6. Ueber adiabatische Zustandsänderungen eines Systems, bestehend aus einem Krystall und seiner Schmelze; von G. Tammann.

Die Untersuchung adiabatischer (isentropischer) Zustandsänderungen eines Systems, bestehend aus einem Krystall im Gleichgewicht mit seiner Schmelze, führt, wie im Folgenden gezeigt wird, zum Schluss, dass bei solchen Processen in vielen Fällen das Gleichgewicht nicht merklich gestört wird. Ist für einen Krystall und seine Schmelze dieser Beziehung genügt, so ergeben sich einige einfache Gleichungen für die thermischen Haupteigenschaften des Krystalles und seiner Schmelze. Diese Gleichungen können dann direct an der Erfahrung geprüft werden. Ihre Bestätigung durch die Erfahrung würde den ersten Schluss betreffs der Erhaltung des Gleichgewichtes bei adiabatischer Zustandsänderung stützen.

Erscheinungen, die zu erwarten sind, wenn die adiabatischen Curven die Schmelzcurve schneiden.

Bezeichnet $d_s T'/dp$ die Aenderung der Temperatur bei adiabatischer Druckänderung um die Druckeinheit für die Flüssigkeit, $d_s T''/dp$ dieselbe für den Krystall und (dT/dp) die Aenderung der Schmelzpunkte für die Einheit der Druckänderung, so giebt folgende Zusammenstellung eine Uebersicht der verschiedenen Möglichkeiten, die bei adiabatischer Druckänderung eines Systems, bestehend aus einem Krystall und seiner Schmelze, beim Druck und der Temperatur des Gleichgewichtes eintreten können.

$$(1) \quad \frac{d_s T'}{dp} > \frac{d_s T''}{dp} > \left(\frac{dT}{dp} \right),$$

$$(2) \quad \frac{d_s T''}{dp} > \frac{d_s T'}{dp} > \left(\frac{dT}{dp} \right),$$

$$(3) \quad \left(\frac{dT}{dp} \right) > \frac{d_s T'}{dp} > \frac{d_s T''}{dp},$$

$$(4) \quad \left(\frac{dT}{dp} \right) > \frac{d_s T''}{dp} > \frac{d_s T'}{dp},$$

$$(5) \quad \frac{d_s T''}{d p} > \left(\frac{d T}{d p} \right) > \frac{d_s T''}{d p},$$

$$(6) \quad \frac{d_s T''}{d p} > \left(\frac{d T}{d p} \right) > \frac{d_s T'}{d p}.$$

Ändert man in einem Gefäß, in dem sich das Gemenge von Krystallen und ihrer Schmelze anfangs bei der Temperatur und unter dem Druck des Gleichgewichtes befinden, plötzlich den Druck, so wird, wenn eine der sechs Ungleichheiten besteht, zuerst eine Krystallisation oder Schmelzung auf Kosten der durch den adiabatischen Process dem System zur Verfügung gestellten Wärmemenge vor sich gehen, dieser wird dann eine weitere Druckänderung folgen, die bedingt und regulirt wird von dem Streben des Systems, sich den neuen Gleichgewichtsbedingungen unter den gegebenen Bedingungen des Wärmeabflusses anzupassen. Diese letzte Druckänderung muss aber, weil sie an den Wärmeabfluss gebunden ist, viel langsamer vor sich gehen als die erste, für die allein bestimmend die maximale Krystallisations- und Schmelzgeschwindigkeit sind.

In den einzelnen der sechs Fälle hätte man, wenn beim Schmelzen Volumenvergrößerung eintritt, folgende Vorgänge zu erwarten:

In den Fällen (1) und (2) würde nach schneller Drucksteigerung bei constanter Temperatur der Umgebung die Temperatur über die des Gleichgewichtes steigen, also schnelle Schmelzung vor sich gehen, infolge dessen würde der Druck noch nachträglich schnell steigen, ein Maximum erreichen und dann entsprechend dem Wärmefluss aus dem Gemenge von Krystallen und Flüssigkeit auf den ursprünglichen Gleichgewichtsdruck zurückfallen. Bei schneller Druckerniedrigung müsste zuerst noch ein Nachfallen und dann erst der Druckanstieg erfolgen.

