

5. Ueber die Grenzen des festen Zustandes II.; von G. Tammann.

(Hierzu Taf. IV.)

In einer früheren Mittheilung unter obigem Titel¹⁾ wurde das Programm einer Untersuchung, betreffend den Uebergang aus dem flüssigen in den krystallisirten (festen) Zustand, entwickelt. Die bekannte Gleichung

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T}{r}(v' - v'')$$

wurde integrirt, wobei sich ergab, dass die Zustandsgebiete der Stoffe im krystallisirten Zustande sich nicht bis zu unendlichen Drucken ausdehnen können und dass dieses Zustandsgebiet bei manchen Stoffen sich nicht bis zur absoluten Temperatur Null zu erstrecken braucht. Die letztere Folgerung aus obiger Formel konnte dann durch eine Untersuchung über die Stabilität unterkühlter Flüssigkeiten²⁾ gestützt werden. Es ergab sich, dass bei vielen Flüssigkeiten die Stabilität in Abhängigkeit von der Temperatur ein Minimum hat. Anknüpfend an die früheren Untersuchungen wurde dann die Feststellung der Schmelzdruckcurve für einige Stoffe in Angriff genommen, wovon im Folgenden berichtet werden wird. An die Mittheilung dieser Experimentaluntersuchung knüpfen sich ferner einige Bemerkungen, welche die Beziehung der Poynting'schen Anschauungen über die Schmelzdruckcurve zum Gegenstande haben, die Ostwald'sche Hypothese über die Stabilität unterkühlter Flüssigkeiten beleuchten und sich schliesslich auf ein von Heydweiller beobachtetes Phänomen erstrecken.

Frühere Messungen über den Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt.

Da die Methoden und Resultate früherer Beobachter, wie R. Bunsen, W. Thomson, A. Battelli und anderer in den Lehrbüchern zu finden sind, sollen hier nur die neueren Messungen

1) Wied. Ann. **62**. p. 280. 1897.

2) Zeitschr. f. physik. Chem. **25**. p. 441. 1898.

erwähnt werden und von diesen hauptsächlich solche, die sich über grössere Druckintervalle erstrecken. Ausser diesen besitzen wir noch sehr sorgfältige Messungen von Ferche¹⁾ und Visser²⁾ über den Einfluss des Druckes auf den Schmelzpunkt des Benzols und der Essigsäure, doch ist hier der Druck nur in sehr engen Grenzen variiert worden. Die einzig sicheren Messungen über den Einfluss bedeutender Drucksteigerungen auf den Schmelzpunkt sind von Amagat³⁾ und Barus⁴⁾ ausgeführt worden. Amagat untersuchte den Tetrachlorkohlenstoff bis zu Drucken von 1160 Atm. und Barus das Naphtalin bis zum Drucke von 1435 Atm.

Amagat hatte an seinem Apparat ein Fensterchen angebracht, welches gestattete, direct das Schmelzen und Krystallisiren des Tetrachlorkohlenstoffs mit dem Auge zu verfolgen. Seine Resultate findet man in folgender Tabelle.

t	p	
- 24,7	1	Regnault
- 19,5	210	Atm.
0,0	620	
10,0	900	
19,5	1160	

- Es fällt schwer die von Amagat bestimmten Punkte der Schmelzdruckcurve des Tetrachlorkohlenstoffs durch eine Curve zu verbinden. Er selbst weist auch darauf hin, dass bei verschiedenen Versuchen verschiedene polymorphe Formen des Tetrachlorkohlenstoffs sich bildeten. (Vgl. die Photogramme Amagat's.) Demnach brauchen die von Amagat bestimmten Punkte nicht der Schmelzdruckcurve ein und derselben Modification anzugehören, sie können sich auf verschiedene Schmelzdruckcurven der verschiedenen Modificationen beziehen. Näheres hierüber findet man späterhin beim Tetrachlorkohlenstoff. Durch den Umstand, dass beim Tetrachlorkohlenstoff mehrere polymere Modificationen auftreten, wird diese Substanz durchaus ungeeignet zum Studium der Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck, da für jede Modification nur ein gewisses Gebiet

1) Ferche, Wied. Ann. **44**, p. 265. 1891.

2) Visser, Rec. Pays-Bas **12**, p. 101. 1893.

