Mitteilungen aus dem Laboratorium für Geophysik der Carnegie
Institution in Washington. 5.

Schmelzpunktsbestimmungen.

Von

WALTER P. WHITE.¹

Mit 4 Figuren im Text.

Einleitung.

Die neueren großen Fortschritte in der Pyrometrie sowie die Entwicklung der elektrischen Öfen haben viele physikalische und physikochemische Bestimmungen bei hohen Temperaturen fast so leicht gemacht und ihnen einen solchen Grad von Sicherheit verliehen, wie man bisher nur bei gewöhnlichen Temperaturen erreichen konnte. Die geeignete spezielle Technik, die sich erst in der letzten Zeit entwickelt hat, ist aber auch jetzt noch nicht allgemein bekannt, und auch die Wichtigkeit des ganz neuen und fruchtbaren Forschungsfeldes bei hohen Temperaturen findet nur allmählich gerechte Würdigung. Es scheint deswegen ratsam zu sein, die im geophysikalischen Laboratorium ausgearbeiteten Verfahren von Zeit zu Zeit zur allgemeinen Information mitzuteilen, abgesehen von ihrer unmittelbaren Anwendung auf unsere eigenen Arbeiten. So sind bereits zwei besondere Veröffentlichungen erfolgt, in denen die Herstellung von Öfen und die Messung der Temperatur bis 1600° beschrieben wird.² Die folgenden beiden Arbeiten beschäftigen sich mit der Anwendung dieser Messungen auf solche Methoden der physikochemischen thermischen Analyse, die jetzt, nachdem sie am besten durch ihre Aufschlüsse über die Konstitution von Metalllegierungen bekannt geworden sind, mit

¹ Aus dem Amer. Journ. Science **28** (1909), 453 ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL-Berlin.

² DAY und ALLEN, *Phys. Rev.* **19** (1904), 177. — W. P. WHITE *Phys. Rev.* **25** (1907), 334. Andere Mitteilungen aus diesem Laboratorium, die gelegentlich die Methodik behandeln, werden in dieser Beziehung durch die vorliegende Arbeit zusammengefaßt und ergänzt, allerdings nur soweit Schmelzpunktsbestimmungen bis 1600° C in Frage kommen.

gleichem Erfolge auf Mineralien und ähnliche Verbindungen angewandt werden. Die erste Arbeit behandelt die Schmelzpunkterscheinungen im allgemeinen, und die darin enthaltenen Schlüsse sind nicht auf das Gebiet hoher Temperaturen beschränkt; die zweite beschreibt die Ofentechnik, die erforderlich ist, um bis 1600° C die in der ersten dargelegten Bedingungen herzustellen.

Fig. 1. Schmelzkurven; A ideal; B u. C Kurven für Silber u. Anorthit nach DAY u. ALLEN, „Isomorphismus u. thermische Eigenschaften der Feldspate.“

denen das Intervall RS bis 60° betragen kann.

Wenn die Schmelzpunktskurve schräg verläuft, so liegt in größerem Umfang die Möglichkeit für zufällige und systematische Fehler vor. Bei unseren eigenen Arbeiten waren diese, wenn man die hohen Temperaturen in Betracht zieht, nicht ernsthaft, und lange Zeit waren sie viel weniger unsicher als die extrapolierte Temperaturskala selbst. Die größte Abweichung bei einer Anzahl Bestimmungen desselben Punktes hat nur selten 3° erreicht.¹

Aber andere Beobachter haben viel größere und bisweilen verwirrende Unregelmäßigkeiten gefunden und daher den Wert der thermischen (FRANKENHEIM-)Methode zur Schmelzpunktsbestimmung

¹ Der Klarheit wegen mag sogleich betont werden, daß die Fehler, die durch diese Untersuchung vermindert werden sollen, etwa 5° oder weniger betragen, wie sie bei den regelmäßigen Arbeiten in unserem Laboratorium über Silikatschmelzen vorkommen. Mit den systematischen Differenzen von 00° oder 200°, die bisweilen in der Literatur auftreten, hat diese Arbeit nichts zu tun.

Der hervorragende Wert von schmelzendem Eis als Bezugstemperatur hat die große Konstanz des idealen Schmelzpunktes und seine Unabhängigkeit von der äußeren Temperatur bekannt gemacht. Die größere Mehrzahl der tatsächlich ausgeführten Schmelzpunktsbestimmungen zeigt aber nicht diese ideale Konstanz, und weist eher ein Schmelzintervall als einen Punkt auf. Wenn die Temperatur-Zeitkurve A (Fig. 1) ein ideales Schmelzen bei gleichförmiger Wärmezufuhr darstellt, wobei MN das Intervall konstanter Temperatur bedeutet, so ähneln die bei Substanzen von hohem Schmelzpunkt erhaltenen Resultate mehr den geneigten Kurven B und C , bei

in Frage gezogen. Überdies waren die Ursachen des geneigten Verlaufs dieser Schmelzpunktskurven an und für sich von Interesse; und schließlich fand sich bei der Untersuchung einiger Pyroxene ein Problem, das viel genauere vergleichende Messungen erforderte, als wir erhalten hatten. Es wurde demnach eine allgemeine Untersuchung über die thermische Methode zur Bestimmung von Schmelzpunkten ausgeführt mit dem doppelten Zweck, nähere Kenntnis zu erhalten von den Eigenschaften der Materie in der Nähe der Schmelztemperatur, und unsere eigene Technik zu verbessern. Das Resultat war, daß die Übereinstimmung bei unseren Messungen an Silikaten um ungefähr das Fünffache vergrößert wurde,¹ wobei die Versuchstechnik auch gleichzeitig erleichtert wurde. Auch ein Einblick in die obwaltenden Beziehungen liefs sich erzielen, wodurch verschiedene, bisher sehr verwirrende Fragen aufgeklärt wurden, und man fand einen Weg, die Genauigkeit noch weiter zu steigern, wenn dies notwendig erscheinen sollte.

Eine Anzahl von organischen und anorganischen Stoffen, deren Schmelzpunkte zwischen 0° und 1400° liegen, wurden unter verschiedenen Bedingungen untersucht. Die meisten dieser Versuche dienten zur Prüfung von Hypothesen; sie brauchen deswegen nicht im einzelnen beschrieben zu werden. Die Schlüsse, zu denen sie führten, werden vielleicht gleichfalls gewinnen, wenn man sie in anderer Reihenfolge darstellt, als sie sich aus den Untersuchungen ergaben.

Um die Gedanken zu fixieren, ist es vielleicht von Vorteil, zuerst den allgemeinen Plan der experimentellen Anordnung bei unserer regelmässigen Arbeit mitzuteilen, auf die sich diese vorliegende Untersuchung direkt bezieht. Die Substanz, deren Schmelzpunkt bestimmt werden soll, befindet sich in dem Tiegel (Fig. 2). In der Mitte der Beschickung befindet sich das Thermometer, das in unserem Fall stets ein Thermoelement irgendwelcher Art ist. Dieses wird bisweilen ohne Umhüllung benutzt, bisweilen aber von einem Porzellan- oder Platinmantel umgeben, wie hier dargestellt ist. Der Tiegel wird in einem elektrischen Widerstandsofen erhitzt, für den eine Akkumulatorenbatterie einen sehr regelmässigen Strom liefert. Ein Kontrollelement *C* zeigt die Ofentemperaturen an und gestattet, wenn erforderlich, dessen Regulierung.

¹ Diese Verbesserung ist bereits dargelegt worden in einer Arbeit über Diopsid und seine Beziehungen zu Calcium- und Magnesiummetasilikat, *Amer. Journ. Sci.* 27 (1909). 4. Deutsche Übersetzung für die Z. anorg. Chem. in Vorbereitung.

