8. *Bestimmung der Volumänderung beim Schmelzen für eine Anzahl von Elementen; von Max Toepler.*

(Hierzu Taf. III a Fig. 1—10.)

Im Gegensatze zu den Ausdehnungscoefficienten der Elemente, welche schon seit längerer Zeit bekannt sind, war die Volumenänderung beim Schmelzen für die meisten Elemente bis vor kurzem, selbst ihrem Vorzeichen nach, noch unbekannt. Erst in den letzten Jahren ist sie für eine immer noch sehr beschränkte Anzahl bestimmt worden.

Bisher war es gebräuchlich, die besprochene Volumenänderung auszudrücken in aliquoten Theilen (oder auch in Procenten) des Volumens der Stoffe in fester Form bei der Schmelztemperatur, eine Ausdrucksweise, welche zwar sehr anschaulich ist, der ich aber doch aus verschiedenen Gründen nicht gefolgt bin. Dagegen habe ich es vorgezogen zu bestimmen, *um wieviel Cubikcentimeter sich ein Gramm der einzelnen Elemente beim Schmelzen ausdehnt resp. zusammenzieht*. Diese Grösse ist im Folgenden stets mit k_s bezeichnet worden. Die Angabe der Gründe, welche eine derartige Ausdrucksweise rechtfertigen, werde ich dem zweiten Theile der Arbeit (der Sonderbehandlung von Schwefel, Selen und Tellur) vorausschicken.

Ich habe weniger im Auge gehabt, die auf die Gewichts-(Massen)einheit bezogene Constante für einzelne Elemente mit möglichster Genauigkeit, unter Berücksichtigung aller Eigenthümlichkeiten des jeweilig vorliegenden, zu bestimmen, sondern es vorgezogen, dieselbe für eine grössere Anzahl von Elementen aufzusuchen, ohne die Grenze der möglichen Genauigkeit zu erreichen, weil schon die angenäherte Bestimmung der Constanten in den meisten Fällen eine sehr mühsame und zeitraubende ist. Soweit mir Angaben anderer Beobachter bereits bekannt waren, welche eine Berechnung der Constanten zulassen, habe ich dieselben im Schlusscapitel vor der Zusammenfassung meiner Resultate aufgeführt.

Bestimmt wurde die Constante für die Elemente Na, Sn, K, Rb, Bi, Tl, J, Br, Zn, Pb, Sb, Cd, Al, — Te, S, Se; (die sonderbare Reihenfolge ist nur durch praktische Gründe bedingt). Obgleich für etwa die Hälfte derselben schon ältere Beobachtungen vorliegen, hielt ich eine Neubestimmung bei dem bisher nur geringen und zum Theil sich sehr widersprechenden Vergleichsmaterial doch nicht für überflüssig.

I.

Dilatometer angewendet für Na, Sn, K, Rb, Bi, Tl.

Die Einrichtung und Handhabung des Dilatometers nach der Methode von Kopp (mit Füllflüssigkeit) war folgende. Ein mit einer Einschnürung versehenes dickwandiges Reagensglas wurde unter Oel, oder der als Füllmaterial dienenden Flüssigkeit, mit dem zu untersuchenden Elemente gefüllt durch Eingiessen desselben in flüssiger Form. Hierauf wurde der Glastheil an der Einschnürung weggebrochen und an seiner Stelle eine vorher calibrierte etwa 25 cm lange Capillare (*k* in Fig. 1) angeschmolzen und dann bis zu passender Höhe Oel nachgefüllt. An der Capillare wurde durch eine Ebonit- oder Eisenklemme eine Scala festgehalten. Das so vorbereitete Dilatometer war aufgehängt in einem Weissblechstativ (*w*), sodass der Ballon (*b*) mindestens 1 cm über dem Boden des Oelbades sich befand. Das Steigrohr war umgeben von einem Glasmantel (*g*) von 5 cm Durchmesser, der durch An- und Nachsaugen (bei *s*) bis mindestens 5 cm über den jeweiligen Oberflächenstand der Flüssigkeit im Dilatometer gefüllt wurde. Die Anwendung eines Mantels anstatt eines grösseren Bades erleichtert, besonders bei höheren Temperaturen, die Ablesungen wesentlich. Das Ganze stand in einem mit Oel gefüllten Becherglase, in das ein Thermometer mit der Kugel bis dicht an den Ballon (*b*) reichte.

Die Versuche wurden mit diesem Dilatometer in folgender Weise ausgeführt. Das wie oben gefüllte Dilatometer wurde ohne Mantel auf die Temperatur gebracht, welche während der folgenden Versuche höchstens erreicht werden sollte. Hierauf wurde bei wechselndem Erwärmen und Abkühlen bis zum Erstarrungspunkte des Elementes mittels einer Wasserluftpumpe evacuirt. Nachdem jedes weitere Aufsteigen von

Bläschen aufgehört hatte, wurden etwa noch an den Wänden haftende Bläschen vorsichtig durch Stossen oder Schütteln entfernt. Dann wurde langsam auf Zimmertemperatur abgekühlt. Nun wurden an dem im Bade aufs neue erhitzten Dilatometer Temperatur und Oberflächenstand des Oeles gleichzeitig abgelesen, wobei die Oberflächenstände, bezogen auf die Temperaturen als Abscissen, in bekannter Weise einen Curvenzug ergaben. Nähert man sich mit den Ablesungen beiderseits dem Schmelz- resp. Erstarrungspunkte und verlängert die erhaltenen Curvenstücke bis zu demselben, so ergiebt der Abstand der beiden so gefundenen Curven bei der Schmelztemperatur¹⁾ den gesuchten Volumensprung, welcher sich dann in Kubikcentimeter pro Gramm umrechnen lässt.

Die Methode hat die Annehmlichkeit, dass zur Constantenbestimmung weder die Kenntniss der Menge der Füllflüssigkeit, noch auch die des Ausdehnungscoefficienten nöthig ist, noch auch die des Ausdehnungscoefficienten des Elementes in fester oder flüssiger Form.

Die Ablesungen der Oberflächenstände geschahen unter möglichster Vermeidung eines parallaxtischen Fehlers mittels einer schwach vergrössernden Lupe. Rasche Aenderungen des Oberflächenstandes wurden ebenfalls möglichst vermieden.

1) In den folgenden Tabellen ist die abgelesene Temperatur mit der aus der Calibrirung des Thermometers sich ergebenden Correction angegeben. Nicht berücksichtigt ist die Correctur, die der aus dem Bade herausragende Quecksilberfaden nöthig machen würde, um die wahre Temperatur des Bades zu erhalten. (Das Thermometer tauchte im allgemeinen bis 100° in das Bad, bei Wismuth und Thallium bis 150°. Da die genaue Bestimmung dieser Correction schwierig ist, so ist es ein sehr wesentlicher Vortheil der vorliegenden Methode, dass, wie leicht ersichtlich, zur Bestimmung der Constanten nur die Kenntniss der *relativen* Lage des Schmelzpunktes im Curvenzuge nöthig ist, falls nur, wie es in der Regel der Fall ist, wenn das Thermometer seinen Platz nicht ändert, die letztere Correction mit dem Temperaturüberschusse über 100° resp. 150° gleichmässig zu- und abnimmt. Dies gilt um so mehr, als die Aenderung des Curvenabstandes in dem in Betracht kommenden Temperaturintervall meistens keine sehr bedeutende ist. Freilich begiebt man sich bei einer derartigen Temperaturbestimmung der Möglichkeit, aus den Ablesungen auf das Verhältniss der Ausdehnungscoefficienten sichere Schlüsse zu ziehen; hierfür sind aber ohnehin die für die Constantenbestimmung günstigen Dilatometerverhältnisse wenig geeignet.

Es bezeichnet:

- g die Menge des Elementes in Gramm,
 v das einem Scalentheile entsprechende Rohrvolumen in Kubikcentimetern bei 20° C.,
 s das specifische Gewicht der Füllflüssigkeit,
 D die Dauer der Ablesungen,
 T die relative Schmelztemperatur,
 A den Volumensprung in Scalentheilen.

Natrium.

$$g = 7,83 \text{ g. } v = 0,00432 \text{ ccm.}$$

Füllflüssigkeit Paraffinum liquidum $s = 0,877$ bei 20°.

	Scalenth.			Scalenth.	
71,5°	23,0	fest	93,0°	42,2	flüssig
47,0	4,8		126,5	116,9	
58,5	14,6		108,5	103,4	
66,5	21,1		99,0	94,8	fest
76,0	28,4		84,0	34,3	
87,0	37,4	flüssig	108,5	103,7	
90,0	40,4		145,5	131,2	

$$T = 97°. A = 48 \text{ Scalentheile.}^1) k_\lambda = 0,0264 \text{ ccm.}$$

Zinn.

$$1. g = 59,825 \text{ g. } v = 0,0887 \text{ ccm.}$$

Füllflüssigkeit Olivenöl $s = 0,915$ bei 20°.

	cm			cm	
97,0°	12,20	fest	245,5°	19,17	fest
116,5	12,76		251,5	19,28	
145,5	13,37		227,5	18,69	
171,0	13,89		220,0	15,05	flüssig
190,5	14,35		244,5	19,10	fest
202,0	14,59	flüssig	203,0	14,58	fest
206,5	14,71		224,0	15,17	flüssig
210,5	14,79		223,5	15,17	
220,5	15,04		239,5	18,87	
228,0	18,71		176,0	13,89	fest

$$D = 6\frac{1}{4} \text{ Stunden. } T = 225°. A = 3,50 \text{ cm. } k_\lambda = 0,00387 \text{ ccm.}^2)$$

1) Voraussetzung ist gleichmässige Ausdehnung bis zum Schmelzpunkte, welche streng genommen nach Hagen (Verh. der phys. Gesellschaft zu Berlin 1882 Nr. 13) nicht stattfindet, vielmehr steigt die Curve für festes Natrium zwischen 95° und 97° sehr rasch an.

2) Da das Steigrohr hier nicht von dem Mantel umgeben war, so machte sich eine Correctur nöthig, unter der Annahme constanten Temperaturgefälles im herausragenden Oelfaden.

2. $g = 73,735$ g. $v = 0,00434$ ccm.
Dieselbe Füllflüssigkeit.

	Scalenth.			Scalenth.	
215,5°	58,2	fest	166,5°	31,5	flüssig
170,5	34,0		250,0	150,5	
196,0	47,1		234,0	139,3	
219,5	60,6		220,0	63,4	
205,0	52,3				fest

$D = 2\frac{3}{4}$ Stunden. $T = 225^\circ$. $A = 66,5$ Scalentheile.

