende der Stange nach oben aus dem Bade heraus-

sah. Auf diese Weise schmolz das feste Blei der Stange allmählich ab, und es war nicht möglich, dass festes Blei in dem Bade sich bewegt. Wäre nun aufsteigende Luft die Ursache der frühern Erscheinung gewesen, so hätte sich diese auch bei der jetzigen Einrichtung wiederholen müssen, es geschah dies aber niemals, obgleich wir sehr häufig den Versuch wiederholten. Ebenso oft haben wir aber Bleistücke vollständig eingetaucht und dann jedes Mal den oben beschriebenen Auftrieb beobachtet. Wir sind daher der Meinung, dass der mehrfach erwähnte Auftrieb in der That von festen Bleitheilchen herrührt, und dass desshalb, wenn auch ein vollkommen sicherer Beweis nicht zu liefern war, das feste Blei bei der Schmelztemperatur specifisch leichter als das flüssige Blei ist.

Dass wir nicht im Stande waren, feste Bleistückchen, welche nach dem Untertauchen an die Oberfläche zurückgekehrt waren, aus dem flüssigen Metall herauszuheben, scheint uns in mehreren Umständen begründet zu sein. Zunächst ist offenbar die sehr geringe Differenz der Dichten im festen und flüssigen Zustande die Hauptursache. Ferner hat das Blei ein geringes Vermögen für die Wärmeleitung, wodurch es bedingt wird, dass im Innern einer festen Bleimasse noch eine relative niedere Temperatur vorhanden ist, während die äussern Schichten schon der Schmelzung unterliegen. Hierzu kommt, dass die Schmelzwärme von Blei viel geringer ist, als bei den andern von uns untersuchten Metallen: nach Person ist die Schmelzwärme von

Zink	28,13
Zinn	14,25
Wismuth	12,64
Blei	5,37

In Folge dieser geringen Schmelzwärme werden feste Stücke von Blei in dem Bade sehr schnell in den flüssigen Zustand übergeführt. Auch den von Millar (§ 4) bei seinen

Experimenten gefundenen Unterschied im Verhalten der Blättchen und dem der Kugeln sind wir geneigt auf die schlechte Wärmeleitung des Bleis zurückzuführen.

Schliesslich müssen wir noch bemerken, dass es sehr leicht gelingt, Bleistücke gewisser Art zum Schwimmen zu bringen, so dass sie auch nach dem Untertauchen wieder emporsteigen und aus der flüssigen Masse herausgehoben werden können. Giesst man nemlich Bleistücke von einer Masse, welche theilweise die frühere Oberfläche des flüssigen Bleis bildete, wodurch oxydirte Bleitheilchen mit in das Gussstück eingeführt werden, so erhält man ein Gussstück, welches specifisch leichter als das flüssige Metall nach dem Untertauchen sehr bald mit seiner fast ganzen Grösse wieder an der Oberfläche erscheint. Bei reinen Bleistücken, seien es Platten oder Kugeln, verhielt sich die Sache anders, so dass es uns, wie erwähnt, nicht möglich war, feste Stücke, welche an die Oberfläche kamen, aus der flüssigen Masse herauszuheben. Wesshalb wir dennoch aus unsern Versuchen den Schluss ziehen zu müssen glauben, dass das feste Metall specifisch leichter als flüssiges bei gleicher Temperatur ist, ist oben erörtert.

§ 6.

Zink. Literatur.

Réaumur (§ 2) fand, dass Zink mit flüssigem Zink übergossen aufsteigt und schwimmt, eine Methode des Nachweises der Ausdehnung bei der Erstarrung, die er selbst als die zuverlässigste unter den von ihm angewandten bezeichnet. Dennoch rechnet er Zink nicht zu den Körpern, die weniger dicht im festen als im flüssigen Zustande sind, weil dasselbe ihm beim Erkalten keine convexe Oberfläche lieferte; das Aufsteigen führt er auf die Hautbildung, d. h. oberflächliche Oxydation zurück. Auch nach Marx (§ 4)

zieht sich Zink beim Erkalten zusammen; es bilden sich Furchen, und Glasröhren mit dem flüssigen Metall gefüllt, springen quer, eine Erscheinung, die im Sinne der Zusammenziehung gedeutet wird, während Ausdehnung nach ihm Längsprengung erzeugt. Marx vertheidigt diese Beobachtung in seiner spätern Arbeit gegen Angaben Turner's (uns nur aus Marx Aufsatz bekannt), der dem Zink Ausdehnung beim Erkalten zuschreibt. Centner¹⁾ unterwarf Zink Experimenten, die ganz in Uebereinstimmung mit seinen Untersuchungen, Eisen betreffend, angeordnet waren. Er formte gleich schwere Massen (3,5 kgr) zu Platten, Cylindern und Kugeln und fand, dass nur erstere schwimmen. Ueber seine Ausdeutung dieser Resultate, sowie über unsere Bedenken gegen dieselbe, vgl. unter Eisen. (§ 13).

§ 7.

Zink. Experimente.

Unser Versuche mit Zink wurden ebenfalls in dem kupfernen Cylinder, der schon beim Zinn und Blei gedient hatte, ausgeführt, und zwar waren etwa 6 Kilo eingeschmolzen. Da das Zink eine sehr starke Oxydschicht bei der Erhitzung erhält, war es nothwendig, die oxydirten Massen an der Oberfläche häufig zu entfernen und durch neues Metall zu ersetzen. Das Resultat der folgenden Untersuchung war, dass das Zink mit dem bereits untersuchten Zinn die Eigenschaft theilt, dass das flüssige Metall specifisch schwerer als das feste Metall ist. Indessen ist die fragliche Differenz viel kleiner als beim Zinn, und hierin ist es theilweise begründet, wesshalb die Versuche nicht sofort eine sichere und deutliche Entscheidung geben. Die zweite Ursache liegt aber auch darin, dass das Metall sehr brüchig wird, wenn es bis in die Nähe des

1) Centner. Civilingenieur B. 9. p. 219. (1863).

Schmelzpunktes erwärmt wird. Bringt man grössere Stücke festen Metalls in die flüssige Masse und dauert es längere Zeit bis diese Stücke sich auch im Innern bis nahe der hohen Temperatur (360°) des Schmelzpunktes erwärmt haben, so ist die äussere Hülle der Stücke nur mehr sehr wenig zusammenhängend und es kommt häufig vor, dass dieselben in sehr kleine Theile auseinander bröckeln, wodurch der Versuch undeutlich wird. Da, wie erwähnt, die Differenz der Dichte des festen und flüssigen Zinks nur gering ist, so ist auch der Auftrieb des festen Metalls in der flüssigen Masse nur schwach. In Folge dessen können kleine Stücke, welche nur mit einer geringen Kraft von unten an die Oberfläche heransteigen, häufig die sich immerwährend bildende Oxydschicht nicht durchbrechen und verursachen nur eine geringe Wölbung derselben, eine Erscheinung, die nicht so deutlich zu erkennen ist, als die analoge beim Zinn.

Um den „Fundamentalversuch“ am sichersten zu erhalten, haben wir Zinkplatten von möglichst glatter Oberfläche gegossen, die 2 bis 3 mm dick waren und verschiedene Grösse hatten. Wurden diese Platten auf die reine Oberfläche des flüssigen Metalls gelegt und dann nach kurzer Zeit untergetaucht, so kamen sie regelmässig wieder zum Vorschein; auch konnte man mit derselben Platte den Versuch mehrmals wiederholen, indem man dieselbe in dem flüssigen Metall liess und von Neuem untersuchte: sie kehrte dann wieder an die Oberfläche zurück. Hierdurch ist der Beweis geliefert, dass das flüssige Metall bei der Schmelztemperatur specifisch schwerer, als das feste Metall bei derselben Temperatur ist.