Es ist den Forschern auf diesem Gebiet eine bekannte Tatsache, daß Erstarrungspunkte oftmals schärfer sind und viel besser übereinstimmen als Schmelzpunkte. Die Ursachen dieses Unterschieds spielen in dieser Arbeit eine bedeutende Rolle. Die Folge dieser Erscheinung ist, daß Erstarrungspunktbestimmungen im allgemeinen vorgezogen werden; und der größte Teil

Fig. 2. Schnitt durch den gewöhnlichen Schmelzpunktsapparat. (Halbe GröÙe.)
C, Kontrollelement.

der Literatur über diesen Gegenstand bezieht sich auf Beobachtungen mit fallender Ofentemperatur. Erstarrungspunkte jedoch sind unsicher oder nutzlos bei Substanzen mit ausgesprochener Unterkühlung oder träger Kristallisation. Da dies aber bei Silikaten der gewöhnliche Fall ist, so benutzen wir trotz der größeren experimentellen Schwierigkeiten bei unseren Arbeiten über Silikate nur den gewöhnlichen Schmelzpunkt. Und mit diesem haben wir hauptsächlich in der vorliegenden Mitteilung zu tun. Die besonderen Nachteile der Schmelzkurve könnten ohne Zweifel durch

Rühren in weitem Maße überwunden werden; aber ein wirksames Rühren ist in vielen Fällen schwierig, und in den übrigen Fällen unmöglich, so daß es niemals versucht worden ist.

Die wesentlichen Ursachen geneigter Schmelzkurven scheinen die folgenden zu sein:

- A. Primäre, d. h. durch die Substanz selbst bedingte Ursachen.
 - I. Zeitverzögerung beim Schmelzen (bei sehr zähen Substanzen).
 - II. Gegenwart von Verunreinigungen.
- B. Sekundäre Ursachen, die dadurch bedingt sind, daß der Apparat nicht genau das Verhalten der Stoffe wiedergibt.
 - III. Inkonstante Wärmezuführung.
 - IV. Der, normale Temperaturgradient zwischen der Außenseite und dem Innern der schmelzenden Beschickung.
 - V. Zufällige Unregelmäßigkeiten der Temperaturverteilung.
 - VI. Wärmezufuß durch das Thermoelement.

VII. Elektrisches Leitvermögen der Schmelze, wenn das Thermo-
element ungeschützt verwendet wird.

VIII. Inhomogenität des Thermoelementes.

IX. Ungleichförmiges Kristallisieren (Saigern) der Beschickung.

X. Strahlung durch die schmelzende Substanz.

I. Zähigkeit. DAY und ALLEN¹ entdeckten, daß Albit und Orthoklas eine Art Hysteresis beim Schmelzen zeigen, und diese Erscheinung hat sich seitdem auch beim Quarz gefunden. Sie steht in Verbindung mit der großen Zähigkeit der geschmolzenen Substanzen in der Nähe ihres Schmelzpunktes. Die Zustandsänderung tritt allmählich ein, selbst bei Temperaturen, die viele Grade (100° oder mehr) oberhalb des Punktes liegen, bei dem sie in hinreichend langer Zeit gleichfalls bereits stattfände. Theoretisch müßte diese Erscheinung wahrscheinlich als charakteristisch bei allen Substanzen beobachtet werden, obwohl sie natürlich zu klein ist, um sich bei den meisten bemerklich zu machen. Daß sie ganz allgemein bei den Silikaten sehr merkbar würde, schien dagegen nicht unwahrscheinlich zu sein, aber dies ist nicht der Fall. Obwohl beträchtliche Teile einer Albit- oder Orthoklasbeschickung ungeschmolzen bleiben können, wenn sie auch mehrere Stunden einer Temperatur ausgesetzt werden, die 150° oder mehr über dem Punkte liegt, wo das Schmelzen beginnt, fand sich doch z. B. Diopsid, als man ihn dreimal mit einer von 4—13° pro Minute wechselnden Geschwindigkeit erhitze, Resultate zeigte, die auf 0.1° übereinstimmten. (Das Unterscheidungsmerkmal für diese Erscheinung ist natürlich die Veränderlichkeit der Schmelztemperatur mit der Erhitzungsgeschwindigkeit). Hysteresis beim Schmelzen ist demnach nur eine gelegentliche Ursache der Neigung der Schmelzkurven.²

II. Verunreinigungen. Der Einfluß von Verunreinigungen auf die Verminderung der Schärfe des Schmelzpunktes ist ziemlich bekannt, besonders bei den organischen Chemikern. Die Art des Einflusses auf die Temperatur-Zeitkurve scheint aber nur wenig studiert zu sein und seine Wichtigkeit und Größe sind oftmals unterschätzt worden. Er ist in der Tat eine direkte Folge der Schmelzpunktserniedrigung durch die Verunreinigung, und aus dem Gesetz dieser Erniedrigung kann ein Ausdruck dafür abgeleitet

¹ Isomorphismus und thermische Eigenschaften der Feldspate. Publ. Carnegie Inst. Washington Nr. 31, p. 50—54; *Amer. Journ. Sci.* [4] 19 (1905), 119.

² Ist die Hysteresis tatsächlich beträchtlich, so muß natürlich die Methode zur Bestimmung des Schmelzpunktes wesentlich geändert werden. Siehe die nächste Mitteilung, S. 343.

werden. Dieser nimmt eine sehr einfache Form an für den sehr gewöhnlichen und wichtigen Fall, daß die Erniedrigung des Schmelzpunktes der Menge der Verunreinigung proportional ist. Eine Besprechung dieses Falles wird den gewöhnlichen Charakter dieses wichtigen Effektes klar legen.

Um eine Schmelzpunktskurve zu definieren, sind zwei Größen notwendig und im allgemeinen auch hinreichend: die Temperaturerhöhung ($d\theta$) und die Wärmemenge (dQ) die erforderlich ist, um sie hervorzubringen. In der Tat ist die wahre Schmelzkurve nur der graphische Ausdruck der Beziehung dieser beiden Größen, d. h. des Quotienten $\frac{dQ}{d\theta}$. Wenn man die Temperaturerhöhung gegen die Zeit aufzeichnet, so dient die Zeit in Wirklichkeit nur als angenähertes Maß der zugeführten Wärme. $\frac{dQ}{d\theta}$ ist aber nach Definition die spezifische Wärme.¹ Demnach kann man in der Regel einen schmelzenden Körper vollständig thermisch beschreiben, indem man ihn als einen Körper von außerordentlich wechselnder spezifischer Wärme behandelt und dies ist oft der einfachste und leichteste Weg der Darstellung.

Der Einfluss einer Verunreinigung auf die Schmelzkurve ist demnach ihr Einfluss auf den Quotienten $\frac{dQ}{d\theta}$, den man in der folgenden Weise für den Fall findet, daß die Schmelzpunktserniedrigung der Menge der vorhandenen Verunreinigung proportional ist.

Wir wollen den Schmelzpunkt der vollkommen reinen Substanz als Temperatur 0 annehmen (die Temperaturen während des Schmelzens sind dann negativ und nehmen numerisch ab, wenn die Substanz wärmer wird); θ_0 sei die Erniedrigung des Schmelzpunktes in dem gegebenen Fall. Dann ist θ_0 die Temperatur, bei der die vorhandene Verunreinigung gerade die hinreichende Konzentration hat, um die ganze Masse des Lösungsmittels in den flüssigen Zustand zu bringen. Man lasse sodann die Hälfte des Lösungsmittels durch Erniedrigung der Temperatur auskristallisieren. Die Konzentration der Verunreinigung ist jetzt doppelt so groß wie vorher und die Erniedrigung der Temperatur nach der Annahme

¹ $\frac{dQ}{d\theta}$ kann natürlich auch so gemessen werden, daß es der Wärmekapazität gleich ist. Da beide Größen für dieselbe Beschickung einander proportional sind, so ist die Unterscheidung hier nicht von Wichtigkeit.

gleichfalls doppelt, also gleich $2 \theta_o$; in ähnlicher Weise wird ein Drittel des Lösungsmittels flüssig bleiben bei $3 \theta_o$. Wenn nun A der Bruchteil des in flüssiger Form vorhandenen Lösungsmittels ist, so wird $A \propto \frac{1}{\theta}$; dies kann man schreiben $A = \frac{K}{\theta}$, wo K eine zu bestimmende Konstante ist.