$k_\lambda = 0,00393$ ccm (mit Berücksichtigung der Glasdilatation).

3. $g = 73,735$ g. $v = 0,00434$ ccm.
Etwas mehr von derselben Füllflüssigkeit.

	Scalenth.			Scalenth.	
159,8°	8,4	fest	111,0°	— 13,8	fest
201,0	30,5		210,0	35,5	
208,5	34,5		244,0	121,6	
222,0	41,9		248,5	124,7	
250,5	124,9	flüssig	258,0	131,0	flüssig
236,0	115,6		231,0	113,4	
216,5	38,8	fest	184,0	21,4	
241,5	120,1				

$D = 4\frac{1}{4}$ Stunden. $T = 225^\circ$. $A = 66,0$ Scalentheile.

$k_\lambda = 0,00390$ ccm (mit Berücksichtigung der Glasdilatation).

Als Mittel der drei Werthe:

$$k_\lambda = 0,00390 \text{ ccm.}$$

In Figur 2 sind die Ablesungen des dritten Versuches eingetragen. Dabei ist zu den Temperaturen als Abscissen der abgelesene Oberflächenstand durch Kreuzchen markirt, und diese dann durch zwei Curvenzüge verbunden. Die Länge AB gibt den gesuchten Volumsprung. (Ebenso sind die übrigen Figuren für die Erläuterung der Volumverhältnisse zu verstehen.)

Kalium.

Die Volumverhältnisse des Kaliums sind schon von E. Hagen (l. c.) eingehend untersucht worden. Da bei demselben vor dem Schmelzen eine sehr rasche Volumzunahme, beginnend bei 50° , eintritt, so ist hier eine eigentliche Constante nicht ohne weiteres angebbar. Denkt man sich aber den regelmässigen Volumverlauf über 50° bis zum Schmelzpunkte fortgesetzt, so erhält man auch für Kalium wenigstens

angenähert einen mit den Constanten der übrigen Elemente vergleichbaren Constantenwerth.

Füllflüssigkeit Petroleum $s = 0,792$ bei 20° . $v = 0,00423$ ccm.

1. $g = 1,77$ g.

	Scalenth.		Scalenth.
22°	4,4	65,5°	33,1
31	7,6	58	23,9
34	8,9	55	20,9
33	8,4	51	17,2
48	14,9	39	10,9
55	20,3	32	7,7
59	24,5	30,5	7,2
62	31,2	29	6,8
79	39,3	79	38,5
73,5	36,2	87,5	42,5

2. $g = 3,53$ g.

	Scalenth.		Scalenth.
30,0°	18,6	65,5°	68,9
39,5	24,2	63,8	67,8
41,5	25,3	37,5	24,0
47,0	29,0		

Die Werthe der ersten Reihe sind zum Theil in Fig. 3 eingetragen.

Aus beiden Versuchsreihen findet sich:

($k_\lambda = \text{ca. } 0,030$ ccm).

Rubidium.

$g = 0,110$ g. $v = 0,00715$ ccm.

Füllflüssigkeit Petroleum $s = 0,789$ bei 18° .

1.	Summe ¹⁾ d. Standh.	2.	Summe d. Standh.	3.	Summe d. Standh.
10,3°	7,04 cm	9,3°	6,94 cm	10,2°	6,99 cm
13,8	7,19	18,3	7,60	28,1	8,17
24,9	7,97	31,2	8,39	35,0	8,67
36,0	8,72	38,5	8,89	38,2	8,90
37,5	8,83	39,4	8,96	41,9	9,27
39,8	9,00	38,1	8,90	42,2	9,30
42,0	9,33	42,8	9,37	45,5	9,63
41,2	9,28	41,7	9,32		
43,5	9,46	44,0	9,50		
		50,0	9,96		

$\Delta = 0,21$ cm. $T = \text{ca. } 40^\circ$ ²⁾. $k_\lambda = 0,014$ ccm.

1) Das verwendete Dilatometer besass zwei gleiche Steigrohre.

2) Eine genauere Beobachtung des Verhaltens zwischen 38° und 40° zeigte ein rasches Anwachsen des Volumens des Rubidiums in diesem Intervall.

Wismuth und Thallium.

Als Füllflüssigkeit diente Olivenöl vom specifischen Gewichte 0,9108 bei 23°. Die Anwendung des Oeles bei so hohen Temperaturen stösst, wie schon Hr. E. Wiedemann und Hr. Vicentini bemerkt haben, auf zum Theil nicht vollständig zu beseitigende Schwierigkeiten. Selbst mehrmaliges Auspumpen und längeres Sieden des Oeles vor Verwendung im Dilatometer verhindert nicht, dass bei Temperaturen über 280° eine stetige Gasbläschenentwicklung an der Metalloberfläche stattfindet; im allgemeinen ist dieselbe sogar ziemlich stürmisch. Vicentini hat es daher vorgezogen, andere Methoden zur Bestimmung der Volumänderung bei so hohen Temperaturen anzuwenden. Wenn sich auch die erwähnte Fehlerquelle nicht ganz beseitigen liess, so glaubte ich doch, bei den sonstigen Vorzügen der Methode mit Füllflüssigkeit und der leichten Oxydirbarkeit von Wismuth und Thallium, dieselbe trotzdem anderen vorziehen zu dürfen. Die Versuche wurden in folgender Weise ausgeführt. Zunächst wurden nur geringe Mengen Metall verwendet. Dann wurde die Höhe der Oelsäule möglichst gering gemacht (2—3 cm), um eine bedeutende Vergrösserung aufsteigender Gasbläschen bei geringer werdendem Drucke möglichst zu umgehen. Ausserdem wurde der Durchmesser des Steigrohres möglichst gross gewählt (ca. 2 mm). Dadurch wird verhindert, dass sich die aufsteigenden Bläschen im Steigrohre, bevor sie die Oeloberfläche erreichten, anstauten und so den Oelfaden zerreißen konnten. Wurde nun auf hohe Temperaturen erhitzt, so verlief die Gasbläschenentwicklung unter günstigen Umständen, welche allein eine Ablesung gestatteten, so, dass ein oder mehrere regelmässige Perlenschnüre winziger aufsteigender Bläschen entstanden, welche auf den Oberflächenstand des Oeles keinen wesentlichen Einfluss ausübten.

Die Ablesungen der zweiten Beobachtungsreihe sind zum Theil in der Fig. 4 eingetragen.

Die Curve zeigt also die Ausdehnung von Wismuth und Oel, wiewohl letztere eine continuirliche Function der Temperatur ist. Die Figur lässt daher, ausser der Volumenverminderung des Wismuths beim Schmelzen, die schon von Vicentini hervor-

gehobene bemerkenswerthe Thatsache erkennen, dass flüssiges Wismuth einen unverhältnissmässig grösseren Ausdehnungscoefficienten besitzt als festes. Dieser Umstand, sowie die Frage, ob flüssiges Wismuth ein Dichtemaximum besitzt, hat mehrere Untersuchungen veranlasst. Vgl. die diesbezüglichen Referate Beibl. 16. p. 15 u. 16. Aus bereits erörterten Gründen kann ich meine Beobachtungen in dieser Frage nicht als ausschlaggebend ansehen.

Wismuth.

1. $g = 17,042$ g. $v = 0,01381$ ccm.

	Scalenth.			Scalenth.	
19°	6,8	fest	277°	22,53	erstarret
117	13,89		289	23,90	
150,5	15,57		290	24,00	
147,5	15,33		283	23,29	
148	15,42		284	23,36	
150,5	15,58		277	22,64	
149,5	15,49		267	21,63	
193,0	19,06		266	21,47	
195	19,29		264,5	21,32	
196	19,40		264	21,29	
227,5	22,12		259,5	20,88	
227	22,01		247,5	23,79	
247,5	23,80		247	23,76	
249	23,96		18,5	5,67	
277,5	22,57	geschm.			

 $D = 4\frac{1}{2}$ Stunde. $T = 259$ bis 260° . $A = -4,12$ Theilstriche. $k_\lambda = -0,00336$ ccm (mit Berücksichtigung der Glasdilatation).2. $g = 28,483$ g. $v = 0,01431$ ccm.

	Scalenth.			Scalenth.	
24,9°	1,80	schmilzt	277,0°	11,02	erstarret
159,5	9,18		276,0	10,84	
165,5	9,62		274,0	10,68	
178,5	10,52		272,5	10,53	
236,5	14,56		270,8	10,39	
235,0	14,43		269,5	10,29	
251,0	15,46		268,5	10,13	
253,5	15,57		266,5	9,94	
255,0	15,65		266,0	9,92	
258,5	15,90		265,0	9,77	
284,0	11,74		263,5	9,67	
287,0	12,04		261,5	9,53	
288,0	12,05		260,7	9,51	
279,5	11,23		259,0	9,70	

 $D = 3\frac{1}{2}$ Stunde. $T = 260^\circ$. $A = -6,72$ Scalenth. $k_\lambda = -0,00340$ ccm (mit Berücksichtigung der Glasdilatation.)

Thallium.

1. $g = 14,59$ g. $v = 0,01445$ ccm.

	Scalenth.		Scalenth.	
20,0°	0,26	256,5°	9,43	} schmilzt
116,0	3,54	259,5	9,55	
123,5	3,80	263,0	9,7	
127,0	4,05	274,0	10,2	
162,0	5,32	278,5	10,4	
166,0	5,50	282,0	10,6	
245,0	8,80	285,0	10,8	
269,5	10,00	289,0	11,0	
185,0	6,60	294,0	11,25	
222,5	7,70	295,5	11,36	
232,5	8,20	308,0	13,8	
238,0	8,50	310,0	13,9	
243,0	8,75	30,0	0,6	
247,5	8,98			

$D = 3\frac{1}{4}$ Stunde. $T = 290^\circ$. $A = 2,65$ Scalentheile. $k_\lambda = 0,00262$ ccm.

2. $g = 13,89$ g. $v = 0,01450$ ccm.

	Scalenth.			Scalenth.	
34°	- 0,7	fest	299°	11,9	fest
150	+ 3,1		298	11,8	
140	2,7		292	11,50	
220	5,8		291	11,45	
231	6,42		281	8,5	
242	6,83		270	8,0	
262	7,6		261	7,6	
297	11,8	flüssig	137	2,60	
298	11,87				

$D = 2$ Stunden. $T = 290^\circ$. $A = 2,60$ Scalentheile. $k_\lambda = 0,00271$.

Im Mittel $k_\lambda = 0,0027$ ccm, wobei die Glasdilatation unberücksichtigt bleiben kann.

Dilatometer für J. Br—Zn. Pb. Te.