Wir versuchten dann ebenso wie beim Zinn das Verhältniss der Dichten des flüssigen und festen Metalls dadurch zu bestimmen, dass wir Kupfer in die Zinkmasse einschlossen und nun bestimmten, ob die so specifisch schwerere Combination in dem flüssigen Zink untersank

oder nicht. Es stellte sich bei diesen Versuchen eine Schwierigkeit ein, welche beim Zinn nicht aufgetreten war. Giesst man nemlich auf eine Platte mit Randerhöhungen flüssiges Zink und legt auf dasselbe ein Kupferstück, so erkaltet das Zink sehr schnell und es ist nicht möglich durch einen zweiten Guss über die Kupfermasse eine feste Verbindung der beiden Zinkmassen herzustellen; gleichzeitig liegt die Möglichkeit und die Gefahr nahe, dass sich Hohlräume bei den Berührungsstellen von Kupfer und Zink bilden, wodurch der Versuch illusorisch wird. Nach vergeblichem Bemühen, diesem Uebelstande zu entgehen, versuchten wir folgende Einrichtung. Ein Kupferstück wurde an einem feinen Kupferdraht in das flüssige Zink eingeführt und die Temperatur des Bades erniedrigt; es legt sich dann eine starre Masse des Metalls um das feste Kupfer, welche man herausheben und später untersuchen konnte. Es hat diese Methode aber den Nachtheil, dass die Oberfläche des festen Zinkes sehr rauh wird, wodurch beim spätern Eintauchen durch Anhaften von Luft eine neue Fehlerquelle möglich ist. Schliesslich haben wir in folgender Weise das gewünschte Ziel erreicht. Auf einer schwach erwärmten Eisenplatte wurde das flüssige Zink in Form einer Platte gegossen, in diese noch flüssige Masse wurde das vorher hoch erwärmte Kupfer, welches die Form von runden Plättchen, die etwa 1 mm dick waren, hatte, eingedrückt und wenn nöthig, noch eine dünne flüssige Zinkmasse darüber gegossen. Nach der ganzen Operation war der grösste Theil des Zinks noch flüssig und bildete das Gussstück nach dem Erkalten eine glatte und das Kupfer vollkommen und ohne Zwischenräume einschliessende Masse.

Wir theilen jetzt zunächst diejenigen Versuche mit, welche, nach der angegebenen Methode angestellt, die Grenzen für das Verhältniss $\frac{S}{s}$ ergaben.

Nummer des Versuchs	Gewicht des Zinks in gr p	Gewicht des in dem Zink ein- geschlossenen Kupfers x	Beobachtung, ob das Zink mit Kupfer in dem flüssigen Metall schwimmt oder nicht
1	287,5	1,845	schwimmt
2	241,0	1,72	"
3	233,0	1,72	"
4	33,1	1,72	schwimmt nicht
5	292,0	2,93	" "
6	280,0	2,89	" "

Um aus diesen Angaben die Grenzen für $\frac{S}{s}$ — das Verhältniss der Dichte des flüssigen Metalls zum festen — zu erhalten, haben wir ebenso wie beim Zinn auch beim vorliegenden Metall die Grösse a oder das specifische Gewicht des Kupfers, bezogen auf das flüssige Zink, in der Nähe Schmelztemperatur als Einheit, bestimmt.

Bei dem ersten Versuche wog in der Luft die Kupferkugel mit Draht, so weit derselbe später eingetaucht wurde, 72,603 gr. Der Gewichtsverlust im flüssigen Zink 55,529 gr¹⁾. Daher die gesuchte Grösse

$$a = \frac{72,603}{55,529} = 1,3075$$

Beim zweiten Versuche war das Gewicht der Kugel mit Draht, soweit derselbe später eintauchte, 72,687 gr, der Gewichtsverlust im flüssigen Zink 55,762 gr; daher

1) Auch hier konnte der Gewichtsverlust nur bis auf 0,1 gr bestimmt werden; die weitem Decimalen der obigen Zahl rühren davon her, dass der nicht eingetauchte Theil des Drahtes mit seinem Gewichte berücksichtigt wurde. 1 cm des Drahtes wog 0,014 gr.

$$a = \frac{72,687}{55,762} = 1,3035$$

also im Mittel $a = 1,3055$.

Mit diesem Mittelwerthe von a erhält man nach der Formel 3 (§ 3) aus den obigen Versuchen folgende Werthe:

Nr. des Versuches	$\frac{S}{s}$
1	1,00150
2	1,00167
3	1,00180
4	1,01220
5	1,00235
6	1,00241

Da die drei ersten Versuche zu kleine Werthe für $\frac{S}{s}$ liefern, die drei letzten Versuche aber zu grosse, so ist der wahre Werth von $\frac{S}{s}$ eingeschlossen in den Grenzen

$$1,00080 < \frac{S}{s} < 1,00235.$$

Wie man sieht, liegen diese beiden Grenzwerte nicht nahe zusammen. Wir haben uns lange vergeblich bemüht Werthe zu erhalten, welche die Grösse $\frac{S}{s}$ in engere Grenzen einschliessen, und es ist vielleicht nicht überflüssig, die Gründe mitzutheilen, welche uns verhinderten, dieses Ziel zu erreichen. Taucht man ein Gussstück von Zink, in welches Kupfer eingeschmolzen ist, in das flüssige Metall ein, so bildet sich zunächst eine Umhüllung von starrem sehr brüchigem Zink um das eingetauchte Stück. Diese Umhüllung schmilzt nun allmählig ab, und es kommt zur Erreichung nahe zusammenliegender Grenzen darauf an, das Stück unmittelbar nach dem Aufsteigen oder nach dem

Untersinken aus dem flüssigen Zink herauszuheben. Es ist uns nie gelungen, Stücke, welche mit eingeschlossenem Kupfer sich schwimmend erhielten und welche wir absichtlich so weit abschmelzen liessen, dass sie specifisch schwerer wurden und daher untertauchten, wieder unverletzt hervorzuholen. Hierdurch wird zwar unzweifelhaft ein oberer Grenzwertb gewonnen, derselbe entfernt sich aber weiter von dem wahren Werthe als das Experiment ergeben würde, wenn es gelänge, das Stück unverletzt dem Bade zu entnehmen. So ist der Versuch Nr. 4 aufzufassen, welcher aussagt, dass

$$\frac{S}{s} < 1,01220$$

während die folgenden Versuch 5 und 6 zeigen, dass

$$\frac{S}{s} < 1,00241.$$

Nachdem wir gesehen hatten, dass nach Art des Versuchs Nr. 4 sich die obere Grenze nicht nahe bei dem wahren Werthe bestimmen liess, führten wir die Versuche 5 und 6 so aus, dass wir von vornherein darauf verzichteten ein Stück herzustellen, welches specifisch leichter, als das flüssige Metall war, dass wir vielmehr Stücke in das flüssige Bad brachten, von denen wir annehmen durften, dass sie specifisch schwerer seien. Nachdem wir uns hiervon durch den Nachweis des Untersinkens überzeugt hatten, wurden dieselben, ehe sie ihrer ganzen Masse nach zu brüchig geworden waren, wieder aus dem Bade herausgehoben.