Nun ist die Geschwindigkeit der Wärmeabsorption beim Schmelzen, d. h. der Teil von $\frac{dQ}{d\theta}$, der für das Schmelzen erforderlich ist, proportional der durch die Einheit der Temperatursteigerung geschmolzenen Menge, d. h. proportional $\frac{dA}{d\theta}$ oder gleich $m \frac{dA}{d\theta}$, wo m nur ein Proportionalitätsfaktor ist. Aber $\frac{dA}{d\theta} = -\frac{K}{\theta^2}$, und da das Integral von $m \frac{dA}{d\theta}$ d. h. das Integral von $m \frac{K}{\theta^2}$ von θ_o bis ∞ der Schmelzwärme L gleich sein muß, so ist $m K$ gleich $L \theta_o$. Wenn demnach S für die wahre spezifische Wärme bei irgend einer Temperatur gesetzt wird, so ist die totale virtuelle oder scheinbare spezifische Wärme $\sum$ für Temperaturen unterhalb und nicht zu weit von θ_o .

$$\sum = S + \frac{L \theta_o}{\theta^2} \quad (1)$$

Durch den größten Teil des Intervalles, wo die Gleichung benutzt werden kann, ist S verhältnismäßig so klein, daß es für gewöhnlich vernachlässigt werden kann, und die Funktion kann einfach geschrieben werden.

$$\sum = \frac{L \theta_o}{\theta^2} \quad (2)$$

Die Form der sich ergebenden Schmelzkurve kann nunmehr erhalten werden, indem man $\frac{dQ}{d\theta}$ für $\sum$ setzt, und von θ_o bis θ integriert, wobei man erhält

$$[Q]_{\theta_o}^{\theta} = \left(S + \frac{L}{\theta} \right) (\theta - \theta_o), \quad (3)$$

woraus Q in Ausdrücken von θ berechnet werden kann. Wenn (2) anstatt (1) benutzt wird, erhält man $Q = L - \frac{L \theta_o}{\theta}$ woraus dann

$$\theta = \frac{L \theta_o}{L - Q} \text{ wird.} \quad (4)$$

Hieraus kann Θ durch Q dargestellt werden. Hier wird Θ noch gemessen nach unten vom wahren Schmelzpunkt und Q ist in der Tat die abgegebene Wärmemenge, wenn der Körper erstarzt. Aber natürlich gibt dieser Ausdruck die Form der Kurve so gut wie irgend ein anderer, und dabei ist er einfacher als ein Ausdruck mit positiven Temperaturen und Wärmemengen sein würde.

Eine derartige Kurve ist die Kurve von Fig. 3.

Fig. 3. Typische Schmelzkurve. Die Punkte sind einer an Na_2SO_4 mit $\frac{1}{3}\%$ NaCl aufgenommenen Kurve entnommen. $X-O$ Erniedrigung des Schmelzpunktes unter den der reinen Substanz. Die Kurve wurde berechnet nach Formel 3 für die Depression $X-O$. Daten finden sich S. 344.

Die kleinen Kreise zeigen eine in der Nähe von 900° tatsächlich erhaltene Kurve in einem Falle, wo alle anderen Ursachen von Abweichungen praktisch ausgeschlossen waren.

Die Kenntnis der Rolle, die Verunreinigungen spielen, verändert gänzlich die gewöhnliche Auffassung der Schmelzpunkterscheinungen. Der Beobachter hat nicht mit einer konstanten Temperatur zu tun, sondern mit einer von Anfang bis zum Ende veränderlichen.¹ Der Verlauf der Erscheinungen ist durchaus nicht unabhängig von der Ofentemperatur, sondern folgt ihr sehr

¹ Die Tatsache, daß es sich in Wirklichkeit um ein Schmelzintervall und nicht um einen Schmelzpunkt handelt, ist von einigen Beobachtern erkannt worden, die regelmäßig das obere und untere Ende des Intervalles bestimmen. Es ist nach der obigen Auseinandersetzung jedoch klar, daß die Bezeichnung einer unteren Grenze ganz willkürlich ist.

nahe und verzeichnet alle ihre Schwankungen. Einige Folgerungen aus dieser Anschauung bedürfen noch einer näheren Besprechung.

1. Die Genauigkeit der thermischen Methode. Die Neigungen der thermischen Kurven sind von mehreren Beobachtern als Beweis für die Ungenauigkeit und Unzuverlässigkeit der thermischen Methode angeführt worden. Das trifft nicht zu, denn sie sind eher gute Anzeigen für eine getreue Anpassung an die Erscheinungen. Wenn ein Verfahren angegeben werden könnte, das bei gewöhnlichen Substanzen vollkommen scharfe Punkte lieferte, so würde gerade dadurch der Beweis erbracht sein, daß es die Tatsachen entstellt und demnach unzuverlässig ist. Und während zum Beispiel das Verfahren zur Bestimmung von Schmelztemperaturen durch Beobachtung der Änderungen des Aussehens der Substanz das allmähliche Fortschreiten des Schmelzens zeigt, sind seine Resultate viel weiter vom Quantitativen entfernt. Es besteht kein bestimmter Zusammenhang zwischen der geschmolzenen Materialmenge und der äußeren Erscheinung der Beschickung. Die thermische Methode allein gibt bei hohen Temperaturen die Möglichkeit, genau den Schmelzprozeß vom Anfang bis zum Ende darzustellen.

2. Änderung der Neigung mit der Temperatur. Entsprechend der bekannten Formel $\Delta = \frac{0.02 \theta^2}{L}$ ist die Schmelz-

punkterniedrigung Δ proportional dem Quadrat der absoluten Temperatur und demnach (siehe z. B. Gleichung 3) muß die Neigung der Schmelzkurve sich in derselben Weise ändern. Daher stammen die großen Wirkungen durch Verunreinigungen bei hoher Temperatur, die bei niedriger Temperatur ganz zu vernachlässigen wäre. Dies kennzeichnet ungefähr der folgende Fall: 0.1 % einer Verunreinigung vom Molekulargewicht 80, etwa CaF_2 , welches auf die doppelte Anzahl von Molekeln dissoziiert ist, würde nach der Formel den normalen Schmelzpunkt von Diopsid (1391°) um 1.3° erniedrigen und würde eine scheinbare Verdoppelung der spezifischen Wärme 20° darunter verursachen, während, wenn Gleichung (1) genau gültig wäre, der Beginn des Schmelzens noch leicht 50° tiefer bemerkbar sein müßte. Eine ähnliche Verunreinigung würde den Schmelzpunkt des Eises nur um 0.05° erniedrigen, und die Verdoppelung der scheinbaren spezifischen Wärme würde bereits 3° unter der Schmelztemperatur eintreten.

Diese Tatsachen beziehen sich direkt auf die Frage nach dem Wert von Schmelzpunktsbestimmungen bei natürlichen Mineralien.

Die Verunreinigungen natürlicher Mineralien belaufen sich nur in wenigen Fällen auf einige Teile in 1000; gewöhnlich sind sie nach Prozenten zu rechnen. Aber ein Prozent Verunreinigung kann den Schmelzpunkt um $3-10^{\circ}$ erniedrigen, und das deutlich zu beobachtende Schmelzintervall über einige hundert Grade ausdehnen, und Silikate mit 3% Verunreinigung zeigen in ganz entschiedener Weise das charakteristische Verhalten von Systemen aus 2 Komponenten.

3. Experimentelle Bestimmung der der Beschickung zugeführten Wärmemenge. Eine quantitative Kenntnis der zugeführten Wärme ist offenbar wesentlich für eine genaue Schmelzkurve. Die Benutzung der Zeit als Maß der Wärme, was die Basis fast aller gewöhnlichen Schmelzpunktmethoden bildet, ist als eine rohe Annäherung¹ erkannt worden und würde in all den hier behandelten Fällen nicht genügt haben. Deswegen wurde ein genaueres Verfahren benutzt. Es beruht auf Anwendung des Kontrollelementes *C* (Fig. 2), das eine Bestimmung des Temperaturunterschiedes von Ofen und Beschickung gestattet, wovon — und nicht von der Temperatur eines dieser Teile allein — der Wärmefluss direkt abhängt. Dies Verfahren wird genauer in der folgenden Abhandlung S. 345 besprochen.