An einen länglichen Glasballon wurde ein 5 bis 7 cm langes ziemlich weites Steigrohr (die lichte Weite desselben betrug aus praktischen Gründen durchgehends mehr als 2 mm) angeschmolzen, an dieses wieder ein trichterförmiges weites Glasrohr. Durch dasselbe wurde das zu untersuchende Element in flüssiger Form eingegossen. Längs des Steigrohres

war eine Scale unverschieblich befestigt. Für Zn, Pb und Te diente als Scala ein 5 cm langes starkes Eisenband, in das von 2 zu 2 mm $\frac{1}{2}$ mm tiefe Theilstriche scharf eingerissen waren, welche bei seitlicher Beleuchtung, selbst wenn die Scala rothglühend wurde, deutlich sichtbar blieben.

Das Dilatometer wurde ohne Füllflüssigkeit benutzt. Dabei ist Folgendes zu berücksichtigen. Wird das zu untersuchende Element durch einfaches Abkühlen zum Erstarren gebracht, so erstarrt der Theil im Steigrohre früher als die übrige Masse völlig auskrystallisirt ist. Da es meist leicht ist, das flüssige vom erstarrten Elemente durch ihre verschiedene Färbung und Spiegelung zu unterscheiden, so wurde folgendermassen verfahren:

Bei Jod: Nachdem das Jod im Oelbade geschmolzen war, wurde die Aenderung des Oberflächenstandes mit der Temperatur für das flüssige Element bestimmt. Hierauf wurde in der Weise abgekühlt, dass mittels einer Pipette kaltes Oel in den unteren Theil des Bades gebracht wurde. Begann im Ballon die Auskrystallisation, so wurde ihr Fortschreiten nach oben durch Nachlassen heissen Oeles mittels der Pipette regulirt. Nach Beendigung der Erstarrung wurde das den Ballon mit seiner Kugel berührende Thermometer abgelesen, desgleichen der Stand der Jodoberfläche.

Bei Brom wurde dasselbe durch allmähliches Eintauchen in eine Eis-Salz-Kältemischung erreicht.

Bei Zink, Blei und Tellur tauchte das Dilatometer frei in ein cylindrisches Gefäss aus starkem Schwarzblech, so dass die Flamme des Heizbrenners den Ballon nur durch Strahlung der Innenwände des Cylinders erwärmte. Dadurch wurde eine zu ungleichförmige und ungleichmässige Erwärmung möglichst vermieden. Nach Füllung des Ballons und möglicher Entfernung aller Luftbläschen wurde die Flamme des Heizbrenners so klein gedreht, dass nicht zu tief unter dem Schmelzpunkte ein Constantwerden der Temperatur des Ballons zu erwarten war. Während sich so das Metall langsam abkühlte, wurde der in dem Steigrohre befindliche Theil mittels eines zweiten Bunsenbrenners vorsichtig nachgewärmt. Hierdurch wurde wiederum erreicht, dass das Erstarren von unten herauf stattfand. Wurde nun nach gleichen Zeiten der Oberflächenstand

abgelesen, so sank derselbe langsam, bis bei beginnendem Erstarren ein rasches, oft momentanes Fallen begann. Der Punkt, wo dieses beginnt, gibt den Stand der Oberfläche für das flüssige Element beim Schmelzpunkte.

Sehr schwierig ist es, für das feste Element eine brauchbare, d. h. möglichst ebene Oberfläche im Steigrohre zu erhalten. Durch Ansehen überzeugte ich mich, ob dieselbe glatt war und keine wesentliche kraterförmige Vertiefung zeigte.

Aus der Differenz beider Ablesungen berechnet sich dann die gesuchte Volumenänderung.

Im allgemeinen wird bei derartigem Verfahren im Augenblicke, wo die Gesamtmasse eben erstarrt ist, der unterste Theil derselben schon auf tiefere Temperaturen als den Erstarrungspunkt gesunken sein. Man erkennt leicht, dass, falls nur das Fortschreiten des Erstarrens mit der nöthigen Vorsicht geleitet wurde, dieser Umstand bei Berechnung des Volumensprunges nicht beachtet zu werden braucht. Denkt man sich z. B. eine Röhre, gefüllt mit flüssiger Masse in ein Bad getaucht und von unten gekühlt, so dass in dem Bade ein grosses Temperaturgefälle entsteht, dabei aber in Horizontalebenen gleiche Temperaturen herrschen, so wird das Erstarren der Flüssigkeit in der Röhre von unten nach oben fortschreiten, die erstarrende Oberfläche aber die flüssige, im oberen Ende befindliche Masse wie eine Dichtung vor dem Eindringen in die durch die Contraction der festen Masse entstehenden Sprünge hindern; dieselbe wird sich vielmehr von den Wänden losreißen, ohne dass sich der Zwischenraum füllen kann. Die Zusammenziehung des unteren Theiles hat also — besonders da es sich nicht um grosse Temperaturunterschiede handelt — auf die Lage der oberen Grenzfläche keinen Einfluss.

Dass sich die erstarrende Masse im wesentlichen so verhält wie eben gesagt, lehrt gerade bei den Versuchen mit Jod der Augenschein. Man sieht, nachdem die Masse erstarrt ist, den im Rohre befindlichen Theil am Glase haften, während die abwärts befindliche Masse sich zum Theil von den Wänden losgerissen hat.

Brom.
 $v = 0,0965$ ccm.

g		Abgelesener Sprung in cm	Sprung bezogen auf -7° ($=\Delta$)	daraus k_{λ}
9,445	16° bis 0°	0,56		0,0
9,445	16 „ - 7	5,87	5,06	517
9,445	- 7 „ 16	5,79	4,98	509
9,445	16 „ - 7	5,85	5,04	515
9,445	- 7 „ 15	5,78	5,00	511
9,56	16 „ 0	0,56		
9,56	16 „ - 7	5,84	5,03	508
9,56	- 7 „ 15	5,81	5,00	505

Es folgt als Mittel: $k_{\lambda} = 0,0511$ ccm.

Jod.
 $v = 0,0965$ ccm.

g		Abgelesener Sprung in cm	Sprung bezogen auf $+113^{\circ}$ ($=\Delta$)	daraus k_{λ}
12,29	146° bis 132°	0,29		0,0
12,29	132 „ 113	5,98	5,59	439
12,50	126 „ 116	0,24		
12,50	123 „ 113	5,89	5,65	436
12,50	113 „ 123	5,79	5,55	429
12,50	123 „ 113	5,82	5,58	431
12,50	113 „ 123	5,89	5,65	436

Als Mittel: $k_{\lambda} = 0,0434$ ccm.

Zink.

Die Ablesungen des jeweiligen Standes der Metalloberfläche wurden durch die an den Wänden haftende Oxydhaut sehr erschwert. Das Dilatometer bestand aus schwerschmelzbarem Kaliglas.

1. 41 gr Zn ergaben $k_{\lambda} = 0,0112$ ccm;

2. $g = 44,93$ g; $v = 0,2620$ ccm.

Nach dem Erstarren wurde kurz unterhalb der Zinkoberfläche, bei einer bestimmten Marke, Steigrohr und Zinkkern durchgeschnitten, und das Volumen des abgeschnittenen kleinen Zinkstiftes bestimmt. Der gesuchte Volumensprung war dann gegeben als Differenz des Rohrvolumens vom Stand des flüssigen Zinks bis zur Marke, und dem Volumen des abgeschnittenen Stiftes. (Das spezifische Gewicht des festen Zinks betrug bei

23° 7,12.) Es ergab sich so die Contraction zu 443 mm. Daraus folgt $k_1 = 0,00987$ ccm.

Im Mittel: $k_1 = 0,0105$ ccm.

Blei.

Auch hier beeinträchtigte die Bildung einer an Glas haftenden Oxydschicht die Sicherheit der Ablesungen wesentlich.

Es ergaben

10,59 g Pb k_1 zu 0,0035 und 0,0033 ccm;

9,70 g Pb k_1 zu 0,0031; 0,0038 und 0,0035 ccm.

Im Mittel: $k_1 = 0,0034$ ccm.

Die Besprechung des Tellurs, welches mit demselben Dilatometer untersucht wurde, folgt erst im zweiten Abschnitte.

Dilatometer für Sb, Cd und Al.

Eine genaue Bestimmung hätte bei unserer mangelhaften Kenntniss der übrigen Constanten der Stoffe bei hohen Temperaturen eine Fülle äusserst zeitraubender Voruntersuchungen vorausgesetzt, so dass dieselbe vorläufig unterbleiben musste.

Als zweckmässig erwies sich nach einer ganzen Reihe unbrauchbarer Formen ein Dilatometer folgender Art. In einen massiven Eisencylinder *C* war ein unten abgerundetes cylindrisches Loch gebohrt; die übrig bleibende Wandstärke betrug 3 mm. Der obere Rand war glatt abgedreht, und auf ihn passte ein aus einem Stück gedrehter Deckel *D* fest auf, dessen Gestalt aus Fig. 5 ersichtlich ist. Derselbe wurde durch die sehr starken Eisenbänder *B* und *B'* mittels der Schrauben *S* auf das Gefäss *C* möglichst fest aufgedrückt, so dass das Dilatometer selbst eingegossenes Wasser nicht durchlaufen liess. Hierauf wurde alles bis auf den Steigcylinder (welcher oben ebene Ränder besass), in Lehm gepackt und einer starken Gebläseflamme ausgesetzt, und zwar vor einem grossen Ziegelsteine, um eine gleichmässige Erwärmung zu erzielen.