3) Amagat, Compt. rend. **105**, p. 165. 1887.

4) Barus, Bullet. Geolog. Survey Nr. 96. 1892.

der Schmelzdruckcurve leicht zu realisiren ist und man nie sicher sein kann, dass wirklich nur eine der verschiedenen polymorphen Modificationen mit der Flüssigkeit in Berührung ist. Lässt man die Druckbestimmung Amagat's bis $-19,5$, als offenbar einer anderen Schmelzdruckcurve angehörig, bei Seite, so bleiben nur die letzten drei Bestimmungen übrig. Innerhalb dieses kleinen Druckintervalles von 500 Atm. verläuft die Curve geradlinig.

Barus maass die Volumenänderungen des Naphtalins bei verschiedenen Temperaturen und Drucken. Betreffs seiner originellen Versuchsanordnung muss auf das Original verwiesen werden. Beistehendes Diagramm (Fig. 1) erläutert die gewonnenen Resultate. Bei constanter Temperatur ändert sich bei Drucksteigerung das Volumen des geschmolzenen Naphtalins auf dem Wege AC . Der Schmelzdruck

p_1 , unter dem bei dieser Temperatur flüssiges und krystallisirtes Naphtalin im Gleichgewicht sind, kann bei B auf der Isotherme überschritten werden, ohne dass Krystallisation eintritt. Wie weit das flüssige Naphtalin in diesem Gebiete, in welchem das krystallisirte stabiler ist, realisirt werden kann, hängt von dem spontanen Krystallisationsvermögen der unterkühlten Flüssigkeit der Anzahl spontan sich in der

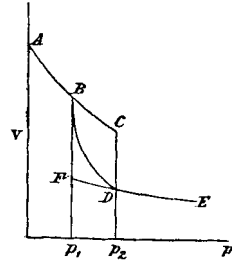


Fig. 1.

Volumeneinheit während der Zeiteinheit bildenden Keime ab. Beim Naphtalin ist diese Anzahl ziemlich bedeutend, daher das Stück BC relativ kurz. Die dem Stück BC der Isotherme entsprechende Druckdifferenz $p_2 - p_1$ wird also von der Menge des Naphtalins und der Zeit abhängen, während welcher das flüssige Naphtalin bei höheren Drucken als p_1 erhalten wird. Je langsamer der Druck gesteigert wird, um so kleiner wird $p_2 - p_1$ und schliesslich sogar Null werden. Es wird dann der Schmelzdruck mit dem sogenannten Erstarrungsdruck zusammenfallen. Während der Schmelzdruck p_1 unabhängig von der Masse des Stoffs und der Zeit ist, hängt der Erstarrungsdruck p_2 von diesen Factoren ab. Lässt man, nachdem alles krystallisirt ist, den Druck sinken, so ändert sich das Volumen des Krystallisirten längs DF . Bei F tritt

dann Schmelzung unter Volumenzunahme ein. Ist der Stoff nicht ganz rein, so wird wegen Schmelzdruckerhöhung die Schmelzung schon vor Erreichung des Druckes p_1 beginnen und das Volumen nicht in dem Punkte F eine sprunghafte Aenderung erleiden, sondern schon früher wird längs einer über DF liegenden Curve der Volumenanzwachs beginnen und sich vollziehen. Dieser Umstand behindert aber die Bestimmung des Schmelzdruckes p_1 nicht, da mit fortschreitender Schmelzung der Einfluss der Beimengungen, entsprechend der Bildung verdünnterer Lösungen, immer geringer wird.¹⁾ Man hat also als Schmelzdruck denjenigen zu betrachten, bei welchem beim Verschwinden des Krystallisirten der Knick in der Isotherme eintritt. Punkt B .

Barus vergleicht die Aenderung des Volumens längs dem Wege $BCDFB$ mit der magnetischen Hysteresis. Diese Analogie ist eine rein äusserliche und nur in der Form des Weges bei beiden Processen vorhanden. Die magnetische Hysteresis drückt die Nichtumkehrbarkeit der Processe der Magnetisirung und Entmagnetisirung aus. Der Schmelzprocess in Gegenwart beider Phasen ist ein umkehrbarer Process und der von Barus durchschrittene Umweg kann nur dann zurückgelegt werden, wenn, wie es bei den Barus'schen Versuchen der Fall war, anfangs die feste Phase fehlt, oder wenn der Process nicht isotherm geführt wird.