4. Einzelne Schmelzpunkte. Bei den meisten Bestimmungen an schmelzenden Stoffen ist die Schmelztemperatur der einzige Gegenstand der Untersuchung. Diese Temperatur θ_0 der Formel ist das obere Ende des Schmelzintervalles, der Punkt *X* der Fig. 3 und 4. Die andere Charakteristik der Kurve, die Werte der spezifischen Wärme usw. sind dann meistens Fragen von geringerem Interesse. Nichtsdestoweniger sind auch in solchen Fällen die durch Verunreinigungen hervorgerufenen Komplikationen ebenso wichtig und störend wie in irgend einem anderen Falle. Denn in einem unreinen Stoff ist die gesuchte Schmelztemperatur nur ein Wert einer kontinuierlich veränderlichen Größe. Bevor sie gemessen werden kann, muß sie zuerst auf der geeigneten Kurve festgelegt werden. Da sie aber tatsächlich an der Spitze des Schmelzintervalles liegt, und demnach beim Ende des Schmelzens, so fällt sie auf eine Stelle, wo die Temperaturänderungen sehr unregelmäßig, verworren und unsicher zu deuten sind. Die hieraus

¹ G. K. BURGESS, Methoden zur Bestimmung von Abkühlungskurven, *Bull. Bur. Standards* V, (1908), p. 223. — W. ROSENHAIN, Beobachtungen an Abkühlungskurven, *Proc. Phys. Soc. London* 21 (1908), 183.

entstehenden Schwierigkeiten nehmen den Rest dieser Arbeit ein. Inzwischen zeigt ein Blick auf Fig. 1 die Schwierigkeit, die bei der Feststellung einzelner Schmelzpunkte auftreten kann.

III. Veränderliche Geschwindigkeit der Wärmezufuhr. Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes einer ideal reinen Substanz allein ist die Art der Wärmezuführung ohne Bedeutung, solange sie nicht 0 oder unendlich groß wird. Für die genaue Bestimmung der Schmelzkurve eines unreinen Stoffes muß die Wärmezufuhr, wie gezeigt wurde, gut bekannt sein. Für die Bestimmung lediglich des Schmelzpunktes einer ziemlich unreinen Substanz erhält man dazwischen liegende Bedingungen; die Wärmezufuhr braucht dann nicht bekannt und auch nicht konstant zu sein, solange nur ihre Änderungen regelmäßig sind, d. h. der „Knick“ wird sich auf fast jeder glatten Kurve zeigen. Die Bestimmung eines Schmelzpunktes mit einer veränderlichen Wärmezuführung gibt jedoch oft Veranlassung zu einer sekundären Erscheinung, die so auffällig ist und so leicht zu Irrtümern führen kann, daß sie hier Erwähnung verdient. Dies tritt auf, wenn die Geschwindigkeit des Heizens, wie gewöhnlich, beinahe konstant gehalten wird. Sobald die Beschickung zu schmelzen beginnt, wird seine Temperatursteigerung unterbrochen, so daß die andauernde Temperaturerhöhung des Ofens den Unterschied zwischen beiden erhöht; demnach bedingt die konstante Geschwindigkeit des Ofens notwendigerweise eine sehr veränderliche Geschwindigkeit der Wärmezuführung zur Beschickung. Das Ergebnis ist, daß der letzte Teil des Schmelzprozesses beschleunigt wird, wobei natürlich die Neigung zunimmt. Das Gleiche zeigt sich natürlich bei dem Ende einer Erstarrungskurve. Aber das Ende einer Schmelzkurve ist oben und das einer Erstarrungskurve unten. Hierdurch verlieren die beiden Arten Kurven alle Ähnlichkeit miteinander, indem die Schmelzkurve in ihrem oberen Teile mehr, die Erstarrungskurve weniger geneigt erscheint, als sie in Wirklichkeit sind. Der Beobachter, der konstante Verhältnisse aufrechtzuerhalten sucht, indem er sich dem Schmelz- oder Erstarrungspunkt mit derselben Geschwindigkeit nähert, und dann diese Geschwindigkeit im Ofen konstant erhält, kann leicht durch den kritischen Teil seiner Schmelzkurve fünf- oder zehnmal so schnell hindurchkommen als der Wirklichkeit entspricht. Wenn dagegen die anfängliche Geschwindigkeit durch Versuche so geregelt wird, daß sie zufriedenstellende Resultate beim Ende des Schmelzens gibt, so wird der einzige Nachteil der Zeitverlust bei der Aufnahme

des ersten Teiles in einem langsamen Tempo sein, und dies ist bisweilen weniger nachteilig als der Ausweg, besondere Beobachtungen über die Ofentemperatur anzustellen und so durch Regulierung der Ofentemperatur den äusseren Temperaturgradienten konstant zu halten.

Wärmeverteilung in der Beschickung.

Die nächsten drei Ursachen der Neigung der Kurven umfassen das wichtigste praktische Problem bei Schmelzpunktsbestimmungen. Sie hängen von den Temperaturunterschieden in der Beschickung ab und könnten vermieden werden, wenn sorgfältiges und wirksames Rühren möglich wäre. Sie sind weniger schädlich bei der Bestimmung von Erstarrungs- als von Schmelzpunkten und wiederum weniger gefährlich bei Metallen, deren große thermische Leitfähigkeit z. T. das Fehlen der Rührung ersetzt. Diesen Ursachen ist es zuzuschreiben, daß unter sonst gleichen Verhältnissen der Schmelzpunkt eines Salzes gewöhnlich nicht mit derselben Genauigkeit bestimmt werden kann, wie der eines reinen Metalles oder wie der Erstarrungspunkt dieses Salzes. Die Fehler können jedoch sehr durch geeignete experimentelle Maßnahmen vermindert werden.

IV. Der regelmässige und normale Temperaturgradient in der Beschickung. Der Fehler und die Unsicherheit, die aus dem Fehlen des Rührens sich ergeben, sind oft erheblich überschätzt worden. Die Beschickung als Ganzes mag große Temperaturunterschiede aufweisen, aber das Thermoelement verzeichnet sie nicht alle auf einmal. Es gibt nur die Temperatur des unmittelbar benachbarten Teiles an, und wenn dieser schmilzt, so zeigt es einen Knick in der Temperaturkurve. Gegen dieses kleine System von Element und umgebenden Material wirken die äusseren Teile der Beschickung in manchen Beziehungen wie eine gleiche Menge Fremdstoff, und noch dazu wie Fremdstoff, welcher besonders wegen seiner eigenen Wärmeabsorption störend ist. Ihr Einfluß kann mit einem für die hier beabsichtigten Zwecke hinreichendem Grade von Genauigkeit untersucht werden durch die schon angewandte Methode, die schmelzende Substanz so zu behandeln als wenn sie von veränderlicher spezifischer Wärme wäre.

1. Ausdruck für die Temperaturverteilung in einer gewöhnlichen Beschickung. Wenn eine erhitzte Beschickung auf ihren Schmelzpunkt gebracht wird, so ist die Wärmezufuhr gewöhnlich konstant und dann wird die Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung $d\theta/dt$ bald in allen Punkten gleich. Die sich er-

gebende Temperaturverteilung in jedem Augenblick kann dann mit hinreichend großer Annäherung in der folgenden Weise bestimmt werden: Nehmen wir zunächst an, daß der Körper eine Kugel mit dem Radius R vorstelle, und daß der Wärmefluß gänzlich in der Richtung der Radien verlaufe, und betrachten wir eine Kugeloberfläche A in der Entfernung r vom Mittelpunkt der Kugel.

Ihre Fläche ist dann $4\pi r^2$; das eingeschlossene Volumen $\frac{4\pi r^3}{3}$.

Der Wärmefluß durch die Fläche kann dann auf zwei verschiedene Arten ausgedrückt werden: 1. direkt als Produkt von Fläche,

Leitvermögen und Temperaturgefälle, d. h. gleich $4\pi r^2 K \frac{d\theta}{dt}$;

2. als Wärme, die von dem eingeschlossenen Volumen absorbiert wird, oder als Produkt von Volumen, spezifischer Wärme des Volumens und Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung, also gleich

$$\frac{4\pi r^3}{3} S \frac{d\theta}{dt}.$$

Setzt man diese beiden Ausdrücke gleich und integriert, indem man daran denkt, daß $\frac{d\theta}{dt}$ hier konstant ist, so erhält man

$$[\Delta\theta]_r^R = \frac{S}{6K} \frac{d\theta}{dt} (R^2 - r^2). \quad (5)$$

Wenn die Beschickung ein unendlich langer Zylinder ist, so haben wir denselben Ausdruck, nur steht dann im Nenner auf der rechten Seite an Stelle von 6 die Zahl 4. Im allgemeinen können wir demnach sagen, daß das Temperaturgefälle in einer gleichförmigen, festen, stetig erhitzten Beschickung sich einer Parabel nähert, und daß die Temperaturdifferenz zwischen der Mitte und der Außenseite für Körper von gleicher Gestalt proportional ist der ersten Potenz der Erhitzungsgeschwindigkeit und dem Quadrat der Durchmesser.