War das Dilatometer längere Zeit genügend erhitzt, so wurde das zu untersuchende Metall in flüssigem Zustande mittels eines Eisentrichters vorsichtig eingegossen, bis oben eine über den Dilatometerand hervorragende Kuppe sichtbar war. Nun wurde so weit erhitzt, dass das Innere und das

ganze Dilatometer mehr als die Schmelztemperatur des eingegossenen Elementes besass. Dann wurde durch stossweises Erschüttern und durch Ausfahren des Dilatometerinneren mittels eines Eisendrahtes möglichst dafür gesorgt, dass alle etwa an den Wänden haftenden Luft- oder Gasblasen entfernt wurden. (Bei Aluminium und Cadmium kann man sich hiervon nach Beendigung des Versuches überzeugen, da sich der erkaltete Kern bei diesen Elementen leicht aus dem Dilatometer herausnehmen lässt.) Hierauf wurde die Stichflamme nur gegen den aus dem Lehm herausstehenden Stutzen gerichtet. Dann wurde ein dünner Eisendraht von jeweiliger Zimmertemperatur einen Augenblick in die Schmelze getaucht und dies so oft wiederholt, bis beim Herausziehen an demselben Metall hängen geblieben war. Hatte ich mich so überzeugt, dass die Temperatur des Metalles die Erstarrungstemperatur nicht mehr wesentlich überschritt, so wurde mittels eines vorgewärmten Eisenplättchens die hervorragende Metallkuppe eben abgestrichen. Da die Stichflamme jetzt nur noch gegen den oberen Theil des Gefässes gerichtet war, so wurde erreicht, dass die Erstarrung unten begann und von da allmählich nach oben fortschritt. Dabei sank dann die Metalloberfläche langsam in den Stutzen hinein, bis die ganze Masse erstarrt war. Der aus dem entstandenen Hohlraume zu ermittelnde Werth für den Volumensprung dürfte freilich bei dieser rohen Temperaturbestimmung etwas zu gross sein, jedoch ist zu bemerken, dass in die Correction nur die Differenz der Ausdehnungscoefficienten des eisernen Gefässes und des flüssigen Metalles eingehen würde. Der Fehler dürfte daher 5 Proc. kaum überschreiten. Schliesslich wurde das Dilatometer von unten nach oben fortschreitend abgekühlt, um ein Losreissen des Metallkernes im Stutzen möglichst zu vermeiden.

Es ergab sich bei 20°, ausgewerthet mit Quecksilber (durch Abstreichen), das Volumen des

Dilatometers für Cd zu 9,190 ccm und 9,191 ccm,

Dilatometers für Sb und Al zu 11,043 und 11,044 ccm.

Mit Wasser ausgewerthet ergab sich bei 20° das Volumen des

Dilatometers für Sb und Al zu 11,046 ccm.

Man sieht, dass durch Abstreichen recht gut übereinstimmende Werthe erhalten werden.

Nimmt man den mittleren linearen Ausdehnungscoefficienten des Eisens nach Fizeau zu 0,00 001 228 an, so berechnet sich das Volumen der Dilatometer im Mittel bei den entsprechenden Schmelzpunkten:

Dilatometervolumen für Cd bei 320°;	9,293;
„ „ Al „ 720°;	11,331;
„ „ Sb „ 460°;	11,223.

Hieraus und aus den Metallmengen im Dilatometer lässt sich auch das specifische Gewicht (s_d) des flüssigen Elementes in der Nähe seines Erstarrungspunktes berechnen.

Die Auswerthung der erhaltenen Volumencontraction war sehr einfach bei

Antimon.

Nach vollständiger Abkühlung wurden Dilatometer und Antimon, dann Dilatometer-Antimon und ein Deckgläschen, das die Dilatometeröffnung gerade zudeckte, gewogen. Dann wurde die entstandene Vertiefung mit destillirtem Wasser sorgfältig gefüllt, das Deckgläschen auf den ebenen Rand des Stützens fest aufgedrückt, das hervorquellende Wasser gut aufgetrocknet und dann gewogen.

Es ergab sich:

Dilatometer	132,19 g	
Antimon	71,947 g	71,929 g
Wasser	0,162 „	0,156 „

Da der Ausdehnungscoefficient des festen Antimons kleiner ist als der des Eisens, so reisst sich der Antimonkern nach dem Erstarren beim Abkühlen von den Wänden nicht los (im Gegensatz zu Cadmium und Aluminium); das Gewicht des Wassers gibt also hier ohne weiteres die Volumencontraction. Der Werth der Constanten ergibt sich zu 0,00 225 und 0,00 217 ccm im Mittel

$$k_d = 0,0022 \text{ ccm.}$$

Der Umstand, dass der entstandene Hohlraum bei Erstarrungstemperatur grösser war als bei Zimmertemperatur, kann vernachlässigt werden.

Weiter fand sich das specifische Gewicht

$$s \text{ bei } 20^{\circ} = 6,62;$$

$$s'_i = 6,410 \text{ und } 6,409.$$

Berechnet man hieraus mittels der Formel für die Ausdehnung des festen Antimons nach Matthiessen den Volumensprung bei 460° , so erhält man in guter Uebereinstimmung $k_{\lambda} = 0,0020$ ccm.

Cadmium.

Das Losreißen des Metallkernes erschwerte hier und für Aluminium die Auswerthung des Volumensprunges.

1. Mit einem einfacheren eisernen Dilatometer ergaben 44,02 gr Cd $k_{\lambda} = 0,0062$ ccm. Der entstandene Hohlraum wurde dabei durch Kitt von bekanntem specifischen Gewichte ausgewerthet.

2. Hier und im nächsten Versuche wurde ein Dilatometer wie das Eingangs beschriebene benutzt, nur fehlte der Stutzen. Das Volumen desselben ist weiter oben angegeben. Nach Abkühlung eingeführtes Wasser füllte nicht nur den gesuchten Hohlraum, sondern auch den entstandenen Zwischenraum zwischen Dilatometer und Kern. Zieht man dessen Volumen, berechnet mittels der Ausdehnungscoefficienten nach Fizeau, vom Volumen der zur Füllung nöthigen 0,625 gr Wasser ab, so erhält man als Volumensprung 0,480 ccm. Die Cadmiummenge betrug 72,082 gr k_{λ} also 0,0065 ccm.

3. Ein massiver Eisencylinder von 0,791 cm Durchmesser bei 20° (also fast genau passend in die Dilatometeröffnung = 0,8 cm) wurde auf mehr als 320° erhitzt. War das Dilatometer mit flüssigem Cadmium gefüllt und abgestrichen, so wurde bei beginnender Contraction der Eisencylinder in das Cadmium allmählich tiefer und tiefer getaucht. Durch vorsichtiges Nachwärmen wurde erreicht, dass nach vollendeter Erstarrung das Cadmium gerade das Dilatometer füllte. Dabei tauchte dann der Eisencylinder mit 0,472 ccm (bei 20°) Volumen in das Dilatometer ein.

Die verwendeten 74,12 g Cd ergaben also $k_{\lambda} = 0,0064$ ccm.

Im Mittel $k_{\lambda} = 0,0064$ ccm.

Weiter berechnet sich

$$s = 8,62 \text{ bei } 18^{\circ},$$

$$s'_i = 7,972 \text{ und } 7,977.$$

Aluminium.

Wegen der durch die hohe Temperatur veranlassten Schwierigkeiten konnten unter einer ganzen Anzahl nur zwei brauchbare Schmelzen erhalten werden.

Verwendet wurden 27,498 g und 27,479 g Aluminium.

Die Auswerthung des Hohlraumes durch Quecksilber ergab 0,492 ccm und 0,496 ccm. Daraus berechnet sich $k_i = 0,01789$ ccm und 0,01805 ccm.

Da die Aluminiumoberfläche doch nie ganz eben ist, so ist es wohl möglich, dass die Auswerthung mit Quecksilber zu kleine Werthe gibt. Im ersten Versuch, wo sich das Aluminium von den Wänden des Stutzens kaum losgerissen hatte, waren weiter zur Füllung des Hohlraumes mit Wasser 0,559 g nöthig; nach einiger Zeit aber schon 0,589 g, da sich das Wasser in die Zwischenräume zwischen Aluminiumkern und Dilatometer hineinzog. Der Volumensprung betrug also weniger als 0,559 ccm; im zweiten Versuch ergaben sich erst 577, dann mehr Gramm Wasser. k_i ist also kleiner als 0,0203 resp. 0,0210 ccm.

Im Mittel $k_i = 0,019$ ccm. Schliesslich fand sich

$$s = 2,70 \text{ bei } 20^0,$$

$$s'_i = 2,427 \text{ und } 2,425.$$

Ehe ich zum zweiten Theile übergehen kann, muss ich noch bemerken, dass die Art der Constantenbestimmung, wie sie für Br, J, Zn, Pb, Te, Sb, Cd und Al angewendet wurde, von der Voraussetzung ausgeht, dass bei diesen Elementen vor dem Schmelzen ein Erweichen (wie z. B. bei Kalium) nicht stattfindet. Diese Bedingung dürfte erfüllt sein; für Aluminium scheint mir ein anderes Verhalten immerhin nicht ausgeschlossen.

II.

War schon beim Kalium eine Constante in dem Sinne wie bei den übrigen Elementen nicht ohne weiteres angebbar, so zeigen die noch zu besprechenden Elemente Tellur, Schwefel und Selen Volumenverhältnisse, welche eine genauere Definition der Constanten nöthig machen. Indem ich eine diesbezügliche Betrachtung der Besprechung dieser Elemente vorausschicke, will ich hier zugleich auch die Gründe anführen, welche mich

veranlassten, von der bisher gebräuchlichen Angabe der relativen Volumenänderung keinen Gebrauch zu machen.

Nimmt man zunächst an, die in Rede stehende Volumenänderung finde in voller Strenge (was in Wirklichkeit niemals oder nur ausnahmsweise der Fall ist) bei einer bestimmten Temperatur λ sprungweise statt, so setzt die praktische Ermittlung der *relativen* Volumenänderung zwei experimentelle Operationen voraus; erstens die directe oder indirecte Bestimmung des specifischen Gewichtes s_λ (oder aber des specifischen Volumens) im festen Zustande bei der Schmelztemperatur; zweitens die Kenntniss der beim Schmelzen stattfindenden, *auf die Gewichtseinheit bezogenen absoluten Volumenvermehrung*. Die letztere Constante heisse k_λ . Dann folgt die fragliche relative Volumenänderung

$$(1) \quad \frac{AV}{V_\lambda} = k_\lambda s_\lambda,$$

oder das hundertfache in procentischer Ausdrucksweise. Ferner findet sich noch die Beziehung, dass, falls s'_λ das specifische Gewicht des Körpers in flüssiger Form bei Schmelztemperatur bedeutet,

$$(2) \quad k_\lambda = \frac{1}{s'_\lambda} - \frac{1}{s_\lambda}.$$

Man erkennt schon hieraus sofort, dass der Grösse k_λ eine selbständige Bedeutung zukommt.

Die Ermittlung der specifischen Gewichte ist eine Frage für sich.

Aber abgesehen von dieser mehr praktischen Erwägung ist leicht zu erkennen, dass der Grösse k_λ auch in anderer Weise eine wissenschaftliche Berechtigung zukommt, insofern sie zu anderweitigen, physikalisch selbständigen Begriffen führt. So gibt das Product der Ausdehnungsconstanten mit dem Atomgewichte die relative Ausdehnung des von einer gleichen Anzahl Atomen erfüllten Raumes; oder: Die beim Schmelzen geleistete äussere Arbeit A ist, bei der in der Wärmelehre gebräuchlichen Beziehung auf die Gewichtseinheit der Stoffe, ausgedrückt im (cm g sec) System, falls B den Luftdruck pro Quadratcentimeter bedeutet:

$$A = B \cdot k_\lambda,$$

d. h. k_λ gibt ohne weiteres an, wieviel äussere Arbeit gleiche Gewichtsmengen verschiedener Stoffe bei gleichem Luftdruck beim Schmelzen leisten etc.

