Das Schmelzdiagramm $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq.} + \text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq.}$ bei Drucken von 1 bis 3000 kg/cm².

Von MEINHARD HASSELBLATT.

Mit 4 Figuren im Text.

Aus Anlaß einer Untersuchung über die Kristallisationsgeschwindigkeit der Mischkristalle von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq.}$ und $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq.}$ unter Druck¹⁾ erschien es wünschenswert, die Änderung des Schmelzdiagramms mit dem Druck zu studieren. Dies bietet auch insofern Interesse, als meines Wissens bisher nur ein einziges Mischkristalldiagramm zu höheren Drucken hin verfolgt worden ist.

Das Diagramm für den Druck $p = 1 \text{ kg/cm}^2$ ist bereits früher²⁾ mit Hilfe von Erhitzungskurven festgestellt worden. Es ist das unterste der auf Fig. 3 abgebildeten Diagramme. Man ersieht daraus, daß die beiden Salze eine lückenlose Reihe von Mischkristallen bilden, deren Schmelzpunkt vom Kadmiumsalz zum Calciumsalz stetig abnimmt. Außerdem tritt aber das Calciumsalz noch in einer stabileren Modifikation auf, die keine Mischkristalle mit der Kadmiumverbindung gibt. In den vorwiegend $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq.}$ enthaltenden Gemischen bildet sich durch spontane Kristallisation stets die stabile Modifikation. Unterkühlt man aber die Schmelze und impft mit $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq.}$, so erhält man die instabile Kristallart. Bei gleichzeitiger Anwesenheit beider Kristallarten tritt ein eutektischer Punkt bei 91% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{aq.}$ und bei 40,6° auf.

Das angewandte Verfahren.

Die zur vorliegenden Arbeit gewonnenen Präparate unterschieden sich nicht wesentlich von den früher verwendeten.

Die Koordinaten der Schmelzkurven wurden mit Hilfe von p, t -Kurven ermittelt. Die abgewogene Substanz wurde in einem Glasgefäß unter Quecksilber in einer Stahlbombe untergebracht.

¹⁾ Siehe S. 345.

²⁾ M. HASSELBLATT, Z. physik. Chem. 88 (1913), 6.

Bei einer Temperatur, bei der alles kristallisiert war, wurde ein bestimmter Druck eingestellt. Hierauf wurden Bombe und Manometer von der Pumpe dicht abgesperrt. Dann wurde die Temperatur des gerührten Bades, in dem sich die Bombe befand, langsam erhöht und das Ansteigen des Druckes mit der Temperatur abgelesen und graphisch dargestellt.

Reine Stoffe. Wie wollen den Verlauf einer solchen p, t -Kurve zunächst für den Fall besprechen, daß es sich um einen homogenen Stoff, nicht um ein Gemisch handelt. Der Druck steigt zunächst langsam an, sobald aber die Substanz zu schmelzen beginnt, steigt

Fig. 1.

er viel schneller an, um dann nach beendetem Schmelzen wieder nur langsam zu steigen. Unter idealen Verhältnissen (Fig. 1, $ab cd$) sollte das mittlere Kurvenstück bc scharfe Knicke gegen die andern beiden Teile zeigen und vollständig auf der Schmelzkurve ef liegen. Nun enthält aber die Substanz immer Beimengungen, die das mittlere Kurvenstück, hauptsächlich zu Anfang des Schmelzens (bei b) herabdrücken. Ferner eilt die Badtemperatur immer etwas der Temperatur des noch nicht schmelzenden Stoffes voraus, noch mehr aber der Temperatur der schmel-

zenden Substanz, die zur Deckung der Schmelzwärme einer erhöhten Wärmezufuhr bedarf. Schließlich erleidet das Schmelzen auch unabhängig hiervon eine gewisse Verzögerung.¹⁾ Aus allen diesen Gründen weicht die beobachtete Kurve (Fig. 1, $aghd$) mehr oder weniger von der idealen ab. Der erste Knick (b) wird hauptsächlich durch die Beimengungen abgerundet, die unabhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit wirken. Der zweite Knick (c) wird durch die Beimengungen nur wenig beeinflusst, er war auch bei der beobachteten Kurve sehr scharf (h), wird aber durch die beiden anderen Fehlerquellen zu hoch gerückt. Diese Wirkung ließe sich durch Verlangsamen des Temperaturganges beliebig weit verringern. Tatsächlich betrug aber die Abweichungen