Wenn wir setzen $\delta\theta = \Delta\theta$, dann ist δt die Zeit, die für einen gegebenen Temperaturwert erforderlich ist, um von R nach r zu gelangen, d. h. es ist die Zeitverzögerung von r hinter R . Diese ist gleich:

$$\frac{S}{6K} (R^2 - r^2). \quad (6)$$

Sie ist unabhängig von der Geschwindigkeit der Temperaturerhöhung und ist demnach wichtig als eine Eigenschaft der Beschickung allein.

2. Einfluß des Schmelzens auf die Temperaturverteilung. Bei einer wirklichen Schmelzpunktsbestimmung trifft eine fundamentale Hypothese, die bisher angenommen worden ist, nicht mehr zu. Die Temperaturerhöhung der Beschickung ist nach dem Beginn des Schmelzens nicht mehr regelmäÙig, was aber bei einer kleineren Beschickung nichts ausmacht da die Zeit zur Erreichung einer Gleichgewichtstemperaturverteilung relativ gering ist, und die Abweichung von dieser Verteilung in erster Annäherung vernachlässigt werden kann. Mathematisch wird dann das Problem einfach darauf zurückgeführt, daß man den Einfluß einer Änderung der spezifischen Wärme feststellt, wenn die Geschwindigkeit der Wärmezuführung $\frac{dQ}{dt}$ konstant bleibt. Dies kann leicht in der folgenden Weise geschehen: Da $dQ = S d\theta$, so ist

$$\frac{d\theta}{dt} = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{1}{S}. \quad (7)$$

Wenn demnach die spezifische Wärme S um das n -fache zunimmt und nS wird, so nimmt die Geschwindigkeit $\frac{d\theta}{dt}$ offenbar um das n -fache ab. Die Zeitverzögerung (Gleich. 6) wächst um das n -fache. Die Temperaturverteilung kann durch Substitution von (7) in (5) gefunden werden. Das Resultat ist

$$\Delta\theta_{\left[\frac{dQ}{dt} \text{ konst.}\right]} = \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{1}{6K} (R^2 - r^2). \quad (8)$$

In diesem Ausdruck tritt die spezifische Wärme überhaupt nicht auf. Die Gleichgewichtstemperaturverteilung wird demnach durch eine Änderung der spezifischen Wärme nicht beeinflusst. Von diesen Ergebnissen einer Änderung der spezifischen Wärme ist die Zunahme der Zeitverzögerung von unmittelbarstem Interesse. Tritt sie bei konstanter Wärmezufuhr zu der ganzen Beschickung ein, so wird dadurch eine Verzögerung in der Zufuhr zum Mittelpunkt bedingt, und zwar ist diese dem Quadrat des Radius proportional. Die Formel drückt so in roher Weise quantitativ die auch sonst offenbare Tatsache aus, daß bei Beginn des Schmelzens die inneren Schichten abfallen, da die äußeren Schichten eine Zeitlang große Mengen von Wärme absorbieren, so daß sehr wenig in das Innere eindringen kann. Drückt man dies durch die Temperatur aus, so wird

die Verzögerung das $(n-1)$ -fache der ursprünglichen Temperaturverzögerung betragen.

Dieses Ergebnis jedoch gilt, wie bereits gezeigt ist, streng nur für eine sehr kleine Beschickung, da es vollkommene Homogenität voraussetzt, die durch das Schmelzen selbst zerstört wird. In Wirklichkeit werden die äußeren Schichten, während der Körper schmilzt, eine höhere Temperatur und demnach eine größere spezifische Wärme haben als die inneren. Wie leicht gezeigt werden kann, wird hierdurch der Temperaturunterschied zwischen Mittelpunkt und Oberfläche vermindert und demnach auch die Zeitverzögerung, während eine Zunahme des Leitvermögens beim Schmelzen offenbar in derselben Richtung wirkt. Die Verzögerung im Mittelpunkt wird so in Wirklichkeit weniger schnell wachsen als das Quadrat des Radius und für einen sehr großen Tiegel wird die angegebene Formel auch nicht näherungsweise zutreffen.

Sobald die äußere Schicht der Beschickung völlig geschmolzen ist, ändert sich der ganze Verlauf der Erscheinungen. Die virtuelle spezifische Wärme der Substanz während des Schmelzens ist gewöhnlich 50—100 mal so groß als vorher oder nachher. Demnach hängt die Wärmekapazität des Ganzen eine Zeitlang fast vollständig von dem noch ungeschmolzenen Kern ab. In dem Maße wie dieser sich vermindert, nimmt die relative Wärmezufuhr zu ihm zu, wodurch die Neigung des kritischen Endteiles der Kurve vermehrt wird. Auch ist die resultierende Abbiegung nicht, wie die oben (S. 315) beschriebene, von ungleichmäßiger Wärmezufuhr herrührende, nur eine allgemeine Vergrößerung der Steilheit des Endes. Sie ist vielmehr ein schnell beschleunigtes Wachsen, wodurch die Form der Kurve in dieser Gegend geändert wird. In großen Tiegeln verbirgt sie oft vollständig den Knick am Ende des Schmelzens, wofür dann ein vorzeitiger Knick $1-2^\circ$ tiefer eintritt, der zurückzuführen ist auf das starke Wachsen der Wärmezufuhr bevor die geschmolzene Schicht das Thermoelement überhaupt erreicht hat.

In Kürze hat demnach die unvermeidliche Wärmeverteilung in einer nicht gerührten Schmelze den folgenden Einfluss auf den Mittelpunkt, wo das Thermoelement sich befindet. Sie verzögert den normalen Temperaturanstieg beim Beginn des Schmelzens und gleicht z. T. den Verlust aus durch Beschleunigung derselben am Ende, wodurch die Neigung der Kurve vergrößert wird, gerade an den Stellen, wo solche Zunahme am wenigsten wünschenswert ist. Dieser Einfluss wächst etwas weniger schnell als die Geschwindig-

keit des Erhitzens und als das Quadrat des Durchmessers. Der Temperaturunterschied zwischen Mittelpunkt und Oberfläche bei konstanter Wärmezufuhr bleibt fast konstant für kleine Tiegel, nimmt aber während des Schmelzens ab für große Durchmesser und Geschwindigkeiten.

3. Größe der Ablenkung. Diopsid, ein gut kristallisiertes Silikat, welches bei 1391° schmilzt, zeigte eine Zeitverzögerung von 24 ± 6 Sekunden in einem Tiegel von 1 cm Radius, bevor das Schmelzen begann. Die Beschickung hatte die Form eines kurzen Zylinders. Die Schmelzwärme war hinreichend, um den festen Körper über 300° zu erwärmen, aber sie war so verteilt, daß der Maximalwert der virtuellen spezifischen Wärme nur ungefähr 50mal so groß war wie die wirkliche spezifische Wärme.

Wenn nun diese Substanz in einem Tiegel von 1 cm Radius erhitzt wird mit konstanter Wärmezufuhr, die vor dem Schmelzen eine Temperaturerhöhung von 8° (pro Minute) gibt, so würde das Schmelzen ungefähr 35 Minuten dauern. Die Zeitverzögerung (Oberfläche bis Zentrum) würde nach Formel (6) 20 Minuten erreichen für eine Beschickung mit der maximalen spezifischen Wärme; wie aber der Versuch zeigte, betrug sie in diesem Falle nicht viel mehr als halb so viel. Selbst unter diesen Umständen aber dauert die Periode der beschleunigten Wärmezufuhr zum Mittelpunkt 10 Minuten, so daß das letzte Drittel (oder mehr) der Schmelzlinie abgelenkt werden wird. Dieses Drittel erstreckt sich über einen Intervall von 2—3°. Die entstehende Unsicherheit im Schmelzpunkt würde geringer sein, und demnach nicht sehr erheblich; aber bei einem Tiegel von 4 cm Durchmesser würde die Unsicherheit stark anwachsen.

Wenn der Tiegel 1 cm Durchmesser hat (0.5 cm Radius), beträgt die Maximalverzögerung nach Formel (6) nur 5 Minuten, also $\frac{1}{7}$ des Schmelzintervalles, und das ganze Intervall, in dem beschleunigtes Ansteigen stattfindet, beträgt nicht über 0.5 Grad. Wenn dieser kleinere Tiegel jedoch eine Substanz von größerer Reinheit enthält, z. B. Natriumchlorid, welches in einem Intervall von 1° schmilzt, so kann die virtuelle spezifische Wärme 400mal so groß werden wie die wahre, und das beschleunigte Intervall würde wieder ein Drittel oder mehr des Schmelzintervalles umfassen.