Nun geht aber die Verflüssigung unter Umständen bei verschiedenen Temperaturen vor sich (Uebersättigung, Ueberhitzung). Diese Thatfachen, sowie die noch zu besprechenden lassen sich ungezwungen in den Kreis der voranstehenden Erwägungen in folgender Weise einbeziehen.

Man kann jedenfalls, wenn (oder solange) reine Zustände bestehen, sodass das Volumen eine ganz bestimmte Function der Temperatur ist, dasselbe ausdrücken durch

$$V_t' = f'(t) \text{ für den flüssigen,}$$

$$V_t = f(t) \text{ für den festen Zustand.}$$

Dann beträgt der Sprung, d. h. der Volumenunterschied bei der Temperatur t

$$k_t = f'(t) - f(t).$$

k ist also eine Function von t . Die V bedeuten immer *specifische* Volumina.

Nimmt man insbesondere an, die Ausdehnung der reinen Zustände sei (wie es bei den Elementen wohl der Fall sein dürfte) ausdrückbar durch den Formeltypus:

$$(3) \quad V_t = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots)$$

für die feste,

$$(4) \quad V_t' = V_0'(1 + \alpha' t + \beta' t^2 + \dots)$$

für die flüssige Form, so kann man das Volumen des flüssigen Körpers auch darstellen durch

$$(5) \quad V_t' = V_0'(1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots) + k_t,$$

wobei dann bedeutet

$$k_t = V_t' - V_t = V_0' - V_0 + (V_0' \alpha' - V_0 \alpha) t + \dots$$

Für die Schmelztemperatur λ besteht ein bestimmtes k_λ , nämlich k_λ . Mit Einführung dieser „Constanten“ lässt sich die Gleichung (5) überführen in die Gleichung

$$(6) \quad \begin{cases} V_t' = V_0(1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots) \\ \quad + k_\lambda(1 + \alpha(t - \lambda) + \beta(t^2 - \lambda^2) + \dots) \end{cases}$$

Die Coefficienten a und b haben die Werthe •

$$a = \frac{V_0' \alpha' - V_0 \alpha}{k_{\lambda}}; \quad b = \frac{V_0' \beta' - V_0 \beta}{k_{\lambda}} \text{ etc.}$$

Dieses sind in der That constante Zahlenwerthe; es kommen also in der Gleichung ausser t nur constante Grössen vor.

In vielen Fällen gehen bei der Temperaturerhöhung auch anderweitige moleculare Zustandsänderungen (Allotropien, Modificationen) als das Schmelzen vor sich. Gesetzt, es liesse sich jede dieser Modificationen bei allen Temperaturen rein erhalten, so könnte auch für jede derselben eine Volumenformel nach dem Typus (3) und (4) aufgestellt werden. Würden dann bestimmte Uebergangstemperaturen λ_1, λ_2 etc. von einer in die andere Form bestehen, mit den zugehörigen Uebergangskonstanten $k_{\lambda_1}, k_{\lambda_2}$ etc., so würde, wie eine der obigen analoge Betrachtung ergibt, das Volumen aus einer Gleichung von der nachstehenden Form

$$(7) \quad \left\{ \begin{array}{l} V_t = V_0 [1 + \alpha t + \beta t^2 + \dots] \\ \quad + k_{\lambda_1} [1 + a_1 (t - \lambda_1) + b_1 (t^2 - \lambda_1^2) + \dots] \\ \quad + k_{\lambda_2} [1 + a_2 (t - \lambda_2) + b_2 (t^2 - \lambda_2^2) + \dots] \\ \quad + \dots \end{array} \right.$$

für die einzelnen, einander folgenden reinen Zustände gegeben sein, wobei für jeden nächstfolgenden Zustand ein additives Glied mit dem entsprechenden Factor hinzuzunehmen ist. Derartige Verhältnisse bestehen z. B. bei Phosphor und Schwefel. Im allgemeinen wird der flüssige Zustand der letzte sein.

Diese Erwägungen rechtfertigen abermals die Ermittlung der auf die Gewichtseinheit bezogenen absoluten Volumenänderungen bei der gewöhnlichen Schmelztemperatur.

Aber der bisher vorausgesetzte *sprungweise* Uebergang bei bestimmten Temperaturen (sei es in flüssige oder andere Modificationen) besteht bekanntlich in Wirklichkeit nicht, oder nur ausnahmsweise. Der Uebergang findet jedenfalls *continuirlich* innerhalb eines bestimmten Temperaturgebietes, und wie man bei vielen Thatsachen annehmen kann, unter gleichzeitigem Auftreten verschiedener, miteinander sich mischender Modificationen statt, wie z. B. bei Kalium, Wasser u. a. m. Von einer ganz bestimmten Uebergangstemperatur ist dabei in

Wirklichkeit nicht die Rede. Die Berechtigung der Uebergangsconstanten k_1 verliert jedoch auch hier nicht vollkommen ihre Bedeutung. Dieselben entsprechen den Volumendifferenzen, welche sich thatsächlich ergeben würden, falls der Uebergang bei einer bestimmten vorausgesetzten oder bei den Experimenten mehr oder minder vollkommen innegehaltenen Temperatur vollständig stattfinden würde. Bei der nunmehr folgenden Besprechung von Tellur und Schwefel wird diese Bedeutung der Constanten angewendet werden.

Tellur.

Die Handhabung und Einrichtung des Dilatometers war dieselbe wie bei Zink.

Es wurden zunächst 9,84 g Tellur geschmolzen, dann weit über den Schmelzpunkt. erhitzt, und nun der Heizbrenner gelöscht. Es zeigte sich dann Folgendes: Die Tellurkuppe stand in dem Steigrohre zunächst bis 2,55 cm; mit fortschreitender Abkühlung sank dieselbe langsam bis 2,42 cm, um dann rasch bis 2,80 cm anzusteigen, wo sie scheinbar wieder stehen blieb, um bei dem fast momentanen Auskrystallisiren der Masse auf 1,35 cm zu fallen. Weitere Versuche bestätigten dies sonderbare Verhalten des geschmolzenen Tellurs.

g	flüssig min.	flüssig max.	fest	Durchm. des Tellurstiftes
9,84	2,42 cm	2,80 cm	1,35 cm	3,16 mm
20,99	2,95 „	3,55 „	1,65 „	4,11 „
21,42	(3,45) „	3,85 „	1,95 „	4,11 „
21,42	2,63 „	3,15 „	1,20 „	4,11 „

Ich zog es vor, die Calibrirung nachträglich anzustellen, weil ich wegen der allzugrossen Sprödigkeit des Kaliglasses (die sich bei der Untersuchung des Zinks ergeben hatte) gewöhnliches Glas anwandte. Eine vorherige Calibrirung der Steigrohre wäre hierbei unsicher gewesen, da bei den hohen Temperaturen eine geringe Deformation nicht ausgeschlossen ist. Um Zweifeln zu begegnen, geschah die Auswerthung der Steigrohren durch Messung des Durchmessers des festen Tellurstiftes, welcher sich nach Abkühlung auf Zimmertemperatur

leicht aus dem Steigrohre herausschälen lässt. Die so erhaltenen Rohrweiten sind in obiger Tabelle als fünfte Reihe beigefügt. Aus der Differenz der Ablesungen der zweiten und dritten Reihe berechnet sich

$$k_{\lambda} = 0,0116; 0,0120; 0,0118; 0,0121 \text{ ccm.}$$

Im Mittel $k_{\lambda} = 0,0119 \text{ ccm.}$

Berücksichtigt man die Ausdehnung des Tellurstiftes (nach Fizeau), so ergibt sich der wenig verschiedene wahre Werth des Mittels als

$$k_{\lambda} = 0,0123 \text{ ccm.}$$

Es schien mir wünschenswerth, den eigenthümlichen Verlauf der Ausdehnung des flüssigen Tellurs etwas näher zu untersuchen.

Zu dem Zwecke stellte ich mir ein Thermoelement Platin-Eisen her. In ein 0,3 mm starkes 1,5 cm langes, unten geschlossenes Eisenröhrchen *r* Fig. 10 wurde ein 2 mm starker 5 cm langer Platinstift *p* fest eingeschraubt; auf die eiserne Hülle wurde weiter ein konisches, oben 1 cm weites Eisenrohr aufgeschraubt, das mit dem weiten Ende in eine 40 cm lange, 2 cm breite, 3 mm dicke Eisenlamelle *l* fest eingeschraubt war. An das freie Ende des Platinstiftes war ein 115 cm langer 0,75 mm dicker Platindraht angeschweisst. Die Eisenlamelle schützte den über sie horizontal hinlaufenden Platindraht vor allzu hoher und schwankender Erwärmung, so dass der Widerstand desselben keine grossen Schwankungen während der Versuche zeigen konnte. An das Ende der Eisenlamelle war ein 2 mm starker Eisendraht festgeklemmt, welcher wie der Platindraht zu zwei dicht nebeneinander ausserhalb des Digestoriums befindlichen Klemmschrauben führte; von da führten Kupferdrähte zum Galvanometer.

Die Graduierung erfolgte folgendermaassen. In einem Graphittiegel war Schnellloth geschmolzen; in dieses tauchte das Thermoelement. In das Bad wurden dann Reagenzröhrchen mit kleinen Mengen verschiedener Elemente getaucht. Im Augenblicke des Schmelzens oder Erstarrens wurde der Ausschlag abgelesen. Es ergaben sich folgende Ausschläge:

19—20°	0 mm	0 mm	0 mm
Cd (320°)	167	168	—
Zn (415°)	206	208	204
Te	—	210	206
Sb (460°)	—	230	—

Da die Schmelztemperaturen für Cadmium, Zink und angenähert für Antimon bekannt sind, so lässt sich graphisch die jedem Ausschlage zugehörige Temperatur des Bades bis in die Nähe von 500° finden. Der Schmelzpunkt des verwandten Tellurs lag danach bei 420°, nur wenig höher als der des Zinks (415°), dies zeigte auch folgender Versuch. Ein Reagenzglaschen mit Tellur wurde mitten in ein *Zink*-Bad von 4—5 cm Durchmesser getaucht; wurde nun langsam abkühlen gelassen, so erstarrte das Tellur erst, als das Bad eben begann an den Wänden fest zu werden. Eine wesentliche Ueberkaltung des Tellurs wurde durch Umrühren mit einem dünnen Eisendrahte möglichst vermieden.