Da es uns nicht gelang durch diese Versuche die Grenze kleiner als 1,00235 zu erhalten, andererseits aber die frühern Versuche mit Sicherheit ergaben, dass der wahre Werth $\frac{S}{s} > 1,00180$ ist, so könnte man glauben, dass der wahre

Werth bei dieser letztern Grenze näher, als bei der erstern läge. Indessen ist dabei zu bemerken, dass es für die Versuche 5 und 6, bei denen die Stücke bald nach dem Untertauchen herausgehoben wurden, zweifelhaft ist, ob das feste Zink seiner ganzen Ausdehnung nach die Temperatur des schmelzenden Metalls hatte, ja dass dies sogar unwahrscheinlich ist, weil in diesem Falle die Stücke wohl zu brüchig gewesen wären, um unversehrt herausgehoben werden zu können. Die gleiche Bemerkung lässt sich auch für die Versuche 1 bis 3 machen, so dass auch hier die Temperaturgleichheit wohl noch nicht vollständig vorhanden war. Der Einfluss einer Temperaturdifferenz äussert sich aber auf die Grenzbestimmungen in verschiedener Weise. Nimmt man an, dass das Metall sich mit wachsender Temperatur ausdehnt, so lange es starr ist, so bleibt die nach unserer Methode bestimmte untere Grenze bestehen, auch wenn das schwimmende Zink nicht die Temperatur des schmelzenden Metalls besitzt; die obere Grenze wird hingegen unter derselben Annahme vergrössert. Aus dem Gesagten geht hervor, dass die Bestimmung $\frac{S}{s} > 1,00180$ sicher ist, dass

dagegen die Versuche die obere Grenze $\frac{S}{s} < 1,00235$ nicht mit dieser Sicherheit darstellen. Wir glauben indessen, dass man nicht weit von der Wahrheit abweicht, wenn man $\frac{S}{s} = 1,002$ setzt; hiernach würde also das specifische Gewicht des flüssigen Zinks um 0,2 Proc. grösser sein, als dasjenige des festen Metalls bei gleicher Temperatur. Da nach Mathiesen das Volumen des Zinks von 0° bis 100° um 0,8925 Proc. wächst, so beträgt die Volumverminderung beim Schmelzen etwa den fünften Theil der Volumvermehrung von 0° bis 100° .

§ 8.

Wismuth. Literatur.

Die Thatsache, dass sich Wismuth beim Erstarren ausdehnt, ist allgemein bekannt und wird von fast keiner Seite bestritten. Schon Réaumur (§ 2) rechnet es zu den Körpern, welche durch Ausdehnung beim Festwerden ausgezeichnet sind. Marx (§ 4) suchte den Werth der Volumzunahme zu finden und zwar, da direkte Bestimmungen des specifischen Gewichts in Olivenöl missglückten, durch Wägen der warzenförmigen Ausquellungen, die sich auf der rasch erstarrenden Oberfläche durch Herauspressen des noch flüssigen Innern bilden. Er fand $\frac{1}{53}$ (nicht ganz 2 Proc.) des Gesamtgewichts „eher zu wenig, als zu viel“. Nur Karmarsch in einer uns bloss im Auszuge zugänglichen Arbeit¹⁾ behauptet, Wismuth zeige bei der Erhärtung weder Ausdehnung noch Zusammenziehung. Die Methode, deren er sich bediente, bestand in der Herstellung quadratischer Gussstäbe, deren Zusammenziehung gemessen und mit der nach dem Ausdehnungscoefficienten berechneten verglichen wurde. R. Mallet²⁾ bezeichnet Wismuth und Eis als die einzigen Körper, welche sich beim Erhärten ausdehnen.

§ 9.

Wismuth. Experimente.

Unsere Versuche mit diesem Metall wurden in einem eisernen cylindrischen Gefäss von 10 cm Höhe und 5 cm Durchmesser mit 1 Kilo Material ausgeführt. Das Metall oxydirt ebenfalls an der Oberfläche; es war aber nicht schwierig, dieselbe durch einen Glasstab rein zu erhalten.

1) Karmarsch. Jahrbuch des polytechn. Instituts in Wien. B. 19. p. 94. Auszug bei Marx (§ 4).

2) Mallet. Philos. Mag. IV. ser. B. 49. p. 231. (1875).

Nachdem der „Fundamentalversuch“, der bei der grossen Differenz der Dichten sehr leicht gelingt, durchgeführt war, kam es uns darauf an, quantitativ die Differenz zu bestimmen. Da das Kupfer specifisch leichter als Wismuth ist, war dieses Metall als Beschwerungs-Material nicht zu verwerthen. Unter den übrigen specifisch schwereren Metallen konnten nur Platin und Gold in Betracht kommen, da das Silber, welches zwar ebenfalls dichter als das Wismuth ist, eine zu geringe Differenz gegenüber dem letztern zeigt; wir kommen später auf diesen Punkt noch zurück und bemerken hier nur, dass wir Platin zu den Versuchen anwandten. Ehe wir diese selbst mittheilen, wollen wir zunächst die Beobachtungen anführen, welche die Grösse α oder das specifische Gewicht des Platins bezogen auf flüssiges Wismuth in der Nähe der Schmelztemperatur als Einheit bestimmen.

Um den Gewichtsverlust, den das Platin im flüssigen Wismuth erfährt, mit einiger Genauigkeit zu erhalten, ist es unumgänglich, nicht zu kleine Platinstücke anzuwenden. Wir benutzten ein Stück natürlichen Platins aus der hiesigen mineralogischen Sammlung. Dasselbe hatte ein Gewicht von 25,665 gr und zeigte bei 13° das specifische Gewicht von 15,03 bezogen auf Wasser gleicher Temperatur als Einheit. Dieser geringe Werth des specifischen Gewichts beweist, dass das Stück eine nicht unbedeutende Menge fremder Metalle, besonders Eisen enthält; für die folgenden Versuche ist dies indessen ohne Belang. Das Platinstück wurde an einem feinen Platindraht, von dem der Centimeter 0,006 gr wog, befestigt und der Gewichtsverlust im flüssigen Wismuth bestimmt.

Das Platin mit Draht, soweit derselbe später eingetaucht wurde, wog in der Luft 25,713 gr.

Der Gewichtsverlust im flüssigen Wismuth betrug 18,510 gr¹⁾, daher ist die gesuchte Grösse:

$$a = \frac{25,713}{18,510} = 1,389$$

Bei den folgenden Versuchen wurde ein anderes Stück natürlichen Platins benutzt, dessen Gewicht 4,740 gr war. Die Resultate sind folgende:

Nummer des Versuches	Gewicht des Wismuth in in gr p	Gewicht des in dem Wismuth eingeschlosse- nen Platins x	Beobachtung, ob das Wis- muth mit Platin in dem flüssigen Wismuth schwimmt oder nicht
1	47,45	4,74	schwimmt
2	42,40	4,74	"
3	35,40	4,74	"
4	21,76	4,74	schwimmt nicht
5	22,06	4,74	" "

Aus diesen Versuchen ist der Werth $\frac{S}{s}$ nach der Formel 3 (§ 3)

$$\frac{S}{s} = 1 + \frac{x}{p} \left(1 - \frac{1}{a}\right)$$

zu berechnen.

Nur ist hierbei zu bemerken, dass das Platinstück von 4,74 gr eine andere Dichte besitzt, als jenes vorhin genannte Stück von 25,665 gr, welches dazu gedient hatte, die Grösse a zu bestimmen. Da nun die obige Formel die Kenntniss der Dichte des benutzten Platins, bezogen auf das flüssige Wismuth als Einheit, verlangt, so ist der früher für ein anderes Platinstück bestimmte Werth dieser Dichte

1) Vgl. die Amerkung in § 7.

nicht direkt zu verwenden. Man wird aber von der Wahrheit sich nicht weit entfernen, wenn man annimmt, dass die Dichten beider Platinstücke mit wachsender Temperatur sich gleichmässig ändern. Die Dichte des Platinstücks von 4,74 gr war bei 13° bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur 14,08, während, wie früher gesagt, das grössere Stück unter denselben Umständen den Werth 15,03 ergeben hatte. Wir führen desshalb für die Grösse a den Werth

$$a_1 = 1,389 \cdot \frac{14,08}{15,03} = 1,301$$

ein und erhalten dann für $\frac{S}{s}$ folgende Werthe:

Nr. des Versuches	$\frac{S}{s}$
1	1,0231
2	1,0259
3	1,0310
4	1,0504
5	1,0497.

Da die drei ersten Versuche kleine Werthe für $\frac{S}{s}$ liefern, die zwei letzten aber zu grosse, so ist der wahre Werth von $\frac{S}{s}$ eingeschlossen in den Grenzen,

$$1,0310 < \frac{S}{s} < 1,0497.$$

Aus dieser Bestimmung geht hervor, dass das flüssige Wismuth um mehr als 3 Proc. leichter ist, als das feste Metall bei der Temperatur des Schmelzpunktes.