Barus fand für Naphtalin folgende Schmelzdrucke:

t	p	$\frac{\Delta p}{\Delta t}$
79,2	1	
83,0	80	26,0
90,0	277	27,7
100,0	567	28,3
130,0	1435	28,7

Die letzten vier Punkte liegen auf einer Curve, die sich ein wenig zur p -Axe hin krümmt.

Ausser den Messungen von Amagat und Barus, die sich dadurch auszeichnen, dass sie bei bedeutenden Drucken

1) Petterson, Journ. f. prakt. Chem. 24. p. 302. 1881.

ausgeführt wurden, sind hier noch die Messungen Damien's¹⁾ und schliesslich die Demerliac's²⁾ zu berücksichtigen.

Damien trug den zu untersuchenden Stoff in dünner Schicht auf die vergoldete Fläche einer Metallbüchse, getheilt in zwei Abtheilungen für zwei verschiedenen temperirte Wasserströme. Ist der Stoff auf der Fläche über der Abtheilung mit kälterem Wasser fest und auf der mit wärmerem flüssig, so liegt der Schmelzpunkt zwischen den Temperaturen des Wassers beider Abtheilungen. Da die Zustandsänderung des Stoffs auf der vergoldeten Fläche gut sichtbar wird und jenes Temperaturintervall sehr klein genommen werden kann, so kann der Schmelzpunkt des Stoffs mit grosser Sicherheit bestimmt werden. Zur Bestimmung der Abhängigkeit des Schmelzpunktes vom Druck wurde die vergoldete Fläche mittels einer fensterartigen Vorrichtung geschlossen. Durch Einpumpen von Luft in die so gebildete Kammer wurde der Druck auf den zu untersuchenden Stoff erhöht. Seine Resultate gab Damien in Form folgender Gleichungen, z. B.

$$\text{Paraffin} \quad t = t_{p=1} + 0,0298 (p - 1) - 0,0000523 (p - 1)^2$$

$$\text{Mononitronaphtalin} \quad t = t_{p=1} + 0,0210 (p - 1) - 0,0000610 (p - 1)^2$$

$$\text{Diphenylamin} \quad t = t_{p=1} + 0,0241 (p - 1) - 0,0000850 (p - 1)^2$$

$$\text{Naphtylamin} \quad t = t_{p=1} + 0,0170 (p - 1) - 0,0001030 (p - 1)^2$$

Darnach musste beim Paraffin unter dem Drucke von 285 Atm., beim Mononitronaphtalin bei 173, beim Diphenylamin bei 143 und beim Naphtylamin bei 83 Atm. ein Maximum des Schmelzpunktes liegen. Ein solches kann aber nur dann auftreten, wenn die Volumina des Flüssigen und Krystallisirten gleich werden. Diese Gleichheit kann aber nur bei sehr viel höheren Drucken eintreten. Allen bisherigen Erfahrungen nach über die thermodynamische Oberfläche des Flüssigen und Krystallisirten kann bei jenen niedrigen Drucken von einer Gleichheit der Volumina nicht die Rede sein. Ausserdem ergaben directe Messungen von Barus über die Volumendifferenz zwischen flüssigem und festem Naphtalin, dass die bei 83° und 80 Atm. Druck 23 Proc. betragende Volumenänderung

1) Damien, Compt. rend. 108. p. 1160. 1889.

2) Demerliac, Compt. rend. 124. p. 75. 1897.