¹⁾ G. TAMMANN, *Z. physik. Chem.* 68 (1910), 257.

sogar bei dem außerordentlich langsamen Gang von einigen hundertstel Grad pro Min. noch mehrere Zehntel Grad, wobei die Aufnahme der p, t -Kurve schon viele Stunden erforderte. Daher wurde so verfahren, daß diese Abweichungen der Erhitzungsgeschwindigkeit proportional gesetzt wurden. Aus zwei p, t -Kurven mit verschiedener Erhitzungsgeschwindigkeit konnte dann auf den Grenzfall der Erhitzungsgeschwindigkeit gleich Null extrapoliert werden.

Die Fehlergrenzen der erhaltenen Zahlen wird man als kleiner ansehen dürfen. Die Korrektur betrug meist etwa $\frac{1}{2}$ Grad, einmal, im Höchstfalle $1,9^\circ$.

Mischkristalle in ihrem stabilen Gebiet. Etwas anders liegen die Verhältnisse für Mischkristalle, die auch im idealen Fall in einem Drucktemperaturintervall zwischen zwei Kurven schmelzen. So wie ein Mischkristall bei gewöhnlichem Druck bei der einen Temperatur anfängt zu schmelzen und erst bei einer zweiten Temperatur vollständig geschmolzen ist, so wird auch jedem anderen Druck ein bestimmtes Temperaturintervall (Fig. 1, ik) zugeordnet sein. Die Anfangsschmelzpunkte bei verschiedenem Druck bilden auf der p, t -Ebene eine Anfangsschmelzkurve (lkm), die Endschmelzpunkte eine Endschmelzkurve (nio); das zwischenliegende Band wird vom Schmelzintervall bei seiner Verschiebung zu höherem Druck gebildet. Hält man nun nicht den Druck, sondern das Volumen konstant, so wird — immer im idealen Fall — die p, t -Kurve (Fig. 1, $pqrst$) unterhalb der Anfangsschmelzkurve nur langsam zu höheren Drucken steigen, dann bei q scharf zu höheren Drucken abbiegen und auf der Endschmelzkurve (bei r) plötzlich wieder etwa ihre frühere Richtung annehmen. Während ein Mischkristall unter konstantem Druck in einem Temperaturintervall schmilzt, so schmilzt er bei konstant gehaltenem Volumen in einem kombinierten Drucktemperaturintervall. Es wirken hier aber dieselben Fehlerquellen in derselben Richtung, wie bei den reinen Stoffen. Man erhielt daher wieder tatsächlich eine von der idealen abweichende Kurve ($puvst$). Der Endschmelzpunkt wurde hier in derselben, bereits vorhin beschriebenen Weise festgestellt. Da die Substanz hier schon an und für sich in einem Intervall von einigen Graden schmilzt, konnte die Erhitzungsgeschwindigkeit hier etwas größer gewählt werden.

Schwierigkeiten bot die Ermittlung des Anfangsschmelzpunktes. Hier wurde die Tatsache benutzt, daß das mittlere Stück (uv) der beobachteten p, t -Kurve zum Schluß nahezu geradlinig verläuft. Dies Stück wurde verlängert, ebenso der unterste Teil der p, t -Kurve.

Der Schnittpunkt wurde als Anfangsschmelzpunkt angenommen, nachdem die Korrektur auf die Erhitzungsgeschwindigkeit vorgenommen worden war. Für die reinen Stoffe ergab dies Verfahren Anfangsschmelzpunkte, die um einige Zehntel Grad unter oder über den gefundenen Endschmelzpunkten lagen, also innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmten. Die Anfangsschmelzpunkte der Mischkristalle sind aber weniger genau, als die Endschmelzpunkte; zunächst, weil das graphische Verfahren unsicherer ist; dann aber auch, weil sich bei der Kristallisation immer Schichtkristalle bilden können. Die zuerst abgeschiedenen Kristalle haben eine andere Zusammensetzung, als die später ausgeschiedenen, sie umhüllenden. Der Endschmelzpunkt wird hierdurch wenig beeinflusst, der Anfangsschmelzpunkt kann aber hierdurch recht merklich herabgedrückt werden. Um möglichst homogene Kristalle zu erhalten, wurde daher nach möglichst großer Unterkühlung kristallisiert¹⁾, indem die Bombe nach dem Aufschmelzen schnell abgekühlt wurde.