Eine engere Bestimmung der oben angegebenen Grenzen haben wir nicht erreicht, wir zweifeln aber nicht daran, dass bei Anwendung grösserer Metallmassen, bei welcher

alle Manipulationen viel leichter ausführbar sind, sich noch engere Grenzen werden erzielen lassen.

Das von uns benutzte Wismuth hatte bei 13° ein specifisches Gewicht von 10,20 bezogen auf Wasser dieser Temperatur als Einheit. Erwägt man, dass das flüssige Wismuth um mehr als 3 Proc. dichter, als das feste Metall ist, und dass das specifische Gewicht des Silbers gleich 10,77 angegeben wird, so liegt die Vermuthung nahe, dass auch das Silber in dem flüssigen Wismuth schwimmt. Die von uns ausgeführten Versuche bestätigen diese Vermuthung vollständig, indem Silberplatten, welche eingetaucht wurden, regelmässig wieder zur Oberfläche stiegen und sich dort schwimmend erhielten.

§ 10.

Cadmium. Experimente¹⁾.

Wir schmolzen das Metall in einem eisernen cylindrischen Gefässe von 10 cm Höhe und 5 cm Durchmesser in einer Masse von 1 Kilo. Da die Angaben über den Schmelzpunkt des Metalls nicht unbeträchtlich variiren²⁾, haben wir den Schmelzpunkt des von uns untersuchten Cadmiums bestimmt. Eine Kugel von Kupfer im Gewichte von 71 gr wurde an einem feinen Draht in der flüssigen Masse des Cadmiums gehalten und dann nach der Erwärmung in einem Calorimeter abgekühlt. Da das Calorimeter etwa 50 gr Wasser enthielt, so trat eine sehr beträchtliche Temperaturerhöhung etwa um 35° ein und liess sich aus derselben mit genügender Genauigkeit die Schmelztemperatur des Cadmiums bestimmen. Indem wir für die specifische Wärme des Kupfers

1) Notizen über das Verhalten des Cadmiums in Bezug auf Dichtigkeitsänderungen im Momente der Erhärtung sind uns aus der Literatur nicht bekannt.

2) Dieselben schwanken zwischen 300° und 500°.

den constanten Werth 0,094 und für die specifische Wärme des Cadmiums den Werth 0,057 einführten, fanden wir für die Schmelztemperatur aus zwei Versuchen die Werthe 326° und 307° . Auf die Differenz dieser Zahlen kommen wir sogleich zurück und bemerken zunächst, dass die specifische Wärme des festen Cadmiums desshalb in die Rechnung einging, weil sich um die Kupferkugel beim Herausheben aus dem Bade immer etwas festes Cadmium (2 bis 3 gr, wie durch eine folgende Wägung genau bestimmt werden konnte,) herumlegte. Der Uebergang des Cadmiums aus dem festen in den flüssigen Zustand ist ein anderer, als gewöhnlich. Das Cadmium wird zuerst breiartig, so dass ein Glasstab, welcher in die Masse hineingesteckt wird, darin aufrecht festgehalten wurde. Bei weiterem Erwärmen wird der Brei dünnflüssiger, so dass sich schliesslich die flüssige Masse nicht von einem andern geschmolzenen Metall unterscheidet. Bei dem ersten Versuche, welcher zur Bestimmung der Schmelztemperatur dienen sollte, war das Cadmium über die Schmelztemperatur hinaus erwärmt, während bei dem zweiten Versuche dasselbe gerade den flüssigen Zustand angenommen hatte. Jedenfalls ist durch die Versuche constatirt, dass die Schmelztemperatur des Cadmiums nicht weit über 300° C. liegt und etwa bei 310° bis 320° angegeben werden kann. Der Zustand, den das Cadmium in der Nähe der Schmelztemperatur zeigt, erinnert am meisten an die analoge Erscheinung beim Rose'schen Metallgemisch, welche von Kopp besonders erwähnt wird und welche auch von uns beobachtet wurde. Wir kamen daher auf den Gedanken, dass das von uns benützte Cadmium nicht rein sei und dass diese Unreinheit den dickflüssigen Zustand bedinge. Diese Vermuthung wurde indess durch eine chemische Analyse, welche Herr Dr. Kreuzhage auszuführen die Güte hatte, nicht bestätigt, vielmehr die Reinheit des Metalls constatirt.

Ferner haben wir auch das specifische Gewicht des Cadmiums untersucht und für dasselbe 8,539 bei der Temperatur $11,6^{\circ}$ erhalten bezogen auf Wasser von gleicher Temperatur als Einheit. Dieser Werth stimmt mit dem von andern Beobachtern erhaltenen gut überein.

Da der Uebergang des festen Cadmiums in den flüssigen Zustand nach dem obigen ein allmählicher, so liess sich vermuthen, dass die Versuche über die Differenz der specifischen Gewichte nur dann einen höhern und leicht wahrnehmbaren Aufschluss geben würde, wenn die fragliche Differenz nicht sehr klein ist. Legt man festes Cadmium auf die erweichte Masse, ehe sie vollständig dünnflüssig geworden ist, so lässt sich gar nicht entscheiden, was von beiden specifisch leichter ist. Die Theilchen sind gegeneinander so schwer beweglich, dass das feste Stück an jeder Stelle, wohin man es bringt, verharret. Stellt man dann durch weitere Erwärmung den dünnflüssigen Zustand her und bringt man wieder festes Metall auf die Oberfläche, so beginnt bald das Abschmelzen, welches sich schnell vollendet. Taucht man das feste Cadmium unter, so wiederholt sich die Erscheinung, welche beim Blei ausführlich beschrieben wurde: es zeigt sich ein deutlicher Auftrieb, welcher die dünne Oxydschicht emporhebt, ohne dass es gelingt, ein Stück festen Cadmiums aus der flüssigen Masse nach erfolgtem Auftrieb herauszuheben. Ebenso wie beim Blei kann man durch Eintauchen längerer Cadmiumstäbe, welche an dem einen Ende aus der flüssigen Masse heraushagen, zeigen, dass der fragliche Auftrieb nicht von aufsteigenden Luftblasen herrührt, da derselbe bei den Versuchen mit Stäben, welche von unten nach oben abschmelzen, niemals zum Vorschein kommt. Wir glauben daher aus diesen Versuchen schliessen zu dürfen, dass das Cadmium im festen Zustande specifisch leichter, als im flüssigen ist, dass aber die Differenz der Dichten eine sehr geringe ist.

Endlich müssen wir auch hier noch bemerken, dass wir vorsichtig vermieden haben, Cadmiumstücke, deren Dichte zu untersuchen war, theilweise aus der Oberfläche des flüssigen Cadmiums herzustellen. Sobald nur geringe Theilchen von Cadmiumoxyd an dem festen Cadmium haften, steigt letzteres nach dem Untertauchen so schnell an die Oberfläche, dass es mit Leichtigkeit herausgehoben werden kann.

§ 11.

Antimon. Literatur.

Unter Antimon sind die Experimente Réaumurs (§ 2) zu verzeichnen; nach ihnen scheint Antimon auf Antimon zu schwimmen. Den Umstand, dass sich nach dem Erkalten eine deutliche Convexität der Oberfläche nicht beobachten lässt, führt Réaumur auf die Beschaffenheit der Oberfläche des erkalteten Antimons überhaupt zurück. Endlich scheint Antimon, mit flüssigem Materiale dieser Substanz übergossen, aufzusteigen, erreicht aber die Oberfläche nicht, weil es noch vorher abschmilzt. Nach Marx (§ 4) ist nachweisbar, dass bei der Erhärtung keine Ausdehnung stattfindet.

§ 12.

Antimon. Experimente.