Verwendet wurde ein Dilatometer in der bekannten Form mit *zwei* angeschmolzenen gleichweiten Steigrohren. Dasselbe wurde nach Füllung möglichst tief in das bedeutend über den Schmelzpunkt des Tellurs erwärmte Bad getaucht, so dass ich annehmen konnte, dass Tellur und Bad gleiche Temperatur besaßen. Die Summen der Standhöhen des Tellurs in den Capillaren betrug 4,08 cm, der zugehörige Galvanometerausschlag 240 mm, woraus sich nach den Vorbestimmungen die Temperatur zu etwa 480° (bis 490°) ergibt. Wird nun nach mehreren analogen Ablesungen das Bad abgekühlt und dabei ausgehend von 467° das Tellur in den Capillaren vorsichtig und gleichmässig abgekühlt, so wird das gesammte Tellur wärmer als das Bad bleiben, sich aber bis zum Schmelzpunkte in gleichen Zeiten um gleichviel abkühlen.

Es ergaben 11,42 g Tellur folgende Werthe der Summen der Standhöhen bei den so bestimmten Temperaturen.

(Natürlich kann den Temperaturangaben, strenge genommen, kein Werth beigelegt werden; den Zweck des Versuches, die relative Gestalt der Volumencurve näher kennen zu lernen, dürften die folgenden Beobachtungen immerhin erfüllen.)

478°	4,07 cm	446°	4,24 cm
480	4,08	443	4,28
485	4,14	440	4,37
468	4,03	437	4,40
465	3,98	434	4,58
467	4,03	431	4,60
464	4,00	428	4,60
461	4,06	425	4,58
458	4,10	422	4,58
455	4,10	420	4,58
452	4,14	420 flüssig	4,55
449	4,15	420 fest	unter 2,73 cm

Vergleicht man das sonderbare Verhalten des geschmolzenen Tellurs mit dem des geschmolzenen Schwefels, so zeigt sich zwischen beiden eine auffallende Aehnlichkeit.

Da aber beim Schwefel dies eigentümliche Volumenverhalten seinen Grund hat in dem Uebergange des flüssigen Schwefels in den (amorph-) plastischen, so darf man wohl auch für das analoge Verhalten des Tellurs den Grund in der Ueberführung des flüssigen Tellurs in eine dem plastischen Schwefel analoge allotrope Form suchen; es ist dann wahrscheinlich, dass auch das geschmolzene Tellur bei Temperaturen weit über dem Schmelzpunkte wesentlich andere physikalische Eigenschaften besitzt als in dessen Nähe. Zu derartigen Annahmen ist man um so mehr berechtigt, da eine amorphe Modification des Tellurs (ebenso wie bei Schwefel) bei Zimmertemperatur ohnehin schon bekannt ist.

Trägt man, wie es in Fig. 6 geschehen ist, die Summen der Standhöhen zu den zugehörigen Temperaturen als Abscissen auf, so erhält man, falls man die dem flüssigen und der mit „amorphes“ Tellur zu bezeichnenden Modification entsprechenden Stücke der Volumencurve beiderseits bis 450° verlängert (wie es durch die gestrichelten Linien geschehen ist), ohne weiteres die dem Uebergange entsprechende Contraction *AB*, welche sich ergeben würde, falls man die beiden Modificationen bis 450° rein erhalten könnte. Dabei ist die Annahme nöthig, dass die Ausdehnung des Glases eine einfache stetige Function der Temperatur ist; die Kenntniss derselben ist nicht nöthig; der Abstand *AB* würde sich nicht wesentlich ändern, selbst wenn sich herausstellen würde, dass bei Berücksichtigung der Glasdilatation der Ausdehnungscoefficient nur ein Minimum besitzt, ohne an irgend einer Stelle negativ zu werden.

1 cm des Tellurstiftes besass bei 20° ein Volumen von 0,0549 ccm. Da der Sprung AB etwa 0,85 cm beträgt, so ergibt sich als Constante des Ueberganges der beiden flüssigen Modificationen in einander bei 450° etwa $-0,0042$.

Denkt man sich nach den einleitenden Betrachtungen das Volumen des Tellurs in seinem Gesamtverlauf dargestellt durch die Gleichung (vgl. Gleichung (7)).

$$\begin{aligned} V_t = & V_0 (1 + \alpha t + \dots) \\ & + 0,0123 (1 + a_1 (t - 420) + \dots) \\ & - 0,0042 (1 + a_2 (t - 450) + \dots) \end{aligned}$$

und setzt $t = 420^\circ$, so ergibt sich

$$\begin{aligned} V_{420} = & V_0 (1 + \alpha t + \dots) \\ & + 0,0123 - 0,0042 (1 - 30 a_2 + \dots), \end{aligned}$$

d. h. der Volumenunterschied der amorphen und fest-krystallinischen Modificationen beträgt (unter Vernachlässigung der Glieder mit $a_2, b_2, \dots$) angenähert 0,008 ccm bei 420°.

Da, wie bekannt, das feste krystallinische Tellur, welches beim Erstarren entsteht, bei 20° das specifische Gewicht 6,25 besitzt, das feste amorphe aber 5,928, so folgt hieraus nach Gleichung (2) bei 20° $k_{20} = 0,0086$ ccm.

Der Unterschied der Volumina gleicher Gewichtsmengen ist also, falls man das amorphe Tellur mit der zweiten flüssigen Form identificirt, von der Temperatur des Ueberganges nur wenig abhängig. (Aehnlich scheint es ja auch für die entsprechenden Modificationen des Schwefels der Fall zu sein.)

Das specifische Gewicht des verwandten Tellurs fand sich schliesslich zu 6,26 bei 20°.

Schwefel.

Verwendet wurde hier und bei Selen ein Dilatometer mit Füllflüssigkeit. Obgleich monokliner und flüssiger Schwefel in einem bestimmten Volumenverhältnisse zu einander stehen, werden die Versuchsergebnisse leicht durch Spuren sich bildenden rhombischen Schwefels getrübt, welcher schon in geringen Mengen den Werth der Constanten wesentlich zu gross erscheinen lässt.

Der Schwefel bietet die Möglichkeit, die Aenderung der in Gleichung (5) der Vorbemerkungen mit k_i bezeichneten

Grösse innerhalb weiter Temperaturgrenzen direct experimentell zu bestimmen, da sich flüssiger Schwefel bekanntlich sehr leicht überkalten lässt. Ich habe eine ganze Anzahl von Versuchen ausgeführt, ohne jedoch ganz sichere Resultate zu erhalten. Ich beschränke mich daher darauf, nur wenige Zahlen zu geben. Als Minimum für den Werth der Constanten k_t ergaben mehrere Schmelzen

bei 109°	k_t 0,0283
106	0,0283
109	0,0279.

Nach Beendigung der weiter unten besprochenen Versuche ergaben die verwendeten 1,527 g (ohne Füllflüssigkeit)

bei 65°	k_t 0,0223.
---------	---------------

Ich möchte noch die Werthe von k_t hinzufügen, wie sie sich aus meinen früher angestellten Beobachtungen (Wied. Ann. 43. 174) berechnen lassen:

bei 0°	k_t 0,0156
60	0,0222
80	0,0244
100	0,0266
115	0,0287.

Bekanntlich ist der Uebergang des flüssigen Schwefels in den plastisch-amorphen bei ca. 160° mit einer Ungleichmässigkeit der Ausdehnung verbunden, ähnlich der für Tellur nachgewiesenen. Moitessier hat gezeigt (vgl. Jahresberichte d. Chemie (Will) p. 29. 1866), dass es sogar möglich ist, falls man rasch genug erwärmt, bei 160—180° eine Volumencontraction zu erhalten. Ich habe diesen Versuch wiederholt, um die Uebergangsconstante zu bestimmen. Freilich ist hierbei zu bemerken, dass die Frage, ob die entstehende Modification nur eine sehr stabile Mischung des flüssigen mit rein plastischem Schwefel darstellt, eine offene ist.

Nimmt man das specifische Gewicht des reinen flüssigen Schwefels bei 120° zu 1,80 an und den cubischen Ausdehnungscoefficienten für Glas zu 0,000023, und setzt man schliesslich das specifische Volumen des flüssigen Schwefels bei 120° gleich 1,000, so ergaben 1,523 g Schwefel bei Anwendung der nöthigen Versuchsanordnung (Vermeiden einer Erwärmung auf mehr als

130° beim Schmelzen der grossen rhombischen Krystalle und Füllen des Dilatometers, sorgfältiges Auspumpen etc.) folgende Werthe für die specifischen Volumina:

70°	0,975	174°	1,0236	183°	1,0152
80	0,979	179	1,0225	190	1,0176
100	0,989	180	1,0218	193	1,0195
120	1,000	181	1,0155		

Diese Werthe sind in Fig. 7 eingetragen und ergeben die Curve I. Um den Vergleich zu erleichtern, habe ich unter III die früher für sehr langsame Erwärmung erhaltene Curve eingetragen. Man sieht, dass sich über 180° die Curven fast decken. II zeigt die Volumencurve nach Moitessier oder Scichilone, welche den unter gewöhnlichen Verhältnissen zu erhaltenden Verlauf darstellt.

Die Neubestimmung würde, wie ersichtlich, für den Volumenunterschied AB bei 160° fast denselben Werth ergeben wie die früheren Beobachtungen. Es berechnet sich die Uebergangsconstante zu $-0,009$.

Aus den Angaben von Kopp u. a. berechnet sich schliesslich für den Uebergang vom rhombischen in monoklinen Schwefel die Constante bei 20° zu 0,028, bei 70° zu 0,031.

Selen.

Ausgegangen wurde bei den Versuchen vom amorphen Selen. Bekanntlich lässt sich diese Modification beim Erwärmen auf 100° bis 200° in zwei andere umwandeln, mit den specifischen Gewichten (bei 20°) von etwa 4,46 bis 4,51 (β -Selen) und 4,76 bis 4,80 (α -Selen), während das des amorphen (γ -Selen) 4,26 bis 4,28 beträgt.

Da die Umwandlungen zum Theil sehr langsam vor sich gehen, so wurde eine nur geringe Quantität (4,63 g) Selen verwendet. Im Dilatometer, eingerichtet wie bei Jod besprochen, diente Paraffinum liquidum als Füllflüssigkeit. 1 cm Steigrohr besass ein Volumen von 0,07414 ccm. Für die Temperaturangaben gilt dasselbe, was bei der Besprechung der Dilatometermethode mit Füllflüssigkeit bemerkt worden ist.