In den Fällen (3) und (4) würde der anfänglichen Drucksteigerung eine schnelle Krystallisation, der ein rascher Druckabfall entspricht, folgen. Dieser würde dann in einen langsameren Druckabfall, entsprechend dem Wärmeabfluss nach dem Bade, übergehen. Bei schneller Druckerniedrigung würde der Druck zuerst schnell, dann langsam steigen. In beiden Fällen muss sich in der Curve, welche die Drucke in ihrer Abhängig-

keit von der Zeit darstellt, eine schnelle Aenderung des Druckfalles oder des Druckanstieges finden.

Im Falle (5) würde nach der plötzlichen Drucksteigerung, die Flüssigkeit auf eine Temperatur gebracht, die höher ist als die zum neuen Druck gehörige Schmelztemperatur, und der Krystall auf eine tiefere Temperatur. Bei Druckerniedrigung würde das Gegenteil stattfinden, es würde Flüssigkeit krystallisiren und die Krystalle würden schmelzen, je nachdem der eine oder der andere Process überwiegt, würden dann abgeschwächte Erscheinungen, entsprechend den Fällen (1) und (2) oder (3) und (4), sich bemerkbar machen. Im Falle (6) werden die entgegengesetzten Erscheinungen des Falles (5) eintreten.

Um die beschriebenen Erscheinungen, die nach adiabatischen Druckänderungen auftreten können, von ihrer quantitativen Seite kennen zu lernen, führen wir eine angenäherte Berechnung für einen fingierten mittleren Stoff, der unter Volumenvermehrung schmilzt, aus und legen derselben die factischen Verhältnisse eines Apparates, in dem die adiabatischen Druckänderungen ausgeführt wurden, zu Grunde. Das Gefäß des Apparates fasste 50 ccm. Einer Druckänderung von 5 Atm. entsprach eine Verschiebung des Manometerzeigers auf dem Zifferblatt von 1 mm. Dieser Druckänderung entsprach zwischen 1000 bis 2000 Atm. eine Volumenänderung des Gefäßes von 0,02 ccm. Ist die Schmelztemperatur 0° , $(dT/dp) = 0,02^{\circ}$ und unterscheiden sich die adiabatischen Coefficienten $d_s T/dp$ und $d_s T''/dp$ um 10 Proc. von (dT/dp) , so würde bei einer plötzlichen Druckänderung um 100 Atm. das System auf eine Temperatur gebracht werden, die sich um $0,2^{\circ}$ von der des neuen Gleichgewichtes unterscheidet. Es würden also, wenn die mittlere specifische Wärme des Gemenges von Krystallen und Flüssigkeit 0,4 und ihre Menge 50 g beträgt, 4 Cal. zu schneller Krystallisation oder Schmelzung zur Verfügung stehen. Beträgt ferner die Schmelzwärme 30 Cal., so würden 0,13 g schmelzen oder krystallisiren, wobei, wenn eine Volumenänderung von 10 Proc. eintritt, das Volumen des Gemenges sich um 0,013 ccm ändern würde. Dieser Volumenänderung würde dann eine Druckänderung von 3,7 Atm., also eine deutlich wahrnehmbare Grösse, entsprechen.

Bei Stoffen, die unter Volumenverkleinerung krystallisiren,

habe ich bei sehr zahlreichen plötzlichen Druckveränderungen und Drucksteigerungen an verschiedenen Punkten der Schmelzdruckcurve in einem Intervall von 4000 Atm. eine Fortsetzung der Druckänderung im Sinne der ursprünglichen plötzlichen Druckänderung niemals wahrnehmen können, trotzdem die willkürlichen Druckänderungen bis 500 Atm. gingen, die nachträglichen Aenderungen also den Betrag von 20 Atm. hätten erreichen müssen.

Auch Unstetigkeiten im Druckabfall sind bei den bezeichneten Stoffen nicht bemerkt worden, und doch hätten solche sich wohl kaum der Beobachtung entziehen können, wenn die Ungleichungen (3), (4), (5) und (6) beständen, wie aus folgenden Ueberlegungen hervorgeht.