Das Antimon widerstand zunächst unsern Versuchen, dasselbe in einem eisernen cylindrischen Gefässe mittels Gasflammen zum Schmelzen zu bringen, in der hartnäckigsten Weise. Ein Versuch, die Schmelzung in einem Kohlenfeuer zu erzielen, war zwar von Erfolg begleitet, indessen konnten die Beobachtungen nicht genügend ausgeführt werden, besonders weil die starke strahlende Wärme der glühenden Kohlen eine längere Beobachtung unmöglich machte. Es gelang uns endlich das Metall in einen hessischen Tiegel durch Heizung mit drei starken Gasflammen und unter An-

wendung von Schornsteinen in einer Masse von etwa 1 Kilo zu schmelzen. Bekanntlich entwickelt das Antimon schon vor dem Schmelzen sehr starke Dämpfe von Antimonoxyd; diese bedecken als condensirte weisswollige Schicht nach dem Schmelzen die Oberfläche des Metalls. In Folge dessen konnten wir nicht in der gewöhnlichen Weise mittels eines Löffels reines flüssiges Antimon aus der flüssigen Masse herausheben, um Gussstücke herzustellen; auch kühlte sich, ehe die Masse aus dem Löffel gegossen war, dieselbe soweit ab, dass ein ordentlicher Guss nicht zu erzielen war. Wir versuchten daher, die Gussstücke so herzustellen, dass wir den ganzen Tiegel vom Feuer abhoben, und direkt aus demselben einen Theil des flüssigen Metalls auf eine Eisenplatte ausgossen. Da die so erhaltenen Stücke aber keine reine Oberfläche darboten, haben wir uns schliesslich einer Kugelform bedient, in welche wir in der oben erwähnten Art das flüssige Metall einfüllten. So gelang es, vollständig reine Oberflächen herzustellen. Bringt man solche Kugeln in das flüssige Metall, dessen Oberfläche unmittelbar vorher gereinigt worden ist, so sinken dieselben nach dem Untertauchen zunächst unter, kommen dann aber bald an die Oberfläche zurück und steigen jedes Mal nach dem Untertauchen sofort wieder in die Höhe. Hält man mittels eines Glasstabes die Kugeln einige Zeit auf den Boden des Gefässes fest, so dass sie theilweise abgeschmolzen sind, so steigt nach Zurückziehen des Glasstabes der übrig gebliebene Rest der Kugel in die Höhe und wird an der Oberfläche sichtbar. Ebenso wie die Kugeln verhalten sich Stücke von Antimon, welche aus grössern Stücken durch Zerschlagen erhalten waren. Die Versuche beweisen also auf das Deutlichste, dass das feste Metall specifisch leichter als das flüssige bei gleicher Temperatur ist.

Unser Wunsch ging nun dahin, auch für das Antimon das Verhältniss der Dichten des festen und flüssigen Metalls

[1880. 1. Math.-phys. Cl.]

zu bestimmen. Die darauf gerichteten Versuche belehrten uns indessen, dass wir dies Ziel nicht erreichen würden; einerseits war die Weite des Tiegels zu gering, um mit einer Zange schwimmende Stücke leicht herausheben zu können, andererseits legte sich an den Spitzen der Zange beim Eintauchen eine so beträchtliche Menge Antimon fest, dass der Gebrauch der Zange sehr erschwert wurde. Indessen wollen wir doch einen Versuch erwähnen, welcher geeignet ist, das vorher genannte Resultat zu befestigen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist das specifische Gewicht des Eisens grösser als dasjenige des Antimons; das von uns benutzte Antimon hatte bei 15° das specifische Gewicht 6,750 bezogen auf Wasser gleicher Temperatur; dieser Werth stimmt mit dem von andern Beobachtern gefundenen gut überein. Wir überzeugten uns nun zunächst, dass das Gleiche auch bei der Schmelztemperatur des Antimons zutrifft, indem wir ein kleines Eisenstäbchen in das flüssige Antimon eintauchten; dasselbe kam nicht wieder zur Oberfläche, ein Beweis, dass es specifisch schwerer, als das flüssige Antimon ist. Es wurde nun ein Eisenstäbchen, welches fast die Länge des Durchmessers der schon benutzten Kugelform hatte, in diese eingesetzt und flüssiges Antimon um dasselbe gegossen. Dass wir so eine specifisch schwerere Combination erhielten, wurde noch direkt durch die Bestimmung des specifischen Gewichts nachgewiesen: wir fanden für das specifische Gewicht derselben 6,81, während das Antimon, wie früher angegeben das specifische Gewicht 6,75 besass. Die geringe Steigerung der Dichte rührt davon her, dass nur eine kleine Eisenmasse eingeschlossen war. In der Kugel war 10,9 gr Antimon und 1,2 gr Eisen enthalten; nimmt man für das specifische Gewicht des Eisens den Werth 7,8, so berechnet sich für das specifische Gewicht der Combination 6,85, ein Werth, welcher mit der Beobachtung 6,81 genügend übereinstimmt.

Wir haben vier solche Kugeln, welche Eisen enthielten, hergestellt und bei allen das gleiche Resultat erhalten: Die Kugeln kamen nach dem Untertauchen sehr bald an die Oberfläche des flüssigen Antimons herauf und hielten sich dort längere Zeit, bis sie so weit abgeschmolzen waren, dass sie das Eisen nicht mehr zu tragen vermochten.

Aus allen diesen Versuchen geht mit Sicherheit hervor, dass das feste Metall Antimon specifisch leichter als das flüssige bei gleicher Temperatur ist. Ueber die Differenz der Dichten lässt sich nach dem Obigen nichts Sicheres aussagen. Dass dieselbe aber nicht sehr klein ist, geht aus dem starken Auftrieb hervor, mit welchem die festen untergetauchten Massen wieder an die Oberfläche heraufsteigen.

Aus einem in dieser Hinsicht angestellten Vergleich mit den übrigen Metallen möchten wir Antimon als in naher Uebereinstimmung mit Zinn hinstellen, dabei aber bemerken, dass der Auftrieb uns hier noch etwas kräftiger erschien, als derselbe beim Zinn auftrat.

§ 13.

Eisen. Literatur.

Die Notizen über das Verhalten des Eisens beim Erhärten sind sehr zahlreich, so dass das folgende Literaturverzeichniss keinen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann. Réaumur (§ 2) ist von der Ausdehnung des Eisens im Momente der Erstarrung überzeugt; die Ursache, „warum sich das Eisen so gut giesst“ (der Titel seiner Arbeit) ist ihm eben jene Ausdehnung, welche die Anschmiegung, die Einpressung in das Détail der Form hervorruft. Marx (§ 4) behauptet in einer seiner frühern Arbeiten auf die Auctorität von Karsten¹⁾ hin Volumverminderung, berichtet aber in

1) Karsten. Berichte der Berliner Akad. 1832 (uns nur im Auszuge bei Marx bekannt).

seiner dritten Arbeit über im Jahre 1839 ausgeführten Schwimmversuche, welche für Ausdehnung im Momente der Erhärtung sprechen. Karmarsch (§ 8) findet ebenfalls Volumvermehrung. Wichtige oft citirte Versuche wurden im Auftrage einer Versammlung sächsischer Ingenieure von Centner¹⁾ ausgeführt. Er constatirt zunächst, dass kaltes Gusseisen um $\frac{1}{28}$ schwerer sei, als das gleiche Volumen flüssiges, eine Thatsache, die weder für noch gegen Ausdehnung im Momente der Erstarrung spricht. Aus dem Umstande, dass unter gleich schweren Stücken plattenförmige schwammen, während zu Würfel und Cylinder geformte untersanken, schliesst Centner, dass die Form der festen Stücke das Entscheidende sei, insofern nur leicht tragbare Platten schwimmen, nicht aber Körper mit relativ geringerer Oberfläche. Als tragende Kräfte wirken nach ihm aufsteigende Strömungen und Gasexhalationen. Es hat namentlich H. O. Lang²⁾ diese Versuche und Centner's Schlussfolgerungen aus denselben einer Kritik unterworfen, indem er theils den Experimenten eine Reihe anderer mit gegentheiligem Resultate aus der Literatur entgegenstellt, theils den Hauptgrund des Misslingens der Schwimmversuche bei den Stücken mit relativ kleinerer Oberfläche in einer mangelhaften Durchwärmung findet, so dass eben immer wieder kaltes Festes mit heissem Flüssigen verglichen wird, und nicht möglichst gleich temperirtes Material. Besonders deutlich betont auch Millar³⁾ die Nothwendigkeit der Durchwärmung des festen Metalls, indem er constatirt, dass nur heisse Stücke sofort schwimmen, kalte aber nach dem Untersinken erst dann aufsteigen, wenn die Durchwärmung sich vollzogen hat,

1) Centner. *Civilingenieur* B. 9. p. 219. (1863).