Die Mischkristalle im instabilen Gebiet. Eine vollkommene graphische Darstellung der Resultate wäre nur im dreidimensionalen p, t, x -Raume möglich. Jede Kurve des Diagramms bei gewöhnlichem Druck würde bei ihrer Verschiebung zu höherem Druck eine Fläche bilden. Wir können uns von dem Verlauf dieser Flächen eine Vorstellung machen, indem wir ihre Schnitte mit der p, t -Ebene ($x = \text{konst.}$) und der t, x -Ebene ($p = \text{konst.}$) darstellen. Fig. 2 stellt die Endschmelzkurven für die untersuchten Gemische dar. Die Anfangsschmelzkurven sind hier der Vereinfachung wegen fortgelassen. Fig. 3 zeigt uns die zum Teil interpolierten Diagramme für 0, 1000, 2000 und 3000 kg/cm². Der Typus des Diagramms bleibt bei allen Drucken erhalten. Man sieht aus Fig. 2 und aus der Zeichnungsart der Fig. 3, daß die Schmelzkurven der an $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ reichen Mischkristalle und vor allem die instabile Kristallart des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ nicht zu höheren Drucken verfolgt werden konnten. Der Grund war die sehr leicht eintretende Umwandlung in die stabile Form.

Hätte man immer nach dem Schmelzen spontan kristallisieren lassen, so wäre schon dann stets die stabile Modifikation aufgetreten. Dank der guten Unterkühlbarkeit der Salze konnte aber folgender Kunstgriff angewandt werden. Der Substanz wurde eine dickwandige Kapillare zugesetzt, die mit $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ gefüllt war.

¹⁾ Vgl. M. HASSELBLATT, *Z. physik. Chem.* **83** (1913), S. 13 unten.

Infolge seines höheren Schmelzpunktes blieb das Kadmiumnitrat bei allen p, t -Kurven fest und wirkte bei der Abkühlung als Impfstift. Hierdurch wurde in fast allen Fällen erreicht, daß nur die instabile Modifikation auskristallisierte, was leicht an dem Druckabfall kontrolliert werden konnte, der für die instabile Form viel kleiner ist, als für die stabile. Während der darauf folgenden Bestimmung der

Fig. 3.

Fig. 2.

Stabil, bemessen
Instabil
Stabil, extrapoliert
Instabil " "

p, t -Kurve trat aber die Umwandlung ein, und man erhielt infolgedessen die p, t -Kurve der stabilen Form und nicht der instabilen Form des Calciumnitrats.

Etwas hintangehalten wurde die Umwandlung durch Verwendung etwas kleinerer Mengen (6 g statt 8—10 g) und größere Erhitzungsgeschwindigkeit. Viel stärker hemmend wirkt auf die Umwandlung der Zusatz von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{aq.}$, der vor allem, wie

früher gefunden¹⁾, die Umwandlungsgeschwindigkeit sehr stark herabdrückt, aber auch die Zahl der Umwandlungskerne vermindert. Es geht aus dem ganzen t, x -Diagramm hervor, daß auch die Instabilität, gemessen an der Differenz der thermodynamischen Potentiale des instabilen und des stabilen Zustandes sich infolge des Zusatzes von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2$ 4 aq. stark verringert, um schließlich zu verschwinden.