Einer plötzlichen Druckänderung um ± 100 Atm. entspricht gewöhnlich eine Aenderung der Temperatur in dem Gemenge von Flüssigkeit und Krystallen um $\pm 2^\circ$. Dieses ist die durch die Druckänderung verursachte Differenz zwischen der Temperatur des krystallisirenden oder schmelzenden Systems und der des Bades. In dieser Nähe der Gleichgewichtstemperatur kann weder die Schmelzung noch die Krystallisation mit der ihr eigentümlichen maximalen Geschwindigkeit vor sich gehen. Beide Processe werden in diesem und einem noch grösseren Intervall in erster Linie durch die Grösse des Wärmeflusses regulirt. Man könnte nun geneigt sein, die Geschwindigkeit des Druckabfalles der Differenz der jeweiligen Temperatur und der des Gleichgewichtes, oder der Differenz der entsprechenden Drucke, proportional zu setzen. Das ist aber nicht zulässig, weil die lineare Krystallisationsgeschwindigkeit bei kleinen Unterkühlungen bedeutend schneller mit der Unterkühlung zunimmt, als der Proportionalität entspricht. Infolge dessen kann nur behauptet werden, dass die Geschwindigkeit des Druckabfalles proportional sein wird der linearen Krystallisationsgeschwindigkeit, multiplicirt mit der Oberfläche der Krystalle und der Volumenänderung bei der Krystallisation. Die Berechnung des Druckabfalles mit der Zeit auf Grundlage dieses Ansatzes aus den direct im Rohr gemessenen linearen Krystallisationsgeschwindigkeiten bei verschiedenen Temperaturen ist deshalb nicht zulässig, weil dieselbe innerhalb des hier in Betracht kommenden Temperatur-

intervalles mit dem Lumen des Rohres, von 0,2 bis 2 mm Durchmesser schnell zunimmt, in weiteren Röhren aber nicht gut verfolgt werden kann. Jedenfalls ist die Geschwindigkeit des Druckabfalles bei Stoffen, für die $\Delta v/R$ ziemlich denselben Wert hat, wie Benzol, Naphtalin, Benzophenon, Essigsäure, Aethylendibromid etc. bei gleichen Druckabständen vom Gleichgewichtsdruck ziemlich gleich und ändert sich mit der Temperatur und dem Druck nicht erheblich. Beim Druckabstand 100 Atm. vom Gleichgewichtsdruck ist die Geschwindigkeit der Druckänderung zum Gleichgewichtsdruck hin pro Minute ca. 30—40 Atm. Nun ist die Krystallisationsgeschwindigkeit aber bei 2° unterhalb des Schmelzpunktes beim Benzophenon 0,25 mm pro Minute, während die maximale Krystallisationsgeschwindigkeit 55 mm pro Minute beträgt. Demnach müsste, wenn durch die plötzliche Druckänderung das System auf eine von der Gleichgewichtstemperatur verschiedene gebracht würde, der Abfall oder Anstieg des Druckes sofort mit einer Geschwindigkeit, die ca. 200 mal grösser ist als die bei der Druckdifferenz von 100 Atm., vor sich gehen, und zwar in einem Betrage, der unter den obigen Annahmen ca. 4 Proc. der willkürlichen Druckänderung ausmachen würde. Diese schnellen nachträglichen Druckänderungen sind bei normalen, unter Volumenvergrösserung schmelzenden Stoffen, nicht beobachtet worden, wohl aber bei allen Stoffen, die unter Contraction schmelzen, wie Wasser, oder bei Stoffen, die sich bei Temperatursteigerung unter Contraction umwandeln, wie Ammoniumnitrat und Jodsilber. Bei diesen Stoffen folgt der auf- oder abwärts gerichteten gleichmässigen Bewegung des Manometerzeigers bei der willkürlichen Druckänderung nach jedem Stillstand der Bewegung des Zeigers eine schnelle Bewegung derselben in entgegengesetzter Richtung. Die Geschwindigkeit dieser Bewegung ist so bedeutend, dass man dieselbe wohl am passendsten mit dem Worte „Zuckung“ bezeichnet. Beim Wasser und Eise beträgt die Grösse der Zuckung zwischen -10° und -20° ca. 20 Proc. der ursprünglichen Druckänderung. Die für den Unterschied in den Richtungen der adiabatischen Curven und der Schmelzcurve charakteristischen Zuckungen des Manometerzeigers sind nur bei Stoffen, deren $v' < v''$ ist, beobachtet worden, nicht aber bei den normal sich verhaltenden. Da innerhalb des

ganzen untersuchten Temperatur- und Druckintervalles, die sich bei mehreren Stoffen über 80° und 4500 Atm. erstreckten, bei keinem der normalen Stoffe eine noch so geringe Zuckung des Manometerzeigers bemerkt wurde, so ist hieraus wohl zu schliessen, dass innerhalb des bezeichneten Temperatur- und Druckgebietes die adiabatischen (isentropischen) Curven der Flüssigkeit und des Krystalles in der Nähe der Schmelzcurve dieser parallel verlaufen, oder dass durch adiabatische Druckänderungen die Mengen der beiden Phasen (Krystall und Flüssigkeit) nicht oder nur in ziemlich unerheblicher Weise geändert werden.