Um unnöthige Wiederholungen zu vermeiden, möchte ich gleich Folgendes bemerken. Als stabil zeigte sich, wie bekannt, α -Selen bis 200°, und γ -Selen unter 97° und über 220°;

die Ablesungen zwischen 97° und 220° wurden daher bei vorsichtigem Abkühlen vorgenommen. Für den Stand der Paraffin-oberfläche für α - und γ -Selen ergaben sich sehr übereinstimmende Werthe, wie sie am Schlusse der Besprechung des Selen zusammengestellt sind. Nennt man die Uebergangs-constante k , von α - in β -Selen k_1 , die von β - in γ -Selen k' , so ergab sich danach $k_1 + k' = 0,0227$ bei 20° . Aus dem specifischen Gewichte 4,27 für γ -Selen berechnet sich hieraus 4,71 für die entstandene Modification; dieselbe ist also in der That α -Selen.

Zu Täuschungen über das specifische Gewicht der reinen Modificationen könnte leicht der Umstand Anlass geben, dass unterhalb 97° jedes Gemisch von α - und γ -Selen stabil ist, wie folgende Versuche zeigen.

Es wurde γ -Selen mehrmals rasch erwärmt und dann bei ziemlich constanter Temperatur *alle 2 Minuten* der Oberflächen-stand notirt. Es ergaben sich folgende Ablesungen:

I.

117°	4,79 cm	145°	4,17 cm
121	4,79	148	3,76
130	4,73	150	3,53
135	4,63	151	3,35
141	4,52	151	3,30
143	4,40	152	3,28

II.

141°	4,92 cm	178°	3,55 cm
161	4,80	178	3,44
171	4,58	178	3,40
174	—	177	3,40
176	3,93		

III.

101°	4,68 cm	120°	3,98 cm
115	4,75	113	3,85
126	4,80	107	3,76
137	4,85	101	3,71
144	4,78	97	3,67
144	4,72	92	3,63
143	4,63	87	3,60
142	4,48	83	3,58
136	4,30	80	3,56
127	4,11	28	3,33

Der dritte Versuch unterscheidet sich nun von den beiden ersten dadurch, dass mitten während der Umwandlung von γ -Selen in α -Selen rasch abgekühlt wurde.

Alle Ablesungen sind in der beigefügten Fig. 8 zu den Curven I, II, III etc. vereinigt. *Der Zeitunterschied* zwischen den Ablesungen zweier Marken derselben Curve *beträgt immer 2 Minuten*; sonst ist die Figur ebenso wie die früheren zu verstehen.

Der dritte Versuch zeigt, dass die Umwandlungsgeschwindigkeit (welche ja nahezu proportional der Differenz zweier Ablesungen bei gleichbleibender Temperatur ist), bei 100° verschwindet; denn die Oberflächencurve III biegt bei etwa 100° scharf um. 24 Stunden später zeigte sich bei 20° noch immer derselbe Stand; das Gemisch der γ - und α -Modificationen erwies sich also als recht stabil.

Wurde nun erwärmt, so ergaben sich in gleicher Weise die (in der Figur zum Curvenstücke IV verbundenen) Ablesungen:

IV.

84°	3,59 cm	102°	3,63 cm
89	3,64	103	3,62
90	3,64	106	3,61
96	3,65	108	3,59
98	3,64	111	3,55 etc.

Die Reihe bis zur vollständigen Umwandlung in α -Selen mitzutheilen, erscheint überflüssig; es genügt, dass die Curve IV zeigt, dass die *unterhalb* 97° gehemmte Umwandlung sich erst wieder bei erneutem Erwärmen *über* 97° weiter fortsetzt. (Analog zeigte sich auch, dass der Uebergang zwischen β -Selen in α -Selen, welcher ohnehin viel langsamer erfolgt, unter 100° fast aufhörte).

Die Volumencurve für das β -Selen wurde auf folgende Weise gefunden: γ -Selen wurde bis zum Schmelzpunkte erhitzt und so lange gewartet, bis der Oberflächenstand des Paraffins zeigte, dass das Selen fast vollständig geschmolzen war. Hierauf wurde rasch abgekühlt. Es ergaben sich folgende Daten:

V.

214°	5,47 cm	136°	4,36 cm
205	5,39	128	4,26
190	5,00	122	4,20
177	4,69	115	4,16
165	4,55	108	4,10
155	4,47		
145	4,39	20	3,59

Diese Ablesungen sind in der Figur durch die Curve V verbunden. (Ein zweiter ebenso ausgeführter Versuch ergab bei 160° 4,45.)

Wurde wieder erwärmt, so begann bei 100° das β -Selen sich in α -Selen umzusetzen. Es ergab sich:

VI.

93°	4,00 cm	108°	4,00 cm	
101	4,03	112	3,93	etc.
105	—			

bis das ganze Selen umgesetzt war (Curvenstück VI).

Nimmt man wieder das spezifische Gewicht des amorphen (γ -)Selens zu 4,27 bei 20° an, so berechnet sich das des entstandenen β -Selens zu 4,46 bei derselben Temperatur.

Um indessen Täuschungen auszuschliessen, wurden folgende Versuche ausgeführt. Es ist bekannt, dass man β -Selen auch bei langsamem Erwärmen von γ -Selen über 100° erhalten kann (analog wie α -Selen). Dieses konnte jedoch nicht ohne weiteres beobachtet werden; dagegen zeigte das Selen bei Umwandlung der γ - in die α -Modification mehrmals ein Verhalten, verschieden von dem, wie es durch die Reihen I und II ersichtlich ist. So ergab sich z. B.:

VII.

83°	4,58 cm	131°	4,24 cm
92	4,65	132	4,23
104	4,74	133	4,19
115	4,62	133	4,15
128	4,34	131	4,07 etc.
129	4,26		

Die weitere vollständige Umwandlung in α -Selen wurde bei diesem Versuche nicht abgewartet; dieselbe vollzieht sich ziemlich langsam.

Das Curvenstück VII veranschaulicht das Beobachtete.

Die Differenz zweier Ablesungen gibt, wie schon bemerkt, ein relatives Maass für die Umwandlungsgeschwindigkeit. Während nun bei der *directen* Umwandlung von γ - in α -Selen, wie aus den Versuchen I und II ersichtlich ist, die Umwandlungsgeschwindigkeit *einfach* anfangs zu- und am Ende abnimmt, zeigt sich hier ein zweimaliges Anwachsen und Abnehmen, d. h. es gibt eine kurze Zeit *während* des Ueberganges, innerhalb deren *keine* Umwandlung stattfindet. Die Figur zeigt

nun, dass gerade in diesem Augenblicke sich die Curven V und VII schneiden, d. h. dass in diesem Augenblicke das Volumen des Selen gleich dem der β -Modification ist, sodass man annehmen kann, γ -Selen verwandle sich erst in β -Selen; diesem Processe schliesst sich dann sofort der weitere der Umwandlung des entstandenen β -Selen in α -Selen an. (Aehnlich geht monokliner Schwefel in rhombischen über.)

Die letzten Versuche können also als Bestätigung dafür dienen, dass die weiter oben als dem β -Selen zugehörig angesehene Curve nicht etwa nur einem Gemenge von γ - und α -Selen angehört.

Aus allen Versuchen ergeben sich für den Oberflächenstand und die zugehörigen Uebergangsconstanten:

	α -Selen cm	k_1	β -Selen cm	k'	γ -Selen cm
		0,0		0,0	
20°	(2,78	130)	3,59	096	4,19
40	(2,84	—)	3,70	—	4,31
60	(2,91	144)	3,81	101	4,44
80	2,98	—	3,93	—	4,57
100	3,06	168 ₅	4,05	106	4,71
120	3,14	—	4,17	—	4,85
140	3,23	173	4,31	111	5,00
160	3,32	—	4,45	—	5,16
180	3,42	(189	4,60	115)	5,32
200	3,52	(—	4,76	—)	5,49
220	(3,63	207	4,92	120)	5,67
240					5,86

Alle nicht direct beobachteten Werthe sind eingeklammert; sie ergeben sich aus dem übrigen Verlauf der Volumencurven.

Will man die erhaltenen Werthe der Constanten mit denen für Tellur und Schwefel vergleichen, so ist zu bemerken, dass, wie allgemein angenommen wird, α -Selen dem rhombischen Schwefel, β -Selen dem monoklinen Schwefel und krystallinischen Tellur, γ -Selen dem plastischen Schwefel und amorphen Tellur entspricht. Ein dem eigentlichen flüssigen Schwefel und Tellur entsprechendes Selen hat sich bei den Versuchen nicht gebildet, sodass nach analogen Betrachtungen, wie sie schon bei Tellur angestellt wurden, das bei Selen beobachtete k' angenähert $k_{1,2} + k_{2,3}$ ist. Es ergibt sich schliesslich folgende Zusammenstellung:

	(r h)	(m o)	(f l)	(p l)
	k_{λ_1}	k_{λ_2}	k_{λ_3}	$k' = k_{\lambda_2} + k_{\lambda_3}$
S	0,031	0,029	-0,009	0,020
Se	0,021	—	—	0,012
Te	—	0,012	-0,004	0,008

Mit Hinweis auf das Schlusskapitel ist zu bemerken, dass nicht nur die Zahlenwerthe k_{λ_2} , welche mit den beobachteten Constanten der übrigen Elemente vergleichbar sein dürften, sondern auch k_{λ_1} , k_{λ_3} und k' mit wachsendem Atomgewichte abnehmen. (Die Gesetzmässigkeit ist so auffallend, dass ich in den Schlussbetrachtungen den Werth $k_{\lambda_2} = 0,018$ für Selen glaubte benutzen zu dürfen.)

Bemerkung. Wie im Schlusskapitel angeführt ist, beträgt die Constante für Phosphor 0,019. Entsprechen sich, wie vielfach angenommen wird, gelber Phosphor ($s = 1,83$) und amorphes Arsen ($s = 4,71$), sowie rother Phosphor ($s = 2,14$) und krystallinisches Arsen ($s = 5,7$), so berechnet sich für gewöhnliche Temperaturen $k_{20} = -0,079$ und $-0,037$, und es ergibt sich die Tabelle:

P	As	Sb	Bi
- 0,079	- 0,037	—	—
+ 0,019	—	+ 0,002	- 0,0034

Beide Reihen zeigen wieder abnehmende Zahlenwerthe bei zunehmendem Atomgewichte.

Schlusscapitel.

