

Über den Schmelzpunkt „gepreßter“ Kristalle.

VON MEINHARD HASSELBLATT.

Mit 2 Figuren im Text.

1. Werden Kristalle mit einem nicht dicht schließenden Stempel gepreßt, so daß die Schmelze frei abfließen kann, so soll nach POYN-
TING¹ ihr Schmelzpunkt unter diesen Umständen wesentlich erniedrigt werden. Infolgedessen tritt bereits weit unterhalb des normalen Schmelzpunktes unter dem Stempel Verflüssigung ein, die Schmelze fließt ab und kristallisiert an pressungsfreien Stellen wieder. Hierdurch würde ein Fließen des Kristalls vorgetäuscht werden, und so soll sich beispielsweise das Fließen des Gletschereises erklären.

W. OSTWALD² und andere, zuletzt P. NIGGLI³, haben diese Theorie weiter entwickelt. Der thermodynamischen Ableitung liegt in der einen oder anderen Form stets der folgende Gedankengang zugrunde.

p soll den Druck auf der Flüssigkeit bezeichnen, $p + \Delta p$ den Druck auf den Kristallen, Δp also den Überdruck. v'' möge das spezifische Volumen der Kristalle, v' das der Schmelze bezeichnen, q die Schmelzwärme, T bzw. $T - \Delta T$ den Schmelzpunkt beim gleichmäßigen Druck p auf Kristall und Schmelze und den gesuchten Schmelzpunkt.

Wir vollziehen bei der Temperatur $T - \Delta T$ den folgenden Kreisprozeß. Wir lassen die gepreßten Kristalle durch Wärme-

¹ POYN-
TING, *Phil. Mag.* [5] 12 (1881), 32.

² W. OSTWALD, Lehrbuch der allgem. Chemie II, 2. S. 374.

³ P. NIGGLI, *Z. anorg. Chem.* 91 (1915), 107.

zufuhr unter den gesuchten Gleichgewichtsbedingungen schmelzen. Hierbei wird vom Stempel die mechanische Arbeit $v'' \cdot \Delta \Pi$ geleistet. Dann lassen wir die Schmelze unter dem Druck p sich in Kristalle derselben Temperatur $T - \Delta T$ verwandeln. Hierbei können wir nach dem zweiten Wärmesatz die Affinitätsarbeit $\frac{q \cdot -\Delta T}{T}$ gewinnen, da die Schmelze um den (stets positiven) Betrag ΔT unterkühlt ist. Die erhaltenen Kristalle bringen wir schließlich wieder unter den Druck $p + \Delta \Pi$. Die Kompressionsarbeit hierbei können wir vernachlässigen.

Da bei einem isothermen Kreisprozeß die Summe der Arbeiten gleich Null sein muß, so ist $v'' \cdot \Delta \Pi = \frac{\Delta T \cdot q}{T}$ oder als Differentialgleichung $\frac{dT}{d\Pi} = -\frac{v'' \cdot T}{q}$, wobei p als konstant gedacht ist.

Dieselbe Formel hat NIGGLI¹ mit Hilfe des thermodynamischen Potentials abgeleitet. In dieser Ableitung ist implicite derselbe Kreisprozeß enthalten.

Vergleicht man die erhaltene Formel mit derjenigen für gleichen Druck auf Kristall und Schmelze, so sieht man, daß bei sonstiger Übereinstimmung in der letzten Formel die Differenz $v' - v''$ statt $-v''$ auftritt. Die Pressung sollte also den gleichmäßigen Druck ihrer absoluten Wirkung nach weit übertreffen, für die meisten Stoffe etwa um 10—20 Mal.

2. Dies ist in ihren wesentlichen Zügen die von den erwähnten Autoren gegebene Theorie. Sie ist von G. TAMMANN² bereits einer Kritik unterzogen worden. Im Folgenden soll das Problem noch von einer etwas anderen Seite her betrachtet werden.