**Folgerungen aus der Coincidenz der adiabatischen Curven
mit der Schmelzcurve.**

Untersuchen wir nun, welche weiteren Folgerungen sich aus diesem Resultat und zwar speciell in dem Falle, dass die Menge jeder der Phasen nach adiabatischer Druckänderung constant bleibt, ergeben. In diesem Fall gelten die folgenden Gleichungen:

$$(7) \quad \frac{d_s T'}{dp} = \left(\frac{dT}{dp} \right),$$

$$(8) \quad \frac{d_s T''}{dp} = \left(\frac{dT}{dp} \right),$$

$$(9) \quad \frac{d_s T'}{dp} = \frac{d_s T''}{dp}.$$

Ferner giebt die Thermodynamik folgende Beziehungen:

$$(10) \quad \frac{d_s T'}{dp} = \frac{T}{C_p'} \frac{d_s v'}{dT},$$

$$(11) \quad \frac{d_s T''}{dp} = \frac{T}{C_p''} \frac{d_s v''}{dT},$$

$$(12) \quad \left(\frac{dT}{dp} \right) = \frac{A v T}{R}.$$

Hier bezeichnet T die absolute Temperatur, v' und v'' die Volumina der Flüssigkeit und ihres Krystalles, R die Schmelzwärme, C_p' und C_p'' die specifischen Wärmen unter constantem Druck, gemessen in mechanischem Maass, schliesslich ist $Av = v' - v''$.

Vergleicht man (7) und (8) mit (10) und (11) und setzt für (dT/dp) den Wert aus (12) ein, so erhält man die Gleichungen

$$T \frac{d_p v'}{dT} = C_p' \frac{\Delta v T}{R} \quad \text{und} \quad T \frac{d_p v''}{dT} = C_p'' \frac{\Delta v T}{R},$$

nach deren Subtraction sich

$$(13) \quad T \left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT} \right) = \Delta v \cdot \frac{T(C_p' - C_p'')}{R}$$

oder

$$(14) \quad \frac{\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}}{C_p' - C_p''} = \frac{\Delta v}{R}$$

ergibt.

Aus (10) und (11) folgt unter Berücksichtigung von (9)

$$(15) \quad \frac{\frac{d_p v'}{dT}}{\frac{d_p v''}{dT}} = \frac{C_p'}{C_p''}.$$

Setzt man die rechten Seiten der Gleichungen (10), (11) und (12) einander gleich, so folgt

$$(16) \quad \frac{\frac{d_p v'}{dT}}{C_p'} = \frac{\frac{d_p v''}{dT}}{C_p''} = \frac{\Delta v}{R}.$$

Aus Gleichung (13) ergeben sich für kleine Drucke unter einer bestimmten Annahme zwei neue Gleichungen, die direct an der Erfahrung geprüft werden können. Für die Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Temperatur bei constantem Druck gilt, wie früher gezeigt wurde¹⁾, die Gleichung:

$$\begin{aligned} R_1 - R &= (C_p' - C_p'')(T_1 - T) + p(\Delta v_{T_1} - \Delta v_T) \\ &\quad - p(T_1 - T) \left[\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT} \right]. \end{aligned}$$

Hier beziehen sich die mit dem Index ₁ bezeichneten Grössen auf den Schmelzpunkt. Um über den Verlauf der Isobaren des Krystalles und der Flüssigkeit keine speciellen Annahmen zu machen, beschränken wir uns auf so kleine

1) Wied. Ann. 67. p. 872. 1899.

Drucke, dass die beiden letzten Glieder vernachlässigt werden können. Man hat dann:

$$R_1 - R = (C'_p - C''_p)(T_1 - T).$$

Für Stoffe, bei denen die adiabatischen Curven mit den Schmelzcurven zusammenfallen, ist die Differenz $C'_p - C''_p$ wahrscheinlich proportional der Temperatur. Da der Energieinhalt des Krystalles und der Flüssigkeit bei der Temperatur $T=0$ Null ist, so folgt für $T=0$ auch $R=0$. Demnach würde unter obiger Einschränkung und der letzten Annahme die Gleichung

$$(17) \quad R_1 = (C'_p - C''_p) T_1$$

gelten.