Diese Differenz nimmt aber bei konstanter Zusammensetzung mit steigendem Druck stark zu, was sich einfach daran zeigt, daß der Abstand der Schmelzkurven zunimmt (Fig. 3) und daß der eutektische Punkt nach links verschoben wird. Infolgedessen nimmt auch die Zahl der Umwandlungskerne in der instabilen Modifikation sehr beträchtlich mit dem Druck zu. Dies konnte auch nach einer anderen Methode²⁾ durch unmittelbaren Augenschein festgestellt werden. Bei höheren Drucken war also ein immer größerer Zusatz des Kadmiums Salzes erforderlich, um die Umwandlung wenigstens in einzelnen glücklichen Fällen zu vermeiden. Daher konnte das Schmelzdiagramm der Mischkristalle in seinem instabilen Teil nur ein bestimmtes Stück über den eutektischen Punkt hinaus verfolgt werden. Da dieser bei höheren Drucken stark nach links verschoben ist, können wir hier den Schmelzpunkt der an Calciumsalz reichenden Mischkristalle nicht mehr scharf ermitteln. Über die Schmelzkurve auf der p, t -Ebene des reinen instabilen Calciumsalzes können wir

Fig. 4.

daher erst recht keine genauen Aussagen machen. Manches deutet darauf hin, daß vielleicht schon unterhalb 3000 kg/cm^2 ein maximaler Schmelzpunkt auftritt. Bestimmt entscheiden ließe sich diese Frage vielleicht durch ein Verfahren, das gestattet, Schmelzpunktbestimmungen unter Druck mit kleinen Mengen auszuführen, etwa das von W. WAHL³⁾ angewandte Verfahren der direkten optischen Beobachtung der Kristalle unter Druck.

Hinzuzufügen ist noch, daß kein Zweifel daran aufkommen konnte, mit welcher Modifikation man es in jedem Fall zu tun hatte.

¹⁾ l. c., S. 11.

²⁾ Gelangt in der zu Anfang erwähnten Untersuchung über die K.G. unter hohem Druck zur Veröffentlichung.

³⁾ Z. physik. Chem. 84 (1913), 179.

Sowohl die Lage des Schmelzpunktes, als auch die sehr verschiedene Druckzunahme beim Schmelzen boten sichere Unterscheidungsmerkmale. Für die Gemische kommt noch die sehr verschiedene Form der p, t -Kurve hinzu, je nachdem, ob das Kadmiumsalz im Mischkristall enthalten ist (Fig. 4, $y z x$) oder nicht (Fig. 4, $t w x$). Im letzteren Fall wird infolge der Schmelzpunktserniedrigung des stabilen Calciumsalzes schon weit unterhalb der Schmelzkurve ein Teil verflüssigt.

Tabelle 1.

Gemessene Koordinaten der Schmelzkurven der reinen Komponenten.

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$, stabil		$\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$	
Druck kg/cm^2	Schmelzpunkt	Druck kg/cm^2	Schmelzpunkt
1 ¹⁾	42,5 ^{0 1)}	1 ¹⁾	59,3 ^{0 1)}
1196	54,8 ⁰	550	63,4 ⁰
1590	57,55 ⁰	1490	69,65 ⁰
(2250) ²⁾	(63,15 ^{0 2)})	2860	78,5 ⁰
3050	68,95 ⁰		

Interpoliert nach den Formeln:

$$t_p = 42,5^0 + 1,032 \cdot 10^{-2} p - 5,4 \cdot 10^{-7} p^2 \quad t_p = 59,3^0 + 7,20 \cdot 10^{-3} p - 1,7 \cdot 10^{-7} p^2$$

1	42,5 ⁰	1	59,3 ⁰
1000	52,5 ⁰	1000	66,3 ⁰
2000	61,0 ⁰	2000	73,0 ⁰
3000	68,6 ⁰	3000	79,4 ⁰

Tabelle 2.

Gemessene Koordinaten des Beginns und des Endes des Schmelzens der Mischkristalle.

46,3 Gew.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$			70,9 Gew.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$		
Druck- kg/cm^2	Anfangs- Schmelzpunkt	End- Schmelzpunkt	Druck kg/cm^2	Anfangs- Schmelzpunkt	End- Schmelzpunkt
1 ²⁾	41,5 ^{0 2)}	47,0 ^{0 2)}	1 ²⁾	40,0 ^{0 2)}	43,2 ^{0 2)}
300	46,0 ⁰	—	840	46,7 ⁰	—
440	—	51,65 ⁰	970	—	49,45 ⁰
900	51,2 ⁰	—	2070	53,8 ⁰	—
1010	—	55,45 ⁰	2290	—	57,4 ⁰
2085	56,95 ⁰	—	2830	58,7 ⁰	—
2210	—	61,75 ⁰	3075	—	62,0 ⁰
3000	60,4 ⁰	—			
3095	—	65,25 ⁰			

Graphisch interpoliert.