Zunächst fällt an dem angeführten Kreisprozeß auf, daß er sich nicht umkehren läßt. Es können sich nicht aus der Schmelze gepreßte Kristalle ausscheiden und den Druckstempel heben. Da aber während des Kreisprozesses lauter Gleichgewichtszustände durchlaufen werden sollen, so blieben die thermodynamischen Gleichungen doch anwendbar und die abgeleitete Formel wäre richtig, wenn der Prozeß sich wirklich in der angegebenen

¹ l. c.

² G. TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, Leipzig 1903, S. 162—181. *Z. anorg. Chem.* **92** (1915), 37.

Weise vollziehen liesse. Diese Voraussetzung aber soll im folgenden bestritten werden.

Wir müssen genau zwischen zwei Fällen unterscheiden. Entweder es herrscht an einem bestimmten Punkt eines Kristalls ein allseitiger Druck, welchem an der Kristalloberfläche ein Gegendruck der angrenzenden Phase gegenübersteht. Oder aber dieser Gegendruck fehlt, der Kristall wird durch eine einseitige Belastung deformiert, bis seine elastischen Kräfte die hinreichenden Gegenkräfte liefern. Diesen Zustand wollen wir als Spannung bezeichnen.

Wird nun das in Rede stehende Experiment ausgeführt, werden Kristalle unter einem nicht dicht schließenden Stempel gepreßt, so kann das Folgende eintreten. Dort, wo die Flüssigkeit frei abfließen kann, kommt es in den Kristallen nur zur Ausbildung einer Spannung. Nur dort, wo entgegen der eigentlichen Bedingung die Flüssigkeit nicht frei abfließt, kann es zu wirklichen Drucken im Kristall kommen. Dann ist aber auch die Schmelze gedrückt und der Schmelzpunkt entspricht der gewöhnlichen Schmelzkurve. Also ein Freiabfließen der Flüssigkeit schließt einen Druck an der Kristalloberfläche aus und läßt nur eine Spannung zu. Andernfalls müßte ja auch in der obersten Kristallschicht Druck herrschen, die angrenzende Flüssigkeitsschicht aber druckfrei sein; wir hätten also ein geradezu unendliches Druckgefälle, was offenbar widersinnig ist.

Für den Fall der Spannung der Kristalle durch Druck oder Zug haben nun J. W. GIBBS¹ und E. RIECKE² die Schmelzpunktserniedrigung abgeleitet.³ Diese ist stets nur sehr unbedeutend, für Eis nach RIECKE z. B. bei Beanspruchung bis zur Festigkeitsgrenze 0.017°. Nach G. TAMMANN bleibt der Effekt für fast alle Stoffe innerhalb der Fehlergrenzen der Schmelzpunktsbestimmung.

Eine Ursache hiervon ist die geringe Festigkeit der Stoffe bei ihrem Schmelzpunkt, ihre große Neigung, als Kristalle zu fließen, wodurch nur geringe Spannungen angewandt werden können. Die

¹ Thermodynamische Studien, Übersetzung von W. OSTWALD, S. 219.

² E. RIECKE, *Wied. Ann. d. Phys.* **54** (1895), 731.

³ Eine kurze Wiedergabe dieser Ableitungen findet sich in der angeführten Arbeit von G. TAMMANN.

Hauptursache ist aber, daß bei Spannungszuständen bloß die Kompressionsarbeit in Affinitätsarbeit verwandelt wird. Infolge der geringen Kompressibilität fällt sie verschwindend aus gegenüber der Arbeit des Druckes über das ganze Kristallvolumen ($\Delta p.v''$), die POYNTING, OSTWALD und NIGGLI einsetzen.

Stellen wir uns einen Kristallzylinder vor, welcher von den beiden Grundflächen her gepreßt wird. An der freien Seitenfläche soll er schmelzen. Wird der Druck auf die Oberflächeneinheit konstant gehalten bei fortschreitendem Dünnerwerden des Zylinders, so ist es klar, daß nur die mechanische Arbeit der Kompression geleistet worden ist.