Die ablenkende Wirkung, die durch den normalen Gradienten in der Beschickung auf der Schmelzkurve hervorgerufen wird, ist demnach praktisch nur bei großen Beschickungen von Wichtigkeit,

und wenn sie in diesen auch beträchtlich ist, so kann sie durch Verkleinerung der Größenverhältnisse, die in der Praxis leicht herzustellen ist, so vermindert werden, daß sie vernachlässigt werden kann. Die Ablenkung ist auch relativ am größten in den reinsten Substanzen, wo die Gesamtneigung am wenigsten schädlich wird.

Für Naphtalin war die Zeitverzögerung ungefähr dreimal so groß wie für Diopsid. Für Metalle ist das Leitvermögen so groß, daß eine Ablenkung der Art, wie soeben betrachtet wurde, in der Praxis fast immer zu vernachlässigen sein wird.

4. Die obigen Betrachtungen scheinen die folgenden Schlüsse für die Praxis zu rechtfertigen: 1. Für Bestimmungen von einzelnen Punkten ist es das Wesentlichste, das Intervall der beschleunigten Wärmezuführung zu vermindern. Dies bedingt die Anwendung von kleinen Tiegeln oder von geringen Geschwindigkeiten. Benutzt man diese, so können die Schwierigkeiten, die aus dem regulären Temperaturgradienten durch die Beschickung auftreten, im Vergleich mit den anderen Fehlerquellen zum Verschwinden gebracht werden. Die Erfordernisse bei einem gegebenen Fall hängen von der gewünschten Genauigkeit und der Reinheit der Substanz ab; sie können für praktische Zwecke mit genügender Sicherheit festgestellt werden aus der Länge des Schmelzintervalles in Verbindung mit der Näherungsberechnung, die soeben für die Beziehung der Zeitverzögerung zum Radius in verschiedenen Substanzen mitgeteilt ist. 2. Zur Bestimmung der Form der ganzen Schmelzkurve muß die Zeitverzögerung klein gehalten werden und dies erfordert wieder einen engen Tiegel, aber nicht eine geringe Geschwindigkeit, aus Gründen, die in der folgenden Mitteilung S. 345 besprochen werden. 3. Ob Geschwindigkeit oder Radius oder beide zu vermindern sind, hängt hauptsächlich vom Apparat ab und von den Verhältnissen, unter denen der Experimentator arbeitet. Die ganze Zeit, die zur Beendigung des Schmelzens erforderlich ist, ändert sich beinahe wie V , die Geschwindigkeit des Erhitzens. Die Ablenkung ändert sich wie R^2V , aber V ändert sich wie G/R , wo G der äußere Gradient ist. Demnach ändert sich die Ablenkung auch wie $G R$. Und demnach können für dieselbe Ablenkung durch Verminderung von R , V und G beide vermehrt werden. Wenn R z. B. auf $\frac{1}{3}$ gebracht wird, so kann der Versuch in $\frac{1}{9}$ der Zeit beendet werden, und der Einfluß des Wechsels oder der Unsicherheit in der Ofentemperatur kann gleichfalls um das Dreifache vermindert werden unter geringer Zunahme der Ablenkung.

V. Unregelmäßige Änderungen in der Wärmeverteilung. Der vorstehende Abschnitt hat sich mit einem idealen Fall beschäftigt. Es wurde eine Beschickung angenommen, in der die Wärme gleichförmig bis zu einem unendlich kleinen Thermo-
element fortschreitet, das sich genau in ihrem Mittelpunkt befindet. Natürlich sind diese Bedingungen niemals vollständig verwirklicht.

Ursachen der Unregelmäßigkeit können bedingt sein durch den Ofen, durch die Beschickung selbst oder durch ungenaues Zentrieren des Thermo-
elementes. Abgesehen hiervon besteht immer eine Tendenz dafür, daß das Schmelzen an einem Ende der Beschickung beginnt, entweder an der Oberfläche oder am Boden. Auf jeden Fall kommt die Schwierigkeit hauptsächlich daher, daß die geschmolzene Fläche einige Teile des Thermo-
elementes vor den anderen erreicht, so daß die Temperatur der Lötstelle von verschiedenen Teilen der Beschickung abhängt, von welchen einige geschmolzen, andere noch fest sind. Hierdurch wird der ideale scharfe Knick (X, Fig. 3) in ein allmähliches Ansteigen verwandelt, das nur unsicher gedeutet werden kann. Um dies zu vermeiden sind zwei Vorsichts-
maßregeln notwendig: Das Thermo-
element selbst soll die Wärme möglichst wenig leiten, und das Schmelzen soll an der Seite beginnen und nicht am Ende. Dies erfordert ein Thermo-
element von feinem Draht und eine schmale aber nicht zu kurze Beschickung. Ungenaue Zentrierung des Thermo-
elementes ist offenbar ein geringerer Fehler. Der Einschluss der Lötstelle in einem Porzellanrohr ist von diesem Gesichtspunkt aus nicht wünschenswert, da dann seine Tempe-
ratur von einem beträchtlichen Teil der Schmelze abhängt. Ein Widerstandsthermometer ist offenbar noch schlechter. In der Tat ist der Unterschied in der Schärfe zwischen Schmelzpunkten, die mit einem eingeschlossenen und einem ungeschützten Thermo-
element bestimmt sind, sehr deutlich. Aber ein ungeschütztes Thermo-
element aus Platindraht von 0.6 mm Durchmesser, das 8 mm in eine zylindrische Schmelze von 9×14 mm eintaucht, gibt, wie wir gefunden haben (von 800° aufwärts) ebenso scharfe Schmelzpunkte, wie man mit viel dünneren Drähten erzielen kann. Da dünnere Drähte und schmalere und höhere Beschickungen leicht benutzt werden können, so scheint es nicht schwierig zu sein, den Einfluss unregelmäßiger Temperaturverteilung für solche Substanzen zu vermeiden, bei denen ein ungeschütztes Element benutzt werden kann. Einige Versuche zeigen, daß bei niederen Temperaturen vielleicht

Beschickungen erforderlich sind, die im Vergleich zur Höhe einen geringeren Durchmesser haben. Aber diese können bei niederen Temperaturen auch leicht benutzt werden.

VI. Wärmeleitung im Thermoelement. Die thermische Leitfähigkeit der meisten Substanzen ist viel geringer als die des metallischen Thermoelementes, so daß der Lötstelle oft Wärme durch die Drähte zugeleitet wird. Hierdurch wird eine allmähliche weitere Zunahme der Temperatur gegen das Ende des Schmelzens bedingt, wodurch die Neigung der Kurve vermehrt und auch eine Steigerung des Endknicks herbeigeführt wird. Die Wirkung wird nur wenig beeinflusst durch Änderung der Geschwindigkeit, da diese in der gleichen Weise auf die Wärme wirkt, einerlei ob sie nun durch die Beschickung oder durch den Draht einströmt. Dieser Einfluß wächst mit dem Durchmesser der Beschickung, da hiermit die Schmelzdauer für denselben äußeren Gradienten wächst. Er wird vermindert mit zunehmender Dünnhheit des Thermoelementes und durch tiefes Eintauchen in die Beschickung. Zur Vermeidung dieser Ursache einer Neigung sind demnach dieselben Bedingungen erforderlich wie für die vorhergehende, nämlich schmale und hohe Beschickungen und dünne Drähte des Thermoelementes. Der angeführte Versuch, welcher zeigt, daß die eine Ursache der Neigung der Kurve leicht zu vermeiden ist, wird demnach das Gleiche auch für die andere Ursache beweisen. Andererseits gab ein 3 cm tief in einen Tiegel mit Natriumchlorid eingetauchtes, eingeschlossenes Thermoelement einen um 7° zu hohen Schmelzpunkt. Dieser Fehler ist viel größer als der bei anderen höher schmelzenden Stoffen¹ gefundene, aber er zeigt, daß Schmelzpunktmessungen mit geschütztem Thermoelement sehr vorsichtig gedeutet werden müssen. Eine hinreichende Schätzung des Fehlers, der aus der Wärmeleitung im Thermoelement entsteht, kann im allgemeinen leicht erzielt werden, indem man die Eintauchtiefe verändert. Bei Anwendung dieses Verfahrens auf 2.5 g Silikat ergab sich, daß kein merklicher Fehler dieser Art bei einem 6—8 mm tief eingetauchtem Element festzustellen war, wodurch die Resultate bestätigt werden, die man durch Änderung der Dicke des Drahtes erhalten hat.