2) Lang. *Zeitschrift für die gesammten Naturwissenschaften*. 1873. Januarheft.

3) Millar. *Nature* B. XVI. p. 23. (1877).

Versuche, die er zuerst mit Gusseisen vornahm und später¹⁾ auf Gussstahl ausdehnte. Millar's Experimente mit Eisen sind, ohne dass wir sie vorher gekannt hätten, diejenigen in der gesammten Literatur, welche mit unsern eigenen qualitativen Versuchen (Fundamental-Versuch) nach Anordnung, Effect und Ausdeutung am meisten übereinstimmen. Schon früher als Millar stellte R. Mallet²⁾ eine Reihe von Experimenten an, die theilweise sich auf Vergleichen der specifischen Gewichte des flüssigen und erkalteten Gusseisens beziehen, für die Frage nach Ausdehnung und Zusammenziehung im Momente der Erhärtung also irrelevant sind, theilweise aber die angedeutete Frage durch folgende Anordnung zu lösen suchen. Von zwei eisernen Hohlkugeln, etwa 25 cm im Durchmesser und mit 3,8 cm dicken Wandungen, welche beide bis zur hellen Rothgluth erhitzt worden waren, wurde die eine leer, die andere mit flüssigem Gusseisen gefüllt, der Abkühlung unterworfen. Darauf constatirte er durch Messungen der äussern Dimensionen der Kugeln von 30 zu 30 Minuten, dass beide Gefässe, das leere sowohl, als das mit Eisen gefüllte, einem gleichen Gange ununterbrochener Zusammenziehung unterlagen, dass ferner nach dem Erkalten die Oberfläche des Gussstückes die Innenseite des damit gefüllten Gefässes dicht berührte und endlich, dass die innere Parthie des Gussstückes sich nach dem Erkalten weniger dicht, als die äussere herausstellte (Zahlen werden nicht angegeben). Hieraus schliesst Mallet auf ein ununterbrochenes Zusammenziehen des Gussstückes von dem flüssigen Zustande an durch den Punkt des Erhärtens hindurch bis zur Erkaltung auf Lufttemperatur. Die Erscheinung des Schwimmens festen Eisens in flüssigem leugnet Mallet nicht, führt sie aber auf die Wirkung einer ganz

2) Millar. *Nature* B. XVIII. p. 464 (1878).

3) Mallet. *Phil. Mag.* ser. IV. B. 49. p. 231. (1875).

besondern Kraft zurück, wie in § 16 noch weiter besprochen wird. Gegen diese Versuche Mallet's tritt A. Ledebur¹⁾ mit einem Experiment auf, welches sehr überzeugend für die Ausdehnung im Momente der Erhärtung spricht. Er stellte eine Gussform aus zwei durch Federn an einander gedrückten Hälften dar. Die Form blieb geschlossen, so lange das Eisen in derselben noch flüssig war, öffnete sich etwas bei der Erstarrung und schloss sich, der Zusammenziehung des festen Körpers entsprechend, bei der weiteren Abkühlung wieder vollständig.

§ 14.

Eisen. Experimente.

Dem gütigen Entgegenkommen des Herrn Fabrikanten Stolz in Stuttgart verdanken wir die Gelegenheit zum Experimentiren mit Eisen, welches wir mit den uns in Hohenheim zu Gebote stehenden Mitteln nicht zum Schmelzen bringen konnten. Die hohe Schmelztemperatur liess es nicht zu, einen andern Versuch als den sog. Fundamentalversuch (Eintauchen eines festen Stückes in die flüssige Masse, Unterstossen und Constatirung des Auftriebes) anzustellen. Dieses aber gelang bei Eisen in glänzendster Weise, wobei wir zu erwähnen nicht unterlassen wollen, dass uns dieser Erfolg vom Fabrikherrn, den Werkmeistern und den Arbeitern auf das Bestimmteste vorausgesagt wurde: war ihnen doch das Schwimmen des festen Körpers in dem flüssigen ein wohlbekannte, oft beobachtete Thatsache. Ausdrücklich aber müssen wir gegenüber den früher erwähnten Versuchen von Centner constatiren, dass das Aufsteigen ausnahmslos eintrat, aber erst um so später erfolgte, je längere Zeit die Stücke zu ihrer Durchwärmung in Anspruch nahmen.

1) Ledebur. Dingler Polyt. Journal B. 277. p. 244. (1875).

Die Versuche wurden mit einem Graphittiegel, welcher etwa 38 Kilo Eisen enthielt, nach Herausnahme des Tiegels aus dem Ofen angestellt.

§ 15.

Kupfer. Literatur und Experimente.

Kupfer wird von Réaumur (§ 2) unter die bei der Erhärtung sich zusammenziehenden Körper gerechnet, er betont aber ausdrücklich den geringen Werth dieser Volumverminderung, sei sie doch geringer, als bei Zinn und bei diesem wieder geringer, als bei Blei. Karsten (§ 13) gibt Ausdehnung zu, glaubt sie aber auf Bildung von Hohlräumen im erhärteten Material zurückführen zu sollen. Kopp (§ 1), dem wir zahlreiche Nachweise der ältern Literatur über die ganze vorliegende Frage verdanken, registrirt die Angabe der Ausdehnung, nennt aber die Erscheinung unsicher, weil Kupfer an der Oberfläche Sauerstoff condensire.

Unsere eigenen Experimente, welche ebenfalls bei Herrn Stotz ausgeführt wurden, mussten sich auf den „Fundamentalversuch“ beschränken, der bei vielfältiger Wiederholung in voller Deutlichkeit gelang, wiederum vorausgesagt durch das gesammte Fabrikpersonal. Auch hier gilt die Bemerkung, dass eine vollkommene Durchwärmung vorausgegangen sein muss, ehe das Aufsteigen erfolgt. Zu den Experimenten diente eine Masse von etwa 45 Kilo Kupfer, aus der die nothwendigen Gussstücke unmittelbar vor dem Versuche hergestellt waren ¹⁾.

1) Wir haben Dank einem freundlichen Anerbieten des Herrn Oberberggrath von Keller, Vorstandes der k. Münze zu Stuttgart, Aussicht, in nächster Zeit unsere Untersuchungen auf Silber und Gold auszudehnen.

§ 16.

Versuchsergebnisse.

Von den acht der Untersuchung unterworfenen Metallen (Zinn, Blei, Zink, Wismuth, Cadmium, Antimon, Eisen, Kupfer) zeigten sechs (Zinn, Zink, Wismuth, Antimon, Eisen, Kupfer) bei dem sogen. Fundamentalversuch vollkommen deutlich, dass der Uebergang vom flüssigen zum festen Zustande mit einer Ausdehnung verbunden ist, dass also das Metall im festen Aggregatzustande ein kleineres specifisches Gewicht besitzt, als das gleich temperirte flüssige. Bei dreien der untersuchten Metalle (Zinn, Zink und Wismuth) gelang es, annähernde Werthe für die Grösse der Ausdehnung zu gewinnen.