beim Zustandswechsel, bezogen auf das Volumen des flüssigen unter den genannten Bedingungen, sich bei 100° und 567 Atm. auf nur 19,8 Proc. verringert. Bei noch höheren Drucken und Schmelztemperaturen wird für denselben Druckzuwachs die Verkleinerung der Volumenänderung noch geringer. Da nun die von Damien untersuchten Stoffe, sowohl betreffs ihrer Schmelzpunktsänderung durch Druck, als auch ihrer Compressibilität nach sich sehr ähnlich verhalten, so können die bei niedrigen Drucken von Damien gefundenen Maxima der Schmelzdruckcurven diesen nicht eigenthümlich sein, sondern ihr Auftreten muss durch Verhältnisse bedingt sein, die durch seine Versuchsanordnung geschaffen worden sind. Damien steigerte den Druck durch Luftzufuhr in den Hohlraum über dem zu untersuchenden Stoff. Hierdurch bildeten sich Lösungen von Luft, deren Concentration mit steigendem Drucke wächst. Durch die Auflösung von Luft sinkt die Temperatur des Schmelzpunktes. Infolge dessen beziehen sich die Bestimmungen Damien's nicht auf einen Stoff constanter Zusammensetzung. Beim Naphtylamin, dessen Schmelzpunkte über den maximalen Schmelzpunkt bei 83 Atm. hinaus verfolgt wurden, wird offenbar die Schmelzpunktserniedrigung durch die gelöste Luft bald grösser als die Schmelzpunkterhöhung, hervorgerufen durch die Drucksteigerung, infolge dessen trat ein Maximum des Schmelzpunktes schon bei 83 Atm. auf.

Schliesslich hat Demerliac einige Messungen über die Abhängigkeit des Schmelzpunktes des p-Toluidins vom Druck mitgetheilt. Zwischen 160 und 180 Atm. beträgt die Aenderung des Schmelzpunktes dieses Stoffs nach Demerliac nur 0,002°, während dieselbe zwischen 0 und 10 Atm. 0,187° beträgt. Eine solche Abnahme ist aus den oben mitgetheilten Gründen unmöglich. Welche Fehlerquellen dieselbe bewirkt haben, lässt sich aus der unvollständigen Mittheilung Demerliac's nicht entnehmen.

Wie man aus der oben mitgetheilten Uebersicht der bisher vorliegenden Bestimmungen von Schmelzdrucken ersieht, ist am weitesten die Curve für Naphtalin von Barus bis 1435 Atm. verfolgt worden. Da diese Curve fast geradlinig verläuft, dT/dp mit steigendem Druck nur so wenig abnimmt, dass

diese Abnahme als nicht sicher constatirt betrachtet werden kann, so kam alles darauf an, die Schmelzdruckcurven für einige Stoffe bis zu möglichst hohen Drucken zu verfolgen. Fürs Erste sind nun solche Messungen bis zu 3500 kg pro 1 qcm ausgedehnt worden.

Der Druckapparat.

Diese Untersuchung wurde ermöglicht durch eine Schenkung des Hrn. G. Wege in St. Petersburg an das von mir geleitete Institut. Den Druckapparat lieferte die Firma Schäffer und Budenberg, Magdeburg-Buckau. Während der Untersuchung erfreute ich mich der Unterstützung des Institutsmechanikers Hrn. G. Rühl's. Der Apparat bestand im wesentlichen aus einem Cylinder, welcher mittels einer Röhre mit einer Presspumpe und einem Manometer verbunden war. Ein Hahn erlaubte die Presspumpe so abzuschliessen, dass das Innere des Manometers und des Cylinders in Verbindung blieben. Das Innere des Cylinders fasste 100 ccm. In diesem cylinderförmigen Hohlraum wurde ein Glasrohr, verengt am offenen Ende und gefüllt mit dem zu untersuchenden Stoff, versenkt, nachdem an dem offenen verjüngten Ende des Glasrohres ein kleines Gefäss, gefüllt mit Quecksilber, befestigt war. Nach Füllung des übrig gebliebenen Hohlraumes mit Leinöl wurde der Cylinder mittels eines Stahlstückes, welches durch eine Schraube an die Oeffnung des Cylinders gedrückt wurde, geschlossen. Im Glasgefäss befanden sich ca. 50 ccm des zu untersuchenden Stoffs. Nach Füllung des Cylinders wurde derselbe in eine Holztonne, gefüllt mit Kältemischung, Eis oder Wasser, gestellt. Zwei Rührer, getrieben von einem Wassermotor, hielten das Wasser des Bades in beständiger Bewegung. Durch Zugiessen von heissem oder kaltem Wasser wurde die Temperatur gehoben oder erniedrigt und durch einen regulirbaren Dampfstrom während einer Messung im Laufe einer Stunde bis auf einige 0,01 Grade constant erhalten. Wichtig als nothwendige Bedingung des Verfahrens folgender Messungen ist der Umstand, dass der Apparat untadelhaft bis zu 4000 kg pro 1 qcm schloss.