VII. Die Anwendung nackter Thermoelemente. Aus dem Vorhergehenden folgt klar, daß in verschiedener Beziehung durch

¹ Siehe: Isomorphismus u. therm. Eigenschaften von Feldspaten S. 23 bis 25; Diopsid und seine Beziehungen zu Calcium- und Magnesiummetasilikaten, S. 3—4, I. c.

Einführen des ungeschützten Thermoelementes in die Schmelze sehr grofse Vorteile sich ergeben. Ein Fehler kann aber hierdurch eingeführt werden, der durch die elektrische Leitfähigkeit der Beschickung selbst hervorgerufen wird, die nicht ganz zu vernachlässigen ist. Bei hohen Temperaturen leiten praktisch alle Stoffe die Elektrizität in gewissem Grade.

Die schwach leitende Beschickung wirkt wie eine Batterie von sehr hohem Widerstand die parallel mit der Lötstelle des Thermoelementes¹ geschaltet ist. Der Einfluss einer solchen Batterie auf die Galvanometerablesung ist, wie man leicht sieht, im wesentlichen gleich $E_s \frac{T}{S}$, wo E_s eine E.M.K., T der (sehr geringe) Widerstand des parallel geschalteten Teiles des Thermoelementes, S der (sehr hohe) Widerstand des Nebenschlusses ist. Es folgt hieraus zuerst, dafs der Fehler durch das elektrische Leck mit der Tiefe des Eintauchens des Thermoelementes und der Dünne der Drähte wächst, und zweitens, dafs durch Eintauchen von Teilen eines Thermoelementes, die weit von der Lötstelle entfernt liegen, in eine Beschickung die Wirkung vergrößert werden kann, so dafs hierdurch eine sehr empfindliche Prüfung auf diese Wirkung möglich ist. In der Tat braucht für diese Prüfung überhaupt keine Lötstelle vorhanden zu sein; ist eine vorhanden, so kann sie entweder auf Zimmertemperatur gehalten werden, oder ihre E.M.K. kann gemessen werden, indem man sie gleichzeitig zur Lötstelle zweier anderen Drähte macht, die nicht in die Beschickung eintauchen. Auf diese Weise ist gezeigt worden, dafs der auf diesen Einfluss zurückzuführende Fehler unter den von uns eingehaltenen Bedingungen nicht über $0.1-0.2^\circ$ hinaus geht, einerlei, ob es sich um Natriumchlorid bei 801° oder um Diopsid bei 1391° handelt. Es wurde auch für Natriumchlorid gezeigt, das man in einem Tiegel über einem Bunsenbrenner schmolz, dafs die E.M.K. thermoelektrischer Natur ist und (in diesem Fall) vom Elektrolyten nach dem kälteren der beiden Drähte gerichtet ist. Demnach wächst der Fehler mit den in der Beschickung vorhandenen Temperaturdifferenzen. Die Konvektionsströme einer grofsen Beschickung zeigen sich häufig durch eine schwache Unstetigkeit des Galvanometers, und in einem Falle wurden die Störungen infolge des Leitvermögens der Schmelze um das 100fache vergrößert,

¹ Die Wirkung würde natürlich dieselbe sein, wenn sie irgend einen anderen Teil des Stromkreises schlösse.

als man die Beschickung zu nahe an das obere Ende des Ofens brachte.¹

Die Bedingungen, um den Fehler durch das Leck klein zu machen, sind demnach: Gleichförmigkeit der äusseren Temperatur, kleine Beschickung, kurze und dicke Drähte des Thermoelementes, soweit es eintaucht. Diese Forderungen widerstreiten z. T. den Bedingungen, die zur Verminderung der unter V. und VI. besprochenen Wirkungen dienen; aber mit Apparaten von den oben S. 322 angegebenen Grössen werden alle diese Fehler auf 0.1—0.2° oder weniger vermindert.

Geringere Ursachen der Neigung der Kurve.

VIII. Verunreinigung des Thermoelementes. Wenn der Ofen kontinuierlich und mehr oder weniger regelmässig während des Schmelzintervalles erhitzt wird, so wächst die Temperatur vom Ende des Ofens gegen die Beschickung fortwährend, und wenn das Thermoelement zwischen diesen beiden Stellen nicht homogen ist, so werden auch seine Anzeigen zunehmen.² Im Falle eines stark verunreinigten Elementes bei 1400° erwies sich die scheinbare Zunahme der Neigung selten grösser als 1°. Sie verschwindet im wesentlichen, wenn eine konstante Temperaturdifferenz zwischen Ofen und Beschickung aufrecht erhalten wird, sowie auch natürlich, wenn das Element in gutem Zustande ist; wenn also dieser Punkt auch niemals übersehen werden darf, so kann er doch auch niemals eine ernsthafte Schwierigkeit bilden.

IX. Entmischung (Saigerung) in der Beschickung. Die Teile einer unreinen Beschickung, die zuletzt kristallisieren, können die Verunreinigungen angereichert enthalten, wodurch sie in der unmittelbaren Nähe des Thermoelementes dazu neigen werden, bei einer niedrigeren Temperatur zu schmelzen als an der Aufsenseite. Hierdurch würde die Neigung der beobachteten Kurve vergrössert werden. Bisher sind wir noch nicht imstande gewesen, diesen Einfluss von den anderen begleitenden Ursachen der Neigung zu unterscheiden.

X. Strahlung durch die Beschickung. Wenn die schmelzende Beschickung diatherman ist, können direkte Strahlen von den Tiegel-

¹ Es ist demnach klar, dass die angeführten Ergebnisse über den sehr kleinen aus der Leitfähigkeit der Schmelze entstehenden Fehler, bei steilen Gradienten (sehr hohen Temperaturen) eine ganz andere Grössenordnung annehmen können.

² *Phys. Rev.* 26 (1908), 535.

wänden das Thermoelement erhitzen, wodurch eine Temperaturerhöhung verursacht wird, die am größten ist bei Beginn des Schmelzens, und die abhängt von den Änderungen der Ofentemperatur. Diese Wirkung konnte gleichfalls bisher nicht deutlich isoliert werden.

Gegenwärtiger Stand des Problems.

Fig. 4 *A* zeigt die typische Schmelzkurve eines ziemlich dünnflüssigen Silikats (Diopsid). Dafs die Neigung im unteren Teile dieser und ähnlicher Kurven auf die Substanz selbst (und demnach

Fig. 4. Wirkliche Schmelzkurven *A*, Diopsid (Smp. 1391°); *B*, NaCl (Smp. 801°); *C*, Na₂SO₄ (Smp. 885°).

auf Verunreinigungen) zurückzuführen ist, kann leicht in der folgenden Weise gezeigt werden: Die Neigung geht immer dem Schmelzen voran, wo dies auch stattfindet. Infolgedessen ist sie in der einen oder anderen Weise mit dem Schmelzen verknüpft und nicht auf den Ofen zurückzuführen, d. h. sie zeigt wirklich eine Wärmeabsorption an, die das Schmelzen begleitet. Wenn die Wärmeabsorption beginnt, so zeigt das Thermoelement in der Schmelze ungefähr 30° weniger und ein nacktes Element direkt im Ofen außerhalb der Beschickung gewöhnlich 25° weniger an als dem schließlich

erhaltenem Schmelzpunkt entspricht. Demnach kann sich kein Teil der sehr kleinen Schmelze auf Schmelztemperatur oder in deren Nähe befinden, und demnach muß eine gewisse Wärmeabsorption durch Schmelzen wenigstens 20° bereits unter dem Schmelzpunkt stattfinden. Auch ist die Neigung innerhalb der Experimentalfehler so, wie nach der bekannten Verunreinigung zu erwarten wäre. Durch Zusatz einer Verunreinigung kann sie in Silikaten vergrößert und in ursprünglich reinen Substanzen hervorgerufen werden.

Der Verlauf der Kurve am oberen Ende von *W* nach *X* ist unverträglich mit den Gleichungen 1—4 und kann nicht leicht gedeutet werden durch die Wirkung irgend einer anderen bekannten Verunreinigung. Es wurde der Versuch gemacht, die Ursache davon zu bestimmen. Änderungen in der Geschwindigkeit der Erhitzung, in der Eintauchtiefe des Thermoelementes, im Durchmesser der Drähte bewirkten keine wesentliche Veränderung dieses Teiles der Kurve, woraus sich ergab, daß weder die Ablenkung (IV) noch die Wärmeleitung durch das Thermoelement (VI) dafür herangezogen werden konnte.