Ein derartiges Gleichgewicht mit gespannten Kristallen liegt aber, wie vorhin gezeigt wurde, immer beim Pressen der Kristalle bei freiem Abfluß der Flüssigkeit vor. Der Kristall würde zuerst an den Seiten schmelzen und dort, wo Spalten der Schmelze freien Abfluß sichern, nicht aber an den Grundflächen. Wenn die ganze Kristallmasse hinreichend ausgehöhlt ist, um den Druck mechanisch nicht mehr tragen zu können, so würde ein Fließen im kristallinen Zustande oder ein Einsturz mit Nachrücken des Druckstempels erfolgen. Dies ist aber ein Vorgang mit Entropievermehrung; wirklich ausgenutzt wird für den Schmelzprozeß nur die Kompressionsarbeit.

3. Es läßt sich gegen eine praktisch beobachtbare Erniedrigung des Schmelzpunkts durch Spannung des Kristalls und erst recht durch „Pressung“ noch ein Bedenken erheben.

Die Schmelze soll hierbei einem gewöhnlichen Kristall gegenüber unterkühlt sein. Von einer spontanen Kristallisation dieser Schmelze wollen wir absehen; wohl aber erscheint es möglich, daß sich auf dem gepreßten Kristall ungepreßte Kristallschichten absetzen. Ob dieser Fall eintritt oder die neuen Kristallschichten auch Pressung zeigen müßten, läßt sich nicht ohne Experiment entscheiden. Der erstere Fall würde aber zur Folge haben, daß ein Schmelzen nur in mikroskopischem Bereich bloß vorübergehend stattfindet.

4. Wir waren zum Schluß gekommen, daß Kristalle unter Druck sich nicht in direkter Berührung mit einer ungepreßten Schmelze befinden können. Es ist aber ein indirektes Gleichgewicht zwischen beiden möglich, wenn das Druckgefälle in geeigneter Weise durch eine zwischen beide geschaltete Phase realisiert wird. Ein Beispiel bietet der folgende Apparat (Fig. 1).

In die reine Schmelze ist eine osmotische Zelle hineingestellt, gefüllt mit derselben Schmelze, in welcher aber noch ein indifferenten Stoff gelöst ist, welcher unter den Versuchsbedingungen weder auskristallisieren oder mit dem Lösungsmittel Mischkristalle bilden soll, noch auch die Fähigkeit besitzt, die für das Lösungsmittel durchlässige semipermeable Membran zu passieren. In der osmotischen Zelle sollen sich Kristalle des Lösungsmittels befinden, die mit der

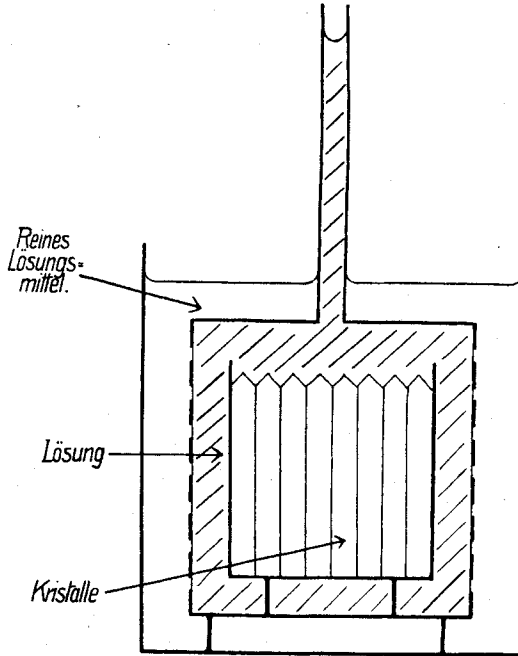


Fig. 1.

Lösung und durch deren Vermittlung auch mit der äußeren Flüssigkeit im Gleichgewicht sind.