Methode der Messungen.

Die Aufsuchung des Gleichgewichtsdruckes zu einer bestimmten Badtemperatur gründet sich auf Folgendem. Aendert man bei constanter Badtemperatur den Druck im Cylinder, welcher den krystallisirten Stoff enthält, so erfolgt bei vollständig dichtigem Abschluss des Inneren desselben eine entgegengesetzte Druckänderung im Betrage von 10—15 Proc. der ursprünglichen Druckänderung. Tritt dagegen Schmelzung ein, so ist die hierdurch verursachte Druckänderung im Vergleiche zur ursprünglichen bedeutend grösser. Voraussetzung hierbei ist, dass die willkürliche Druckänderung nicht grösser ist als diejenige, welche vor sich gehen würde, wenn alles Krystallisirte schmelzen würde. Letztere beträgt bei den hier untersuchten Stoffen unter den Versuchsbedingungen 500 bis 700 Atm. Ausnahme vgl. Dimethyläthylcarbinol. Aus den am Manometer abzulesenden Druckänderungen kann man also erfahren, ob bei einer bestimmten Temperatur die Schmelzung begonnen hat oder nicht. Um nicht durch die Erscheinung der Unterkühlung behindert zu werden, wurde immer dafür gesorgt, dass beim Beginn der Messungen der zu untersuchende Stoff vollständig krystallisirt war. Zu Beginn des Versuches, nachdem man den ungefähren Schmelzdruck für die Temperatur des Bades erfahren hat, wird, um ungefähr die Hälfte des Stoffes im flüssigen Zustande zu erhalten, damit eventuelle Verunreinigungen möglichst wenig auf das Resultat wirken können, eine grössere Druckverminderung um 200 Atm. vorgenommen. Nachdem nun der Druck auf einen dem Schmelzdruck sehr nahen gestiegen ist, wird jetzt der Druck um ca. 100 Atm. erhöht, es tritt dann ein Abfall desselben ein, bis das Manometer etwas oberhalb der ersten Einstellung zur Ruhe kommt. Würde man lange genug warten, so würden diese beiden Einstellungen bei steigendem und fallendem Druck identisch werden, derselbe Druck würde sich beim Schmelzen und Krystallisiren einstellen. Um nicht das ziemlich umfangreiche Beobachtungsprotocoll mitzutheilen, sind nur wenige Beispiele zur Erläuterung des Verfahrens mitgetheilt.

Benzol.

Zeit	Druck	Temperatur, uncorrectirt
4 ^h 58 ^m	330	18,01
4 59	390	18,00
5 3	440	18,00
5 6	442	18,00
5 11	442	18,00
5 12	530	18,00
5 19	454	18,00
5 22	450	18,00
5 28	450	18,00

Hier interpolirt man den Gleichgewichtsdruck 446 kg pro 1 qcm bei der corrigirten Temperatur 17,80°. Trotzdem der ursprüngliche Druck 100 kg unter und dann ungefähr ebenso viel über dem Gleichgewichtsdruck lag, beträgt der Unterschied zwischen den bei steigendem und fallendem Drucke erreichten Einstellungen nur 8 kg.

Benzol.

Zeit	Druck	Temp., uncor.	Zeit	Druck	Temp., uncor.
11 ^h 10 ^m	3360	79,57	11 ^h 32 ^m	3410	79,70
11 11	3380	79,60	11 34	3420	79,72
11 12	3390	79,64	11 37	3420	79,70
11 13	3400	79,70	11 41	3420	79,70
11 15	3404	79,70	11 43	3490	79,70
11 17	3404	79,72	11 45	3478	79,72
11 20	3404	79,72	11 47	3470	79,70
11 21	3500	79,72	11 49	3462	79,69
11 22	3490	79,70	11 51	3460	79,72
11 25	3480	79,70	11 53	3460	79,70
11 27	3478	79,72			
11 29	3476	79,69			
11 31	3476	79,70			

Aus den beiden Paaren von Einstellungen folgt der Gleichgewichtsdruck 3440 kg bei der corrigirten Temperatur 79,68°. Die Differenz bei dem ersten Paar der Einstellungen beträgt 72 kg und beim zweiten 40 kg.