Vergleicht man (17) mit (13), so folgt:

$$(18) \quad \Delta v_1 = T_1 \left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT} \right).$$

Die Masseneinheiten einer Flüssigkeit und ihres Krystalles dehnen sich beim Schmelzpunkt so aus, als ob sich die geradlinig verlängerten Isobaren beider bei absolutem Nullpunkt schneiden würden. Diesem Satz ganz analog ist der folgende, den die Gleichung (17) giebt. Die Energiedifferenz der Masseneinheiten einer Flüssigkeit und ihres Krystalles ändert sich beim Schmelzpunkt so, als ob sie beim absoluten Nullpunkt den Nullwert annimmt.

Prüfungen der Gleichung (17) und (18) an der Erfahrung.

Das experimentelle Material, das zur Prüfung der Gleichungen (14), (15), (16), (17) und (18) zur Verfügung steht, ist nicht unbedeutend, die Werte $d_p v'/dT$, $d_p v''/dT$ und Δv sind für etwa 20 Stoffe, die Werte R , C'_p und C''_p für ca. 30 Stoffe bestimmt. Dieses von verschiedenen Beobachtern zusammengetragene Material ist aber von recht verschiedener Beschaffenheit. Besondere Schwierigkeiten machen sich bei der Bestimmung der Quotienten $d_p v''/dT$ und C''_p geltend. Ist der zu untersuchende Stoff chemisch nicht in hohem Grade homogen, so ergeben sich die Werte $d_p v''/dT$ und C''_p immer zu gross und nehmen in der Nähe des Schmelzpunktes, weil hier in sie ein Teil der Volumenänderung beim Schmelzen bez. ein

Teil der Schmelzwärme mit eingeht, ganz ausserordentlich grosse Werte an. Darum sind $d_p v''/dT$ und C_p'' aus Daten, die sich auf möglichst weit vom Schmelzpunkt entfernte Temperaturen beziehen, zu ermitteln. Aber auch betreffs der Constanten Δv und C_p' liegen recht abweichende Angaben verschiedener Beobachter vor. Δv wird häufig, weil bei der Krystallisation leicht Luftblasen von den Krystallen eingeschlossen werden, zu klein gefunden, und C_p' ist gewöhnlich aus der Differenz zweier Wärmecapacitäten, die häufig um mehrere Procente unrichtig bestimmt wurden, gefunden worden. Aus dem vorliegenden experimentellen Material sind nur die zuverlässigeren Bestimmungen ausgewählt worden, bei dieser Auswahl ist kein Gewicht auf möglichste Vollständigkeit gelegt worden.

Es folgen die zur Prüfung der Gleichung (18) notwendigen Werte für den Druck $p=1$ Atm. Δv , $d_p v'/dT$ und $d_p v''/dT$ sind gemessen in Cubikcentimetern und beziehen sich auf 1 g des betreffenden Stoffes. Unter „ Δv berechnet“ sind die Producte

$$T_1 \left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT} \right)$$

verzeichnet.

	T_1	$\frac{d_p v'}{dT} \times 10^6$	$\frac{d_p v''}{dT} \times 10^6$	Δv gef.	Δv ber.
Ameisensäure (O. Petterson)	280,5	823	410	0,1015	0,1158
Essigsäure (O. Petterson)	289,5	1009	528	0,1278	0,1392
Natrium (E. Hagen)	370,6	299	216	0,029	0,031
Kalium (E. Hagen)	335	360	276	0,029	0,028
Cadmium	595	19,6	10,9	0,0056	0,0052
Zinn	500	15,6	9,4	0,0039	0,0031
Thallium	561	12,7	8,0	0,0026	0,0026
Blei	598	11,3	7,8	0,0030	0,0021

Für die Gleichung (17) können folgende Beispiele angeführt werden. c_p' , c_p'' und r bezeichnen die specifischen Wärmen und die Schmelzwärmen, gemessen in calorischem Maass. Unter „ r berechnet“ findet man die Producte $(c_p' - c_p'') T_1$.