1 ²⁾	41,5 ^{0 2)}	47,0 ^{0 2)}		40,0 ^{0 2)}	43,2 ^{0 2)}
1000	51,7 ⁰	55,4 ⁰		47,6 ⁰	49,6 ⁰
2000	56,7 ⁰	60,8 ⁰		53,7 ⁰	55,7 ⁰
3000	60,4 ⁰	65,0 ⁰		59,5 ⁰	61,6 ⁰

¹⁾ Durch thermische Analyse, i. c.

²⁾ Unsicherer Wert.

³⁾ Aus dem Diagramm für $p = 1$ interpoliert.

Tabelle 2 (Fortsetzung).

88,6 Gew.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$			94,7 Gew.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$		
Druck kg/cm ²	Anfangs- Schmelzpunkt	End- Schmelzpunkt	Druck kg/cm ²	Anfangs- Schmelzpunkt	End- Schmelzpunkt
1 ¹⁾	39,6 ^{0 1)}	41,0 ^{0 1)}	1 ¹⁾	39,6 ^{0 1)}	40,2 ^{0 1)}
1150	45,4 ⁰	—	510	—	42,6 ⁰
1240	—	47,2 ⁰	—	—	—
2055	(48,6 ^{0 2)}	49,9 ⁰	—	—	—
Graphisch interpoliert und extrapoliert.					
1 ¹⁾	39,6 ^{0 1)}	41,0 ^{0 1)}	1 ¹⁾	39,6 ^{0 1)}	40,2 ^{0 1)}
1000	44,7 ⁰	46,0 ⁰	1000	—	44,3 ^{0 3)}
2000	48,5 ⁰	49,8 ⁰	—	—	—
3000	—	52,5 ^{0 3)}	—	—	—

Tabelle 3.

Koordinaten der Schmelzkurve des stabilen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ bei Zusatz von $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$

Reines $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ algebraisch interpoliert		88,6 Gew.-% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ gemessen	
Druck	Schmelzpunkt	Schmelzpunkt	Schmelzpunkts- erniedrigung
1	42,5 ^{0 4)}	40,3 ^{0 5)}	2,2 ⁰
2140	62,1 ⁰	59,8 ⁰	2,3 ⁰
3215	70,0 ⁰	67,9 ⁰	2,1 ⁰

Diskussion der Resultate.

Die reinen Stoffe. Die Schmelzkurve des Kadmiumnitrat ist bereits von PUSCHIN⁶⁾ bestimmt worden. Ich stelle seine und die von mir erhaltenen Zahlen zusammen:

Tabelle 4.

Druck kg/cm ²	1	1000	2000	3000
	58,7 ⁰	66,4 ⁰	72,8 ⁰	78,7 ⁰ PUSCHIN
	59,3 ⁰	66,3 ⁰	73,0 ⁰	79,4 ⁰ H.

Beim reinen Calciumnitrat ist bemerkenswert, daß die Schmelzkurve der instabilen Modifikation jedenfalls weniger steil ansteigt, als die Schmelzkurve der stabilen, wie eine Extrapolation aus Fig. 2 sowohl als auch aus Fig. 3 zeigt. Die beiden Kurven schneiden

¹⁾ Durch thermische Analyse bestimmt, l. c.

²⁾ Unsicherer Wert.

³⁾ Extrapolierte Werte.

⁴⁾ Durch thermische Analyse bestimmt, l. c.

⁵⁾ Aus dem Diagramm für $p = 1$ interpoliert.

⁶⁾ Journ. d. Russ. Phys.-Chem. Ges. 37 (1905), 382.

einander also nicht bei höheren Drucken, das Stabilitätsverhältnis bleibt infolgedessen erhalten. Dies war infolge des größeren spezifischen Volums der instabilen Modifikation von vorn herein zu erwarten.^{1) 2)} Die instabile Form ist also nach der Einteilung von G. TAMMANN²⁾ in die Klasse der total instabilen einzureihen.