Demnächst wurde eine leicht kristallisierende Substanz untersucht. Natriumchlorid (Erstarrungspunkt $801^{\circ} \pm 1^{\circ}$)¹ gab die Kurve *B* in Fig. 4, die dieselbe Eigentümlichkeit zeigt. Änderung der Geschwindigkeit des Erhitzens und der Größe des Thermoelementes hatten keinen merklichen Einfluß. Der Erstarrungspunkt lag hier unterhalb des aus der Kurve bestimmten Schmelzpunktes. Demnach ist in diesem Fall die Gestalt des oberen Endes der Kurve auf die Temperaturmessung zurückzuführen und verursacht, daß der Schmelzpunkt etwas zu hoch gefunden wird. Wahrscheinlich gilt das Gleiche von den Silikaten, welche Kurven liefern wie *A* in Fig. 4. In der Tat sind die Resultate, die man durch Zusatz verschiedener Mengen von Verunreinigungen zu einem dieser Silikate erhält, viel besser miteinander und mit Gleichung 1 in Übereinstimmung, wenn die Schmelzpunkte etwa 1° niedriger angesetzt werden, als die Kurven zeigen.

Hierauf wurde Natriumsulfat (Schmelzpunkt $885^{\circ} \pm 1^{\circ}$)² untersucht. Es resultierte die Kurve *C* von Fig. 4. Das ganze Schmelzintervall betrug 0.1° bei der einen, und 0.3° bei einer anderen Beschickung, die wahrscheinlich bei der Behandlung etwas verunreinigt war. Für eine so hohe Temperatur ist dies eine bemerkens-

¹ Neue Bestimmung.

² Neue Bestimmung.

wert scharfe Kurve. Hält man dies mit dem Vorhergehenden zusammen, so zeigt sich, daß das falsche Ansteigen am Ende des Schmelzens vermieden werden kann. Ein Hinweis auf die Ursache mag in den physikalischen Unterschieden zwischen Natriumsulfat und Natriumchlorid bei ihren Schmelzpunkten gefunden werden. Eine weitere Untersuchung des Problems scheint Apparate zu erfordern, die jetzt nicht zur Hand sind. Inzwischen ist der systematische Fehler für die Schmelzpunktsbestimmung in einem dünnflüssige Silikat auf etwa 1° reduziert worden und die zufällige Änderung auf 0.5° , und diese Genauigkeit konnte erlangt werden mit außerordentlich einfachen und bequemen Apparaten. Der Fehler im wahren Schmelzpunkt dieser Silikate, der auf Verunreinigungen zurückzuführen ist, wird (in unserem Fall) ebenso groß wie der experimentelle Fehler; seine Richtung ist die entgegengesetzte. Ein Versuch, größere Genauigkeit zu erreichen, die wahrscheinlich nur durch bessere experimentelle Anordnung zu erzielen ist, schien bis jetzt nicht erforderlich zu sein.

Zusatz einer Verunreinigung zum Natriumsulfat von Fig. 4, C, gab die typische geneigte Kurve von Fig. 3.

HÜTTNER und TAMMANN¹ entwickelten die Beziehung zwischen Verunreinigung und Neigung der Schmelzkurve, die hier in den Gleichungen 1—4 niedergelegt ist, und legten den Gedanken nahe, daß die Form der Kurve ein zweckmäßiges Mittel sei, um nicht isomorphe Verunreinigungen zu bestimmen. Sie geben eine numerische Berechnung für die letzte Hälfte des Schmelzintervalles (oder die erste Hälfte des Erstarrungsintervalles), aber sie scheinen das Resultat übersehen zu haben, welches sie erhalten hätten, wenn sie die Berechnung auf ihrer Kurve weiter nach unten fortgesetzt hätten. Denn sie haben keine andere Erklärung für die gewöhnlich gefundene große Neigung an dieser Stelle als die Wärmeleitung im nackten Thermoelement, die sie als Hauptursache der Neigung bezeichnen. Ihre Ansicht über die wesentliche Ursache einer solchen Neigung ist demnach ganz entgegengesetzt dem Ergebnis, zu dem wir hier gelangt sind.

Zusammenfassung.

1. Die wirklich erhaltenen Schmelz- und Erstarrungspunktskurven sind fast immer geneigt, d. h. sie zeigen nicht die konstante

¹ K. HÜTTNER und G. TAMMANN, Über die Schmelzpunkte und Umwandlungspunkte einiger Salze, *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 218.

Temperatur, die die elementare Theorie verlangt, sondern statt dessen ein Intervall, in dem die Temperatur kontinuierlich steigt oder fällt.

2. Die erste Ursache der Neigung bei Schmelzkurven ist das durch Verunreinigungen bedingte unscharfe Schmelzen selbst. Der wahre Schmelzpunkt ist das obere Ende des geeigneten Schmelzintervalles.

3. Die Schmelzhysteresis einiger sehr viskoser Stoffe (hauptsächlich Verbindungen von Bor und Silicium) ist gleichfalls eine gelegentliche, und dann wesentliche Ursache der Neigung.

Einige Ursachen der Neigung liegen in der experimentellen Bestimmung des Verhaltens schmelzender und erstarrender Stoffe.

4. Die Bestimmung einer Schmelzkurve umfaßt notwendigerweise zwei Faktoren: Temperaturerhöhung und Wärmezufuhr; die letztere hängt von dem Temperaturunterschied zwischen Ofen und schmelzender Beschickung ab; wechselt dieser, so wird die Kurve in entschiedener Weise abgelenkt, was aber leicht korrigiert werden kann. Das gewöhnlichste und klarste Beispiel dafür ist der Fall, daß man die Ofentemperatur kontinuierlich steigen oder fallen läßt, während die schmelzende oder erstarrende Substanz nahezu stationär bleibt.

5. Der Erstarrungspunkt, der beim (zeitlichen) Beginn des Intervalles liegt, wo die Temperaturverteilung in der Beschickung relativ gleichförmig ist, läßt sich leichter beobachten als der Schmelzpunkt, kann aber nicht benutzt werden für Stoffe mit ausgesprochener Unterkühlung.

6. Der Schmelzpunkt, der am (zeitlichen) Ende des Intervalles liegt, kann leicht, wenn Rühren ausgeschlossen ist, Neigungen zeigen, die von ungleicher Temperaturverteilung herrühren: 1. infolge der unvermeidlichen Temperaturdifferenz zwischen dem Inneren und der Außenseite der Beschickung; dies stört bei großen Beschickungen, ist aber bei kleinen zu vernachlässigen; 2. infolge der verschiedenen Unregelmäßigkeiten des Wärmeflusses, die gering sind, bei schmalen Beschickungen und dünnen Thermoelementen, kaum aber jemals $1-2^{\circ}$ überschreiten; 3. infolge der Fortführung von Wärme entlang des Thermoelementes, was gleichfalls bei schmalen Beschickungen und dünnen Thermoelementen nur kleine Fehler verursacht, die in diesem Fall gewöhnlich zu vernachlässigen sind; diese letzte Unsicherheit kann aber bei eingeschlossenen Elementen auf mehrere Grade ansteigen.

7. Elektrisches Leitvermögen der Schmelze ruft einen Fehler in der Ablesung der nackten Thermoelemente hervor, der bei kleinen Beschickungen von Salzen gewöhnlich zu vernachlässigen ist.

8. Inhomogene Elemente geben falsche Ablesungen und bewirken auch ein Wachsen der Neigung der Kurve.

9. Entmischung (Saigerung) und Wärmedurchlässigkeit der Beschickung vermehren wahrscheinlich die Neigung.

10. Es sind Schmelzpunktsbestimmungen ausgeführt worden, oberhalb 800° , die miteinander auf 0.05° übereinstimmen. In den meisten Fällen bleibt aber noch eine experimentelle Neigung von $0.5\text{--}1.5^{\circ}$ (bei hohen Temperaturen) übrig, deren Ursache noch genau zu bestimmen ist.

Washington, D. C., Laboratory, Carnegie Institution, 15. Juli 1909.

Bei der Redaktion eingegangen am 19. Oktober 1910.