Zwei Metalle (Blei und Cadmium) liessen eine sichere Entscheidung nicht zu. Warum wir trotzdem glauben, dass auch hier der Uebergang in den flüssigen Zustand mit einer Zusammenziehung verbunden ist, haben wir bereits früher (§ 5. § 10.) ausgesprochen. Dort haben wir auch die besonderen, gerade diesen Körpern eigenthümlichen Verhältnisse näher erwähnt, welche das zu untersuchende Verhalten weniger deutlich hervortreten lassen müssen.

Es spricht daher von den acht untersuchten Metallen keines für die Richtigkeit des Satzes: „Die Körper ziehen sich beim Uebergange aus dem flüssigen in den festen Aggregatzustand zusammen“. Unzweifelhaft gehören sechs, vielleicht sogar alle acht zu den Ausnahmen von diesem Satze. In der Literatur finden sich über sonstige Metalle ausser den bereits oben behandelten nur noch über Silber und Gold kurze Notizen, welche aber die begründenden Experimente nicht des Nähern angeben. Wenn man daher sich nur auf die vorliegenden Thatfachen stützt, so muss man als Regel über das Verhalten der Metalle im Momente des Ueberganges aus dem flüssigen in den festen Aggregat-

zustand den Satz aufstellen: „Die Metalle dehnen sich im Momente des Erstarrens aus, so dass das feste Metall weniger dicht, als das flüssige gleicher Temperatur ist“. Denn diesem Satze, welcher dem früher angenommenen gerade entgegengesetzt formulirt ist, folgen zweifellos die Mehrzahl der untersuchten Metalle ¹⁾: was früher als Ausnahme galt, wird hierdurch zur Regel.

Die Frage liegt nahe, wie kam es, dass bei den bisherigen Untersuchungen so oft das Gegentheil von unsern Folgerungen aus dem Verhalten der Körper abgeleitet wurde. Nach den Erfahrungen bei unsern eigenen Experimenten und den Schwierigkeiten, die wir selbst bei denselben zu überwinden erst lernen mussten, sind wir geneigt, den Hauptgrund der Irrthümer in der mangelhaften Rücksicht zu finden, welche bei der Untersuchung der Frage auf die gleiche Temperatur der Flüssigkeit und des festen Körpers genommen wurde. Ist die Differenz der specifischen Gewichte für die verschiedenen Aggregatzustände gering und ist ferner der Ausdehnungscoefficient beider gross, so muss die Temperatur des festen und flüssigen Körpers möglichst nahe zusammenfallen, um die Erscheinung des Schwimmens, resp. Aufsteigens des festen Körpers im flüssigen zu zeigen. Je grösser die Differenz der Dichtigkeiten derselben Substanz in den verschiedenen Aggregatzuständen, um so weniger ängstlich wird die Gleichheit der Temperatur zwischen Festem und Flüssigem anzustreben sein, um so leichter wird die Erscheinung zur Beobachtung kommen und selbst bei oberflächlichster Behandlung nicht wohl übersehen werden können. So namentlich bei Eis und Wasser, wo die Dif-

1) Dieser Satz bleibt auch dann richtig, wenn Silber und Gold beim Erstarren eine Volumverminderung erfahren sollten. Uebrigens wird fast ausnahmslos von diesen Metallen angegeben, dass das feste in dem flüssigen schwimmt, ohne zwar den Grund dieser Erscheinung in Dichtigkeitsunterschieden anzunehmen.

ferenz gegen 10 Proc. beträgt, und selbst stark abgekühltes Eis, — wie aus den betreffenden Coefficienten hervorgeht, — auf weit über dem Schmelzpunkt hinaus erwärmtem Wasser noch schwimmt.

Endlich sei des Einwandes gedacht, der zwar an der Erscheinung des Schwimmens des Festen in dem Flüssigen selbst nicht zweifelt, zur Erklärung aber andere Momente, als Dichtigkeitsunterschiede herbeizieht, so besonders Exhalationen von Gas, welches bei der Erhärtung des Metalls an der Oberfläche desselben mechanisch gebunden wurde und nun bei der Abschmelzung als tragende Kraft wirkt. Wir haben uns niemals trotz sorgfältigster Prüfung überzeugen können, dass dieses Moment bei unsern Experimenten mitgewirkt habe, und dürfen hier auf die an mehreren Stellen unserer Arbeit (§ 5. § 10.) niedergelegten Bemerkungen hinweisen. Besonders möchten wir noch hervorheben, dass die festen Metallstücke, deren Oberflächentheile, an denen sich das Gas verdichtet, vollständig abgeschmolzen sind und deren Volumen in Folge dessen auf weniger als $\frac{1}{5}$ des ursprünglichen reducirt wurde, die fraglichen Erscheinungen (Aufsteigen in der flüssigen Masse etc.) vollkommen deutlich zeigten.

Wohl am meisten gekünstelt ist Mallet's ¹⁾ Erklärungsweise der Erscheinung des Schwimmens. Er nimmt eine besondere zurückstossende Kraft (repellent force) an, die zwischen dem festen und flüssigen Metall zur Wirkung kommt und deren Grösse einmal von der Differenz der Temperaturen zwischen dem Festen und dem Flüssigen, dann aber namentlich von dem Verhältniss der wirksamen Oberfläche (effective surface) zum Volumen des schwimmenden Körpers abhängt. Unter wirksamer Oberfläche versteht er die Projection der eingetauchten Oberfläche des schwim-

1) Vgl. § 13.

menden Körpers auf die Horizontal-Ebene. Diese von Mallet zur Interpretation seiner Versuche eingeführte Kraft ist nur im Stande das Schwimmen eines Körpers, welcher mit seiner Oberfläche theilweise aus der flüssigen Masse herausragt, zu erklären. Sobald aber der Körper von allen Seiten durch die flüssige Masse umgeben ist, kann die Kraft Mallet's unter Voraussetzung einer überall gleichen Temperatur, zum Schwimmen oder Aufsteigen des Körpers nichts beitragen, weil sie, von oben gerade so stark wie von unten wirkend, in ihren Resultaten nothwendig gleich 0 ist.

Wir sind geneigt, die Herbeiziehung solcher gesuchter Erklärungsweisen des Schwimmens festen Materials im Flüssigen geradezu auf den Einfluss der Auctorität des Satzes von der Zusammenziehung der Körper durch Wärmeverlust zurückzuführen: Hat ja in der That die als Einzelheit an einem vereinzelt Körper zufällig ein Mal beobachtete Erscheinung kaum eine Berechtigung zum Zweifel an der Richtigkeit des Satzes. Jetzt aber — so meinen wir — hat sich das numerische Verhältniss zwischen Beseitigungen und Ausnahmen wesentlich verändert, ja für die Metalle umgekehrt.

§ 17.

Verhalten der Legirungen und Silikate.

Legirungen wurden besonders von Marx (§ 4.) in grösserer Anzahl untersucht. Für die mit Wismuth fand er fast ausnahmslos Ausdehnung im Momente der Erstarrung, nur bei der Blei-Wismuth-Legirung mit vorwaltendem Blei trat umgekehrt Zusammenziehung ein. In Bezug auf Neusilber wird mehrfach Ausdehnung angegeben; Whitley¹⁾ fand solche beim Messing (eine Angabe, die wir nach eigenen Experi-

1) Whitley. Nature B. 18. p. 397. (1878).

menten bestätigen können). Kopp behandelt die Rose'sche Legirung besonders ausführlich und constatirt für sie einen ganz eigenthümlichen Gang der Ausdehnung und Zusammenziehung, so dass bei etwa 59° ein Maximum des Volumens der festen Legirung liegt. Von da ab zieht sich das feste Metall bei wachsender Temperatur zusammen, soweit die Beobachtungen Kopp's reichen, nemlich bis zu 94° . Im flüssigen Zustande, welcher von der Temperatur $103,3^{\circ}$ an beobachtet wird, tritt mit wachsender Temperatur wieder Ausdehnung ein. Aus diesen Beobachtungen schliesst Kopp, dass während des Schmelzens, welches nicht bei einer bestimmten Temperatur, sondern in dem Intervall von 95° bis 98° vor sich geht, eine Volumzunahme von 1,55 Proc. stattfindet.