	T_1	c_p'	c_p''	r gef.	r ber.
Benzol (Ferche)	278	0,313	0,203	30,2	30,6
Naphtalin (Pickering)	352	0,482	0,399	24,6	29,2
$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8 + 5\text{H}_2\text{O}$ (Trentinaglia)	318	0,569	0,445	37,6	39,4
PbCl_2 (Ehrhardt)	858	0,1035	0,0707	20,9	17,3
Blei (Person)	626	0,0402	0,0320	5,4	5,1

Man darf wohl behaupten, dass die vorliegenden Ausdehnungskoeffizienten, spezifischen Wärmen, Schmelzwärmen und Volumenänderungen beim Schmelzen nicht gegen die Gültigkeit der Gleichungen (17) und (18) sprechen, man muss aber andererseits zugeben, dass das vorliegende, diesbezügliche Material nicht den Grad von Sicherheit besitzt, um diese Gleichungen zu stützen oder gar sicher zu stellen. Auch kann auf diesem Wege fürs erste nichts über die Gültigkeitsgrenze der Gleichungen in Erfahrung gebracht werden. Es mögen dieselben vielleicht nur angenähert gültig sein.

Es giebt aber auch Stoffe, bei denen nach adiabatischer Druckänderung das Gleichgewicht zweifellos nicht erhalten bleibt. Zu diesen Stoffen gehört vor allen Dingen das Wasser. Für Wasser ist bei 0° :

$$\frac{d_s T'}{d p} = - 0,00058,$$

für Eis:

$$\frac{d_s T''}{d p} = + 0,00115 \quad \text{und} \quad \left(\frac{d T}{d p} \right) = - 0,0088.$$

Hier findet sich die Beziehung

$$\frac{d_s T''}{d p} > \frac{d_s T'}{d p} > \left(\frac{d T}{d p} \right),$$

es liegt Fall (2) vor (vgl. p. 276), doch tritt hier bei der Schmelzung Contraction ein, infolge dessen ist bei der plötzlichen Drucksteigerung anfangs ein besonders schnelles Abschmelzen des Eises und dadurch ein besonders schneller Abfall des Druckes zu erwarten, das Umgekehrte bei plötzlicher Druckerniedrigung. Die Beobachtung bestätigt diese Folgerung. Dem entspricht auch der Umstand, dass beim Wasser die Gleichungen (17) und (18) sicher keine Gültigkeit besitzen,

$$\left(\frac{d_p v'}{d T} - \frac{d_p v''}{d T} \right) T_1 = - 0,00025 \times 273 = - 0,0602,$$

während Δv zu $-0,108$ gefunden wurde. Die Schmelzwärme würde sich nach (17) zu

$$(C_p' - C_p'') T_1 = -(1,00 - 0,48) 273 = 142 \text{ Cal.}$$

berechnen, während dieselbe zu 80 Cal. gefunden wurde. Beim Wasser sind also die Gleichungen (17) und (18) nicht erfüllt, dementsprechend tritt aber auch bei plötzlichen Druckänderungen in einem Gemisch von Wasser und Eis „das Zurückzucken“ des Manometerzeigers auf.

Dieses „Zurückzucken“ wurde ferner noch bei der Umwandlung des Jodsilbers und den beiden Umwandlungen des Ammoniumnitrats beobachtet. Das abnorme Verhalten dieser Stoffe ist auf Grundlage ihrer thermischen Daten zu erwarten.

Für die Modificationen des Jodsilbers, die sich bei 144° ineinander umwandeln, ergibt sich aus den Bestimmungen von G. F. Rodwell, R. Bellati und R. Romanese:

$$\frac{d_p v'}{dT} = 0,00001232, \quad \frac{d_p v''}{dT} = -0,00000178,$$

$$c_p' = 0,0544 \quad \text{und} \quad c_p'' = 0,0577.$$

Diese Werte und der früher für (dT/dp) gefundene geben die Ungleichung:

$$\begin{array}{ccccc} +0,000117 & -0,0000170 & -0,00378 \\ d_p T' & & & & \\ d p & > & \frac{d_p T''}{d p} & > & \left(\frac{dT}{dp} \right). \end{array}$$

Es liegt also hier der Fall (1), aber mit entgegengesetzter Volumenänderung vor (vgl. p. 276). Dementsprechend ist die Zuckung des Manometerzeigers der ursprünglichen Druckänderung entgegengesetzt gerichtet.