Der Schmelzpunkt der Kristalle, wie sie ihn in der äußeren Flüssigkeit zeigen würden, wird zunächst durch den gelösten Stoff oder, wie wir auch sagen können, den osmotischen Druck der Lösung ΔP beeinflusst; ferner auch durch die hydrostatische Druckdifferenz ΔH . Nach den bekannten Formeln ist für kleine Differenzen:

$$\Delta T = \frac{\partial T}{\partial H} \Delta H + \frac{\partial T}{\partial P} \cdot \Delta P = \frac{(v' - v'') T}{q} \Delta H + \frac{-v' \cdot T}{q} \cdot \Delta P.$$

Für das osmotische Gleichgewicht ist aber die notwendige und hinreichende Bedingung $\Delta \Pi = \Delta P$ und es wird

$$\Delta T = \frac{(v' - v'') \cdot T}{q} \cdot \Delta \Pi - \frac{v' \cdot T}{q} \cdot \Delta \Pi, \quad \frac{\Delta T}{\Delta \Pi} = \frac{-v'' \cdot T}{q}, \quad (1)$$

wobei der Druck auf der Flüssigkeit p als konstant angenommen ist. Es ist dies die bereits von POYNTING abgeleitete Gleichung. Man kann sich aber leicht überzeugen, daß der Kreisprozeß in diesem Fall realisierbar ist und zwar nach beiden Richtungen. Eine Verkleinerung oder Vergrößerung des Volumens der Lösung, beispielsweise mittels eines Kolbens, würde es gestatten, eine beliebige Menge des Kristalls zu schmelzen oder sich bilden zu lassen.

Ist die Menge der Lösung verhältnismäßig klein gegenüber den beiden anderen Phasen, so stellt sich bei nicht zu großen Änderungen der Temperatur oder des Überdrucks der andere Parameter von selbst auf das Gleichgewicht ein, ohne daß eine Phase etwa ganz verschwindet.

Bei der vorhin gegebenen Ableitung hatten wir, nach Gleichsetzung von ΔP und $\Delta \Pi$, von den drei Parametern p , $\Delta \Pi$ (bzw. $p + \Delta \Pi$) und T den ersten konstant gesetzt. Nach weiterer Festsetzung von $\Delta \Pi$ war die Temperatur bestimmt und umgekehrt. Wir haben also in diesem Zweistoffsystem drei Phasen und zwei Freiheitsgrade.

Dasselbe folgt aus der Phasenregel, wenn wir beachten, daß diese unter der Annahme eines einzigen Druckes für alle Phasen abgeleitet ist. Es ist klar, daß wir für jeden neueingeführten Parameter einen Freiheitsgrad mehr erhalten. Im vorliegenden Fall führt die Annahme eines zweiten Druckes zu zwei Freiheiten statt einer.

Die Konzentration und der osmotische Druck P legen einander eindeutig fest, ebenso der osmotische Druck P und der Überdruck Π unter der Bedingung des osmotischen Gleichgewichts. Ist p der Druck auf der äußeren Flüssigkeit, so gibt uns das Gleichgewicht zwischen Lösung und Kristallen schließlich eine allgemeine Gleichung

$$T = f(p, \Pi) \quad \text{oder} \quad dT = \frac{\partial T}{\partial p} dp + \frac{\partial T}{\partial \Pi} d\Pi.$$

Der erste Differentialquotient wird durch die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung gegeben, der zweite durch die vorhin abgeleitete. Es wird also

$$dT = \frac{(v' - v'') \cdot T}{q} \cdot dp - \frac{v'' \cdot T}{q} \cdot d\Pi. \quad (2)$$

Diese Gleichung gibt uns eine Beziehung zwischen drei Veränderlichen. Diese Beziehung wird, wenn man sie nicht im Raume darstellen will, graphisch am deutlichsten, wenn man je eine der Variablen unveränderlich erhält. Man kommt so zu den drei Gleichungen:

$$dT = 0 \quad \frac{\partial p}{\partial \Pi} = \frac{-v''}{v' - v''} \quad (3)$$

$$d\Pi = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial p} = \frac{(v' - v'')T}{q} \quad (4)$$

$$dp = 0 \quad \frac{\partial T}{\partial \Pi} = \frac{-v''}{q} \cdot T. \quad (5)$$

Bei Anwendung der Gleichung (3) ist im Auge zu behalten, daß negative Drucke für Π ($= P$, dem osmotischen Druck) überhaupt nicht und für p nur sehr beschränkt realisiert werden können. Die Gleichung (3) ist auch schon von OSTWALD und von NIGGLI auf das von ihnen fingierte Gleichgewicht angewandt worden.