Das Diagramm der Mischkristalle. Binäre Schmelzdiagramme unter Druck sind meines Wissens bisher nur von ROLOFF³⁾ (ein Eutektikum bis 23 kg/cm²) und HULETT⁴⁾ (mehrere Stoffpaare bis 300 kg/cm²), ferner von N. KULTASCHEFF⁵⁾ veröffentlicht worden, der das Problem systematisch in Angriff genommen hat und auch zuerst das Diagramm einer lückenlosen Mischkristallreihe von 1—3000 kg/cm² untersucht hat, auf das wir später noch zurückkommen.

Wenn man annimmt, daß der Abstand der beiden Schmelzkurven sich mit dem Druck nicht wesentlich ändert: so gilt hier eine der CLAUSIUS-CLAPEYRONschen Gleichung analoge

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta v \cdot T}{R_p},$$

wobei Δv die Schmelzausdehnung, R_p die Schmelzwärme ist. Diese Gleichung würde sich auf den Beginn einmal, für das Ende des Schmelzens das andere Mal anwenden lassen. Für eine Linie, die ungefähr in der Mitte zwischen Anfangs- und Endschmelzkurve läuft und die Gleichheit der ζ -Funktion für beide Phasen bedeutet⁶⁾, gilt diese Gleichung streng, wie leicht gezeigt werden kann.

Wenn die Werte von Δv und R_p infolge großer Ähnlichkeit der Stoffe für beide Stoffe wenig verschieden sind und sich wenig mit der Konzentration ändern, so bewirkt der Druck im wesentlichen einfache Parallelverschiebung des Diagramms zu höheren Temperaturen. Einen solchen Fall bietet nun in der Tat die von KULTASCHEFF⁷⁾ untersuchte lückenlose Mischkristallreihe α -Bromzimaldehyd + α -Chlorzimaldehyd. Indem ich hinsichtlich der Einzelheiten auf die Veröffentlichung von KULTASCHEFF verweise, greife ich einige Zahlen heraus. Für die Mischkristalle ist die Mitte

¹⁾ Nach der Regel von G. TAMMANN. Vgl. M. HASSELBLATT, l. c.

²⁾ *Ann. d. Phys.* 40 (1913), 297.

³⁾ *Z. physik. Chem.* 17 (1895), 340.

⁴⁾ *Z. physik. Chem.* 28 (1899), 629.

⁵⁾ *Ber. d. Naturforscherges. a. d. Universität Jurjew (Dorpat)* 20 (1911), 47.

⁶⁾ M. HASSELBLATT, *Z. phys. Chem.* 83 (1913), 28 ff.

⁷⁾ l. c.

zwischen Anfangs- und Endschmelzpunkt berechnet, ferner sind des Vergleichs wegen die Differenzen angegeben.

Tabelle 5.

Druck	100% Cl-Zimtaldehyd		50% Cl-Zimtaldehyd			100% Br-Zimtaldehyd
	Schmelzpunkt		Anfangs-schmelzpunkt	Mitte	End-schmelzpunkt	Schmelzpunkt
1	32,0°		46,5°	50,1°	53,7°	70,5°
Diff.	37,2°	36,2°	38,3°	40,4°	43,2°	
2589	69,2°		82,7°	88,4°	94,1°	113,7°

Man sieht, daß die Verschiebungen für die Komponenten und das Gemisch sich nicht sehr voneinander unterscheiden.

Der Schmelzpunkt des Bromzimtaldehyds steigt etwas stärker mit dem Druck, als der der Chlorverbindung. Der Anfangsschmelzpunkt des 50%igen Gemisches steigt etwas weniger, als nach der Mischungsregel erwartet werden würde, der Endschmelzpunkt etwas mehr. Das Intervall wird hierdurch verbreitert. Die Mitte zwischen beiden Schmelzpunkten zeigt dagegen einen Anstieg, der zwischen den Schmelzpunktserhöhungen der reinen Komponenten liegt. Da nach BOGOJAWLEWSKY und WINOGRADOW¹⁾ die Schmelzwärmen der reinen Stoffe sehr wenig verschieden sind und die Werte für die Gemische sich nach der Mischungsregel berechnen lassen, trifft auf Grund der abgeleiteten Gleichung dasselbe für die Volumdifferenzen zu.