Für das Ammoniumnitrat ergeben sich nach den Bestimmungen von Bellati und Romanese beim Umwandlungspunkt $31,8^\circ$ unter dem Druck $p = 1$, bei dem sich die Modification IV beim Erwärmen in die Modification III umwandelt:

$$\frac{d_p v'}{dT} = +0,000095, \quad \frac{d_p v''}{dT} = +0,000095,$$

$$c_p' = 0,355 \quad \text{und} \quad c_p'' = 0,407,$$

demnach besteht beim Umwandlungspunkt die Ungleichung:

$$\begin{array}{ccccc} +0,0346 & +0,0032 & +0,0019 \\ \left(\frac{dT}{dp} \right) & > & \frac{d_p T''}{d p} & > & \frac{d_p T'}{d p}. \end{array}$$

Es liegt also hier der Fall (4) vor (vgl. p. 276). In der That wurde hier ein schnelles Zurückfallen bez. Aufsteigen des Manometerzeigers in entgegengesetzter Richtung der ursprünglichen Druckänderung beobachtet.

Beim Umwandlungspunkt $84,6^\circ$ des Ammoniumnitrats, bei dem sich die Krystallart III in die Art II umwandelt, ist:

$$\frac{d_p v'}{dT} = + 0,00012, \quad \frac{d_p v''}{dT} = + 0,00012,$$

$$c'_p = 0,426 \quad \text{und} \quad c''_p = 0,355,$$

es besteht also die Ungleichung:

$$\begin{array}{ccc} + 0,0028 & + 0,0023 & - 0,022 \\ \frac{d_p T''}{dp} & > & \frac{d_p T''}{dp} & > & \left(\frac{dT}{dp} \right). \end{array}$$

Es liegt hier der Fall (2), aber mit negativer Volumenänderung vor. Dementsprechend müsste die ursprüngliche Druckänderung von einer entgegengesetzten Zuckung des Manometerzeigers begleitet sein, wie in der That gefunden.

Bei den übrigen Stoffen, deren Schmelzcurven in den Arbeiten „Ueber die Grenzen des festen Zustandes II und III“ mitgeteilt sind, wurde das „Zurückzucken“ nicht bemerkt.

Die Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Temperatur und vom Druck.

Wie früher gezeigt¹⁾, gilt für die Abhängigkeit der Schmelzwärme bei constant erhaltenem Druck ohne Vernachlässigung in allen Fällen, bei denen die Beziehung

$$\frac{d_p \Delta v}{dT} = \frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}$$

besteht, die Gleichung

$$(19) \quad \frac{d_p R}{dT} = C'_p - C''_p.$$

Die Abhängigkeit der Schmelzwärme vom Druck bei constant erhaltener Temperatur ist früher (l. c.) nicht richtig dargestellt. Durch Vollziehung eines isothermen Kreisprocesses, bei dem der Stoff geschmolzen, comprimirt, krystallisirt und dilatirt wird, gelangt man zur Gleichung

1) Wied. Ann. 67. p. 872. 1899.

$$R_{p_1} - R_p = p \Delta v_p - p_1 \Delta v_{p_1} + \int_{p_1}^p p \frac{d_T v'}{d p} d p \\ + \int_{p_1}^p p \frac{d_T v''}{d p} d p - T \int_{p_1}^p \left(\frac{d_p v'}{d T} - \frac{d_p v''}{d T} \right) d p = 0.$$

Lässt man die Druckdifferenz $p - p_1$ bis $d p$ abnehmen, so wird die Summe der vier ersten Glieder auf der rechten Seite gleich:

$$(p_1 + d p) \left[\Delta v_{p_1} - \left(\frac{d_T v'}{d p} - \frac{d_T v''}{d p} \right) d p \right] \\ - p_1 \Delta v_{p_1} + p_1 \left(\frac{d_T v'}{d p} - \frac{d_T v''}{d p} \right) d p = \Delta v_p d p,$$

und es folgt

$$(20) \quad -\frac{d_T R}{d p} = \Delta v - T \left(\frac{d_p v'}{d T} - \frac{d_p v''}{d T} \right).$$

Gilt Gleichung (18), so wird

$$(21) \quad \frac{d_T R}{d p} = 0,$$

und die Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Temperatur auf der Schmelzcurve wird

$$(22) \quad \left(\frac{d R}{d T} \right) = \frac{R}{T}.$$

Zu demselben Resultat gelangt man auch auf anderem Wege. Erwärmt man das Gemenge von Flüssigkeit und Krystallen und regulirt den Druck beständig in der Weise, dass das anfängliche Gleichgewicht nicht gestört wird, so beträgt unter diesen Umständen die spezifische Wärme der Flüssigkeit c' und die des Krystalles c'' . Bewegt sich bei adiabatischer Druckänderung die Temperatur jenes Systems auf der Schmelzcurve, so braucht das System zu seiner Erwärmung bis zur neuen Gleichgewichtstemperatur keiner Wärme, folglich sind c' und c'' gleich Null.