Eine direkte Untersuchung, nach Art der von uns befolgten Methode, ist für das Rose'sche Metall nicht sicher ausführbar, weil ein allmählicher Uebergang des festen in den flüssigen Zustand eintritt. Auch sonstige Legirungen zeigen gewisse Abnormitäten gegenüber den einfachen Metallen; so beobachtete Rudberg¹⁾, bei einer Untersuchung der latenten Wärme des Bleis und Zinns sowie ihrer Legirungen nach der Erkaltungsmethode, „am Thermometer von 10 zu 10 Graden, und wurde dabei zu dem merkwürdigen Resultat geleitet, dass während das Thermometer bei den einfachen Metallen (bei ihrem Festwerden) auf einem festen Punkte verweilte, es bei den Legirungen auf zwei verschiedenen Punkten stehen blieb: auf einem, der für alle Legirungen dieser Art durchaus derselbe war, und auf einem andern, der sich mit dem Verhältniss zwischen beiden veränderte“. Ferner sagt Marx²⁾: „Einige Male begegnete mir, dass ein

1) Marx. Schweigger-Seidel Jahrbuch der Chem. u. Phys. B. 60. p. 13. (1830).

2) Marx. Schweigger-Seidel Jahrbuch der Chem. u. Phys. B. 58. p. 462. (1830).

öfter eingeschmolzenes Stück die Erscheinungen des Ausdehnens viel schwächer, als zuerst an sich darthuen liess“ und an einer andern Stelle¹⁾ bei der Besprechung der Legirungen von Wismuth, Blei und Zink: „Auch hier hatte sich ein mehr wismuthhaltiger Theil unten hin und oben darauf mit einem scharfen Abschnitt ein mehr zinnhaltiges angesetzt“.

Diese Beobachtungen zeigen, dass bei den Legirungen der Vorgang des Schmelzens mit sehr eigenthümlichen Erscheinungen verbunden ist, dass insbesondere die Homogenität der geschmolzenen Masse nicht sicher garantirt ist. Hieraus geht hervor, dass ein festes Stück einer Legirung, auch wenn es als Gussstück aus der flüssigen Masse gewonnen wurde, nicht nothwendig mit dem übrig bleibenden Theile identisch ist. Dieses Verhalten bestimmte uns, von der Untersuchung der Legirungen abzustehen.

Ein ganz besonderes Interesse bietet namentlich im Hinblick auf geologische Hypothesen, das Verhalten der Silikate im Momente der Erhärtung dar. Nach Bischof's²⁾ oft citirten Versuchen glaubt man ziemlich allgemein den natürlichen kieselsauren Verbindungen bei der Erstarrung eine sehr bedeutende Zusammenziehung (20 bis 25 Proc.) zuschreiben zu müssen. Es hat diese Versuche namentlich Lang³⁾ einer Kritik unterworfen, welche darin gipfelt, dass dieselben jene ihnen von anderer Seite — nicht von Bischof selbst — zugeschriebene Beweiskraft entbehren. Es hat ferner Forbes⁴⁾ gezeigt, dass die Zusammenziehung der

1) l. c. p. 470.

2) Bischof. Wärmelehre des Erdinnern. p. 368. (1837). Jahrbuch für Miner. p. 8. (1843).

3) Lang. Zeitschr. für die ges. Naturwissenschaft. 1873. Januar.

4) Forbes. Chemical-News. p. 6. 1868.

Silikate bei der Erstarrung „nicht so bedeutend ist, als man allgemein glaubt“. Auch die von Mallet¹⁾ angestellten Versuche ergaben viel geringere Werthe (1,5 bis 6 Proc.) für die Zusammenziehung und Whitley²⁾ behauptet für Basalt und Eisenschlacke geradezu das Gegentheil, nemlich nicht unbedeutende Ausdehnung, indem er das feste Material in dem flüssigen schwimmen und aufsteigen sah. Siemens³⁾ beweist aus Experimenten mit Glas, dass dasselbe mit wachsender Temperatur nicht ununterbrochen sein Volumen vergrößert, dass vielmehr das Glas im zähflüssigen Zustand dichter, als im festen ist.

Von ganz anderer Seite ausgehend sucht Lang⁴⁾ es wahrscheinlich zu machen, dass sich die Silikate im Momente der Erstarrung ausdehnen. Er schliesst aus mikroskopischen Untersuchungen von Basalt im Vergleich mit Gyps, dass die Absonderungsgestalten der Silikatgesteine nicht durch Contraction, sondern durch Druck verursacht sind, ein Druck, welcher im Momente der Erstarrung durch Ausdehnung zu Stande kommt.

Wir selbst sind nicht in der Lage, direkt etwas zur Entscheidung der Frage beitragen zu können. Der Nachweis des Schwimmens und Aufsteigens eines festen Stückes im flüssigen Materiale misslang bei dem einzigen Silikate, mit welchem wir experimentirten: Hochofenschlacke von Wasseraffingen. Es konnte die Schlacke nur in einen zähflüssigen Zustand versetzt werden, so dass wegen dieser

1) Mallet. *Philos. Transact. B.* 163. p. 147. (1873). *Phil. Mag.* ser. IV. p. 231. (1875).

2) Whitley. *Nature B.* 18. p. 397. (1878).

3) Siemens. *Berl. Akad. Ber.* 1878. p. 558.

4) Lang. *Jahreshefte des Vereins für vaterländische Naturkunde in Württemberg B.* 31. p. 336. (1875).

Dickflüssigkeit die Untersuchung nach unserer Methode unausführbar war. Aus gleichem Grunde können wir auch unter den Beweisen für Ausdehnung der Silikate ein von Marx ¹⁾ nach Abich berichtetes Verhalten natürlicher Lava nicht verzeichnen. Abich warf nemlich auf noch fließende Lava Klumpen erhärteten Materials, welche auf der Oberfläche „ohne auch nur einen Eindruck hervorzurufen“, weitergetragen wurden, eine Thatsache, die offenbar hinsichtlich der Dichtigkeitsunterschiede nichts beweist. Sollte es übrigens durch noch bedeutendere Hitzgrade, als wir erreichen konnten, gelingen, die Schlacke dünnflüssig herzustellen, so würde eine etwaige Constatirung blossen Untersinkens des Festen im Flüssigen nichts gegen eine Ausdehnung im Momente der Erstarrung aussagen, im Hinblick auf die offenbar nicht unbedeutende Differenz der Temperaturen zwischen den beiden zu vergleichenden Materialien.

Wenn Lang den Satz von der Zusammenziehung der Silikate beim Erstarren einen „schlecht fundirten“ nennt, einmal, weil die speciell mit Silikaten angestellten Experimente nicht stichhaltig seien, ausserdem aber weil das Verhältniss auch bei den als analog beigezogenen Körpern, zu denen er besonders die Metalle rechnet, noch nicht genügend festgestellt sei, so glauben wir durch die vorliegende Arbeit zur Erschütterung der Fundirung noch mehr beigetragen zu haben dadurch, dass wir nachwiesen, wie einige der als analog herbeigezogenen Körper sich nicht zusammenziehen, sondern ausdehnen. Nimmt man aber eine Ausdehnung auch der Silikate im Momente der Erhärtung an, so beweisen Siemens ²⁾ gegen Thomsen ³⁾,

1) Marx. Journal für prakt. Chemie B. 22. p. 142. (1841).

2) Siemens. Berl. Akad. Berichte 1878. p. 570.

3) Thomsen Philos. Transact. B. 153. p. 573. (1863).

Lang¹⁾ gegen Mallet²⁾, dass der Hypothese von der Existenz eines festen Erdkernes durch diese Annahme eine wesentliche Stütze entzogen wird.

Hohenheim, November 1880.

1) Lang. Göttinger gelehrter Anz. 1875. p. 1614.

2) Mallet. Philos. Transact. B. 163. p. 147. (1873).