Anders lagen bei der uns vorliegenden isomorphen Reihe die Verhältnisse. Schon eine Schätzung zeigt, daß die Volumdifferenz für $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ etwa 3mal so groß ist, wie für die instabile Form des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ Damit hängt es wohl zusammen, daß diese Kristallart für $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ stabil, für $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ instabil ist. Den verschiedenen Volumdifferenzen entspricht der steile Anstieg der Schmelzkurve im einen, der flache im anderen Fall (Fig. 2). Wenn wir auch von vornherein wissen, daß diese Verschiedenheit sich mit zunehmendem Gehalt an Calciumsalz stetig ausgleicht, so besteht doch kein Grund anzunehmen, daß dies nach der Mischungsregel erfolgen wird. Es zeigt sich in Wirklichkeit vielmehr (Fig. 2 und 3), daß bis etwa 75% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ das Diagramm sich mit steigendem Druck nahezu parallel zu höheren Temperaturen verschiebt. Erst bei noch höheren Konzentrationen macht sich der Einfluß des Calciumsalzes geltend. Der Anstieg der Schmelzkurve

¹⁾ l. c.

wird hier schnell geringer, je mehr wir uns dem reinen Calciumsalz nähern, oder, was dasselbe ist, das Schmelzdiagramm fällt bei höheren Drucken von etwa 75% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ an steil zum reinen Stoff ab, und zwar mit zunehmendem Druck immer steiler. Dieser steile Abfall verhindert eine Extrapolation auf den Schmelzpunkt des reinen Calciumsalzes, der ja unmittelbar für höhere Drucke nicht ermittelt werden konnte.

Wir können also sagen, daß von etwa 75% $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ an dieses Salz den Gemischen vorwiegend seinen Charakter aufprägt. Bei gewöhnlichem Druck zeigt sich dies auch an der spontanen Kristallisation. Gerade von derselben Konzentration an bilden sich hauptsächlich Kerne der für das Calciumsalz, nicht aber der für das Kadmiumsalz stabilen Modifikation.

Die stabile Modifikation des $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ Betrachten wir jetzt die Kurve des Gleichgewichts des stabilen $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4 \text{ aq.}$ mit der Schmelze. Die Schmelzpunktserniedrigung ist hier vom Druck unabhängig, wie Tabelle 4 zeigt. Wie bereits früher¹⁾ erwähnt, ist die Schmelzpunktserniedrigung bei $p = 1$ genau die nach der RAOULTschen Regel berechnete. Dies stellt eine Bestätigung dessen dar, daß das stabile Calciumsalz keine Mischkristalle mit Kadmiumsalz bildet. Machen wir die Annahme, die erfahrungsgemäß oft zutrifft, daß die Schmelzwärme wenig vom Druck beeinflusst wird, so können wir den Schluß ziehen, daß auch bei höherem Druck keine Mischkristalle der Form des stabilen Calciumsalzes auftreten.

Mit noch größerer Sicherheit konnte dasselbe aus der Form der p, t -Kurven entnommen werden (Typus Fig. 1, $t w x$).

Die Verschiebung des eutektischen Punktes. Der Schmelzpunkt des stabilen Calciumsalzes steigt mit dem Druck weit schneller als der Schmelzpunkt der an Calciumsalz reichen Mischkristalle. Hieraus ergibt sich eine beträchtliche Verschiebung des eutektischen Punktes im Gleichgewichtsdiagramm mit wachsendem Druck.

Tabelle 6.

Lage des eutektischen Punktes

bei	1 kg/cm ²	bei 91% Calciumnitrat und 40,6°		
„ 1000	„	„ 79°/o	„	„ 47,8°
„ 2000	„	„ 74°/o	„	„ 55,0°
„ 3000	„	„ 71°/o	„	„ 61,5°

¹⁾ M. HASSELBLATT, l. c., S. 7.

Daß diese Verschiebung der eutektischen Konzentration gerade anfangs so bedeutend ist und dann abnimmt, liegt an der bereits besprochenen Tatsache, daß der Anstieg des Schmelzpunktes mit dem Druck beim Übergang zu den mehr Kadmiumsalz enthaltenden Gemischen schnell zunimmt. Der eutektische Punkt strebt zunächst schnell der Konzentration 75% zu, von der an der Einfluß des Kadmiumsalzes vorherrscht, um dann nur langsam weiter nach links zu rücken.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juli 1921.