Da

$$c' = c'_p - T \frac{d_p v'}{d T} \left(\frac{d p}{d T} \right) \quad \text{und} \quad c' = c''_p - T \frac{d_p v''}{d T} \left(\frac{d p}{d T} \right),$$

so ist

$$c'_p = T \frac{d_p v'}{d T} \left(\frac{d p}{d T} \right) \quad \text{und} \quad c''_p = T \frac{d_p v''}{d T} \left(\frac{d p}{d T} \right).$$

Aus den letzten Gleichungen folgen wiederum die Gleichungen (13), (14) und (15), und aus der Gleichung

$$\left(\frac{dR}{dT}\right) = c' - c'' + \frac{R}{T}$$

Gleichung (22).

Die Krümmung der Schmelzcurven.

Fallen die adiabatischen Curven mit der Schmelzcurve zusammen, so folgt für die Krümmung der Schmelzcurven ein relativ einfacher Ausdruck, der bei Einführung der anderweitig bestimmten Grössen die gefundene Krümmung wiedergibt.

Differenziert man die Gleichung

$$\left(\frac{dT}{dp}\right) = \frac{\Delta v T}{R},$$

indem man p als unabhängige Variable wählt, und Δv , T und R als abhängig von p und T betrachtet, so erhält man

$$(23) \quad \begin{cases} R^2 \frac{d^2 T}{dp^2} = R \Delta v \left(\frac{dT}{dp}\right) + R T \left[\frac{d_T \Delta v}{dp} + \frac{d_p \Delta v}{dT} \left(\frac{dT}{dp}\right) \right] \\ - \Delta v T \left[\frac{d_T R}{dp} + \frac{d_p R}{dT} \left(\frac{dT}{dp}\right) \right]. \end{cases}$$

Gesetzt c' und c'' werden gleich Null, dann gelten die Gleichungen (21) und (22), es heben sich das erste und dritte Glied der vorhergehenden Gleichung auf, und der Ausdruck für $d^2 T/dp^2$ vereinfacht sich zu:

$$(24) \quad \frac{d^2 T}{dp^2} = \frac{T}{R} \left[\frac{d_T \Delta v}{dp} + \frac{d_p \Delta v}{dT} \left(\frac{dT}{dp}\right) \right].$$

Die Quotienten innerhalb der Klammern haben die Bedeutung

$$\frac{d_T \Delta v}{dp} = \frac{d_T v'}{dp} - \frac{d_T v''}{dT}$$

und

$$\frac{d_p \Delta v}{dT} = \frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}.$$

$d^2 T/dp^2$ wurde bei den bisher untersuchten Stücken von Schmelzcurven durchweg negativ gefunden. In der That ist die eingeklammerte Summe der Gleichung (24), soweit die Erfahrung reicht, negativ. Ferner liessen sich die bisher durch-

messenen Stücke der Schmelzcurven mit ganz gutem Anschluss an die Erfahrung durch Gleichungen der Form

$$T - T_0 = a p - b p^2$$

darstellen. $d^2 T / dp^2$ ist also in erster Annäherung unabhängig vom Druck, dem würde entsprechen, dass auch $c'_p - c''_p$ und die eingeklammerte Summe bei Druck und Temperaturänderung auf der Schmelzcurve innerhalb des untersuchten Druck- und Temperaturintervalles sich nicht erheblich ändern.

Für Naphtalin ist beim Schmelzpunkt unter dem Druck $p = 1$ in (24)

$$\frac{T}{R} = 0,33 \frac{d_p \Delta v}{dT} \left(\frac{dT}{dp} \right) = + 0,000016 \frac{dT \Delta v}{dp} = - 0,000026$$

(geschätzt nach Angaben von C. Barus), zu setzen, $d^2 T / dp^2$ würde sich dann zu $- 0,0000033$ ergeben, während aus dem Verlauf der Schmelzcurve (dT^2 / dp^2) zu $- 0,0000036$ abgeleitet wurde.

(Eingegangen 1. December 1899.)