Die Gleichung (4) ist wieder die CLAUSIUS-CLAPEYRONsche Gleichung. Ebenso haben wir in der Gleichung (5) wieder die vorhin, benutzte Gleichung (1) wiedererhalten.

Die Gleichung (5) läßt sich auf dem p, T -Diagramm für jeden äußeren, konstant gehaltenen Druck p durch eine Π, T -Kurve darstellen. Für $p = 0$ erhalten wir beispielsweise die Kurve ab (Fig. 2).

Bei der Temperatur T_1 ist z. B. die Schmelze c ($p = 0$) im Gleichgewicht mit dem Kristall b (Π_1).

Für jeden höheren Druck auf der äußeren Flüssigkeit beginnt bei der Schmelzkurve adg wieder eine solche Kurve, deren es im ganzen eine unendliche Schar gibt. So können bei der Temperatur T_2 die Flüssigkeit f und der gepreßte Kristall e im Gleichgewicht sein, ebenso aber auch i und h und noch unendlich viele Punktpaare, entsprechend Gleichung (3).

Die soeben abgeleiteten Formeln sind formal mit den von NIGGLI abgeleiteten identisch, haben aber ein anderes Anwendungsgebiet, als NIGGLI es für seine Formeln annimmt. Bedingung für die Anwendung dieser Formel ist vor allem das Vorhandensein eines Systems,

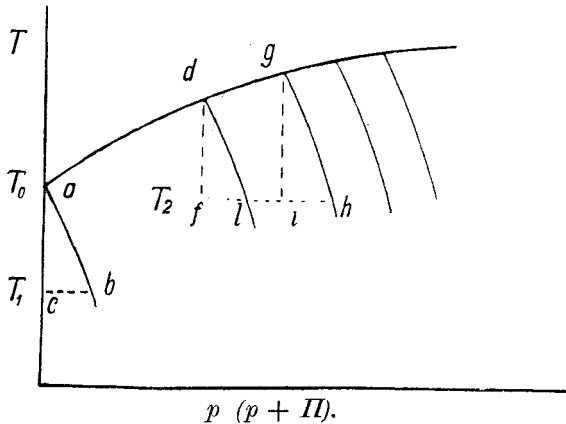


Fig. 2.

in dem die Druckdifferenz zwischen den Kristallen und ihrer Schmelze durch irgendeine Hülle, hier vermittelt einer Lösung durch eine semipermeable Membran, aufgenommen wird.

In dem von uns betrachteten Fall ist die äußere Flüssigkeit stets unterkühlt in bezug auf Kristalle beim selben Druck. Wenn dies auch im Laboratorium kein Hindernis wäre, das Experiment wirklich auszuführen, so dürften derartige Erscheinungen in der Natur sich wohl kaum abspielen. In Frage käme hierfür ohnehin wohl nur das Gefrieren von Zellsäften.

Unter den gewöhnlich auftretenden Bedingungen ist, wie wir gesehen haben, die Schmelzpunktniedrigung nur eine minimale. Sie reicht also jedenfalls nicht aus, um das Fließen von Gletschereis und von Gesteinsmassen oder von Metallen, etwa beim Drahtziehen, zu erklären. G. TAMMANN¹, der hierauf aufmerksam gemacht hat, gelang es aber auch, zu zeigen, daß alle diese Vorgänge eine andere, völlig befriedigende Erklärung finden. Es fließen nämlich die Kristalle als solche durch Bildung von Gleitflächen. Und das ist nicht nur eine gut bestätigte Theorie, sondern kann auch genau mikroskopisch beobachtet werden.

¹ l. c.; Lehrbuch der Metallographie S. 91 ff.

Andererseits ist das Fließen durch vorübergehendes Schmelzen, welches POYNTING und OSTWALD annehmen, nicht nur theoretisch ausgeschlossen, sondern es konnte auch experimentell von G. TAMMANN¹ konstatiert werden, daß eine derartige Erscheinung ausbleibt, wo sie nach den genannten Autoren erfolgen sollte.

¹ Kristallisieren und Schmelzen S. 169—181; Lehrbuch der Metallographie S. 91ff.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie. Juni 1915.

Bei der Redaktion eingegangen am 25. Juni 1915.