1. Wie schon in der Einleitung bemerkt wurde, ist die in Rede stehende Volumenänderung der Elemente beim Schmelzen bisher nur wenig untersucht worden; nur für die leichter zugänglichen Elemente Schwefel, Phosphor und Jod war die Grösse derselben schon früh bekannt (durch Erman, Kopp, Billet). Dagegen wurde von Anfang an der Versuch gemacht, für eine grössere Elementenzahl wenigstens festzustellen, ob sich dieselben beim Schmelzen ausdehnen oder zusammenziehen, d. h. das Vorzeichen der Constanten zu bestimmen. Ich möchte auf die zahlreichen Untersuchungen dieser Art nicht eingehen.¹⁾

1) Vgl. Billet, Jahresber. d. Chem. p. 46. 1855; Nasmyth, Jahresber. d. Chem. p. 45, 46. 1857; Niess u. Winckelmann, Wied. Ann. **13**. p. 43. 1881.

Erst in neuerer Zeit sind durch Mallet, E. Wiedemann, E. Hagen, Vicentini und Omodei u. a. genauere Bestimmungen der *Grösse* der Volumenänderung ausgeführt worden. Soweit die mir bekannt gewordenen Beobachtungen eine Berechnung der Constanten zulassen, ist dieselbe in folgender Zusammenstellung angegeben worden; der grösseren Anschaulichkeit wegen ist in Klammern die Volumenänderung in Procenten des Volumens der festen Form beigelegt.

Phosphor:	$k_{\lambda} = 0,01902$ ccm	Kopp ¹⁾
	$k_{\lambda} = 0,0191$	A. Leduc ²⁾
	$k_{\lambda} = 0,01943$	Pisati u. Franchis ³⁾
Mittel	$k_{\lambda} = 0,019$	(3,4 ‰)
Natrium:	$k_{\lambda} = 0,02623$	(2,5 ‰) E. Hagen ⁴⁾
Schwefel:	$k_{\lambda} = 0,0275$	(5,2 ‰) Kopp ⁵⁾
Kalium:	$(k_{\lambda} > 0,030$	(2,6 bis 3,1 ‰) E. Hagen ⁴⁾
Eisen:	$k_{\lambda} = -0,0035$	(- 5,5 ‰) Th. Wrightson ¹²⁾
Brom:		(etwa 6 ‰) Pierre ⁶⁾
Cadmium:	$k_{\lambda} = 0,00565$	(4,72 ‰) Vicentini u. Omodei ⁷⁾
Zinn:	$k_{\lambda} = 0,00389$	(2,80 ‰) Vicentini u. Omodei ⁷⁾
	$0,0028$	(2,0 ‰) E. Wiedemann ⁸⁾
Jod:	$k_{\lambda} = 0,0423$	(20,4 ‰) Billet ⁹⁾
Quecksilber:	$k_{\lambda} = 0,00259$	(3,67 ‰) Mallet ¹⁰⁾
Thallium:	$k_{\lambda} = 0,00376$	(4,3 ‰) Omodei ¹¹⁾
Blei:	$k_{\lambda} = 0,00307$	(3,39 ‰) Vicentini u. Omodei ⁷⁾
Wismuth:	$k_{\lambda} = -0,00342$	(- 3,31 ‰) { Vicentini u. Omodei
	$= -0,00350$	(- 3,39 ‰) { auf verschied. Wege

Einen wenn auch geringen Anhalt für den Werth der Constanten geben weiter die Untersuchungen von Roberts und

- 1) Kopp, Jahresber. der Chemie (Liebig u. Kopp). p. 42, 43. 1855.
- 2) A. Leduc, Beibl. 16. p. 194.
- 3) Pisati u. Franchis, Ber. der chem. Gesellsch. 8. p. 70. 1875.
(Die Volumenänderung des Phosphors ist ausserdem noch von mehreren Anderen bestimmt worden.)
- 4) E. Hagen, Verh. der phys. Ges. zu Berlin 1882. Nr. 13. p. 97.
- 5) Kopp l. c.
- 6) Pierre, Lieb. Ann. 64. p. 174.
- 7) Vicentini u. Omodei, Beibl. 12. p. 177.
- 8) E. Wiedemann, Wied. Ann. 20. p. 233. 1883.
- 9) Billet, Jahresber. der Chemie p. 46. 1855.
- 10) Mallet, Beibl. 1. p. 383.
- 11) Omodei, Beibl. 16. p. 67.
- 12) Th. Wrightson, Beibl. 5. p. 188 und p. 817.

Wrightson, welche das specifische Gewicht einiger Elemente bei 20° und in flüssigem Zustande nahe dem Schmelzpunkte bestimmten. Daraus berechnet sich mit Hülfe der Formeln für die Ausdehnungscoefficienten nach Fizeau und Matthiessen

Zinn	$k_z =$	0,0072 ccm	Zink	$k_z =$	0,0097 ccm
Wismuth	$k_z =$	— 0,0035 „	Silber	$k_z =$	0,0038 „
Blei	$k_z =$	0,0063 „	Kupfer	$k_z =$	0,0001 „

Obleich unter den ersten vier, mit directen Beobachtungen vergleichbaren Werthen, die für Zinn und Blei von der Wahrheit ziemlich weit abweichen, habe ich doch die Werthe für Cu und Ag in die Betrachtungen des zweiten Schlusscapitels hinübergenommen; ebenso habe ich daselbst die Werthe 0,019 für P, 0,00256 für Hg und — 0,0085 für Fe, für welche ich die Constante nicht bestimmt habe, benutzt.

Für die Beurtheilung der Genauigkeit der einzelnen Bestimmungen der nun folgenden tabellarischen Zusammenstellung meiner Beobachtungsergebnisse geben die im Vorangehenden mitgetheilten ausführlichen Einzeldarlegungen einen Anhalt. Aus denselben ist auch ersichtlich, weshalb ich die Werthe für Kalium und Selen nur in Klammern aufführe. In der zweiten Reihe ist weiter noch die Ausdehnung in *Procenten* beigelegt, so weit sich dieselben angenähert unter Zuhülfenahme der Angaben für die specifischen Gewichte der Elemente in fester Form beim Schmelzen nach den Angaben Anderer berechnen lassen.

	k_z	%
Na	0,0264	2,5
Al	0,019	4,8
S	0,0287	5,5
Ka	(0,030)	2,5
Zn	0,010	—
Se	(0,018)	—
Br	0,0511	—
Rb	0,014	—

	k_z	%
Cd	0,0064	5,2
Sn	0,00390	2,8
Sb	0,0022	1,4
Te	0,0123	—
J	0,0434	21,1
Tl	0,0027	3,1
Pb	0,0034	3,7
Bi	— 0,0034	— 3,27

Die Procentangaben für Aluminium und Antimon liessen sich aus meinen Angaben für die specifischen Gewichte dieser Elemente berechnen.

2. Da nach dem Vorangehenden die Volumenänderung beim Schmelzen erst für den dritten Theil aller Elemente bekannt

ist, dürfte es etwas gewagt erscheinen, jetzt schon einige allgemeine Schlüsse ziehen zu wollen. Stellt man jedoch die Elemente nach der bekannten Anordnung von Mendelejew zusammen, so sieht man, dass alle bisherigen Bestimmungen sich auf Elemente der Gruppen Natrium bis Kalium beziehen, dass also für diese Gruppen der Werth der Constanten von einer zu Vergleichen genügenden Anzahl von Elementen bekannt sein dürfte. Natürlich gelten die zu besprechenden Gesetzmässigkeiten zunächst auch nur für diese Hälfte aller Elemente.

Gruppe des

Na	0,027	0,000?	0,0038?	—
Mg	—	0,010	0,0064	0,0026
Al	0,019	—	—	0,0027
Si	—	—	0,0039	0,0034
P	0,019	—	0,0022	— 0,0035
S	(0,023)	(0,018)	0,012	—
Cl	—	0,051	0,043	—
K	(0,030)	0,014	—	—

Man sieht, dass der Satz gilt:

„Der Werth der Constanten nimmt (im allgemeinen) innerhalb jeder Gruppe ab mit steigendem Atomgewichte.“

Hierbei möchte ich noch auf die Bemerkung über ein analoges Verhalten der übrigen Constanten der Schwefel- und Phosphorgruppe, welche am Schlusse der Besprechung des Selen gemacht wurde, zurückweisen.

Trägt man weiter, wie es in der Fig. 9 geschehen ist, zu den Atomgewichten als Abscissen die Werthe der Constanten als Ordinaten ein, so entsteht durch Verbindung der Endpunkte der stark gezeichnete Curvenzug. Man sieht, dass der Satz gilt:

„Die Constante ist eine ausgesprochen periodische Function der Atomgewichte; die Periode entspricht den sonst bekannten periodischen Aenderungen der Eigenschaften der Elemente. Die Gestalt der Curve ähnelt auffallend der bekannten Curve für die Atomvolumina.“

Will man die Ausdehnung der Elemente in fester Form mit dem Volumensprunge ausgedrückt durch die Constante vergleichen, so müsste man den Ausdehnungscoefficienten auch auf die Gewichtseinheit beziehen. Da aber das spezifische

Gewicht auch eine periodische Function der Atomgewichte ist, so müssen sich etwa vorhandene Regelmässigkeiten auch dann zeigen, falls man in die Figur die gewöhnlichen Ausdehnungscoefficienten (d. h. bezogen auf die Volumeneinheit) einträgt. Da dieselben bisher nur für wenig Elemente in der Nähe des Schmelzpunktes bekannt sind, habe ich es vorgezogen, für diesen ersten Vergleich die Ausdehnungscoefficienten bei 0^0 , wie sie von Fizeau und andern bestimmt worden sind, einzutragen. Die schwach gezeichneten Curvenstücke verbinden die den tausendfachen Werthen entsprechenden Punkte.

Vergleicht man die Curve der Ausdehnungsconstanten mit der neu entstandenen für die Ausdehnungscoefficienten, so sieht man, dass sich dieselben in so hohem Grade ähneln, dass ich wohl — als Hauptergebniss meiner Arbeit — den Satz aussprechen darf:

„Der Ausdehnungscoefficient der Elemente in fester Form und ihre Volumenänderung beim Schmelzen stehen in einem bestimmten Abhängigkeitsverhältnisse zu einander.“

Hierfür eine Formel aufzusuchen, oder sonst eingehendere Schlüsse zu ziehen, erscheint mir verfrüht.

Für die vielfache gütige Unterstützung bei Ausführung dieser Arbeit möchte ich auch an dieser Stelle Hrn. Geheimrath Wiedemann meinen verbindlichsten Dank aussprechen.

Fig. 1.

Fig. 10.

Fig. 4.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 8.

Fig. 5.

Fig. 9.