Benzophenon.
Bei steigender Temperatur.

Zeit	Druck	Temp., uncor.	Zeit	Druck	Temp., uncor.
7 ^h 47 ^m	1230	75,10	8 ^h 16 ^m	1090	75,13
7 48	1180	75,11	8 17	1072	75,12
49	1150	75,12	8 19	1058	75,13
52	1120	75,10	8 22	1050	75,10
7 56	1105	75,12	8 27	1045	75,12
8 0	1100	75,12	8 30	1045	75,13
8 1	940	75,12	8 31	1000	75,13
8 2	965	75,12	8 33	1015	75,13
8 4	978	75,13	8 34	1020	75,13
8 6	990	75,10	8 36	1026	75,12
8 11	1000	75,12	8 40	1030	75,13
8 15	1003	75,13	8 42	1032	75,12
			8 45	1032	75,13

Aus den beiden Paaren von Einstellungen folgt der Gleichgewichtsdruck 1052 und 1038 bei der corrigirten Temperatur 75,04°. Die Differenz der Einstellungen bei dem ersten Paar der Einstellungen beträgt 97 kg, beim zweiten 13 kg.

Benzophenon.
Bei fallender Temperatur.

Zeit	Druck	Temp., uncor.	Zeit	Druck	Temp., uncor.
1 ^h 8 ^m	940	75,10	1 ^h 36 ^m	1010	75,13
1 10	962	75,10	1 37	1015	75,13
1 12	978	75,11	1 38	1020	75,12
1 14	995	75,11	1 40	1025	75,12
1 18	1002	75,12	1 42	1028	75,12
1 20	1004	75,13	1 45	1033	75,12
1 22	1007	75,12	1 47	1034	75,12
1 23	1115	75,12	1 49	1034	75,13
1 24	1100	75,13	1 50	1080	75,13
1 25	1095	75,12	1 51	1075	75,13
1 27	1090	75,13	1 52	1070	75,12
1 30	1080	75,12	1 54	1063	75,12
1 33	1079	75,12	1 56	1060	75,13
1 25	1079	75,12	1 58	1058	75,12
			1 60	1058	75,13

Bei der corrigirten Temperatur $75,04^{\circ}$ ergibt sich der Gleichgewichtsdruck zu 1043 und richtiger zu 1046 kg. Im ersten Falle beträgt die Differenz der Einstellungen 72, im zweiten 24 kg. Bei steigender Temperatur des Bades betrug der zweite Gleichgewichtsdruck 1038, von dem hier gefundenen um nur 6 kg verschieden.

Wo in den folgenden Tabellen bei einer Temperatur zwei Schmelzdrucke verzeichnet sind, ist, wie die zweite und dritte Tabelle näher beschreibt, verfahren. Hier wurde der Schmelzdruck zuerst nach zwei grösseren Druckänderungen erreicht und dann nochmals derselbe nach zwei kleineren Druckänderungen aufgesucht. Je zwei zu einander gehörige Einstellungen unterscheiden sich voneinander um Beträge, welche neben den interpolirten Drucken unter *D* aufgeführt sind. Die Differenz der Einstellungen ist bei dem zweiten Paar fast immer kleiner als bei dem ersten Paar. Infolge dessen hat man den aus dem zweiten Paar der Einstellungen interpolirten Werth als sicherer als den aus dem ersten Paar interpolirten zu betrachten. Da die Differenzen der zweiten Einstellungen ca. 20 kg betragen, im Vergleich zu den absoluten Grössen der Gleichgewichtsdrucke also recht klein sind, so kann man als Interpolation das arithmetische Mittel beider Einstellungen gelten lassen. Berechtigung hat dieses Verfahren nur dann, wenn unter den Bedingungen zweier zu einander gehöriger Einstellungen die Schmelzgeschwindigkeit gleich der Krystallisationsgeschwindigkeit ist. Man bemerkt, dass die Differenz zweier zu einander gehöriger Einstellungen mit dem Drucke zunimmt. Dieses kann von einer Abnahme der Krystallisationsgeschwindigkeit oder der Schmelzgeschwindigkeit oder auch von einer Zunahme der Schmelzwärme herühren.

Zur Gewinnung zweier Paare von Einstellungen bedarf es, wie man aus dem zweiten und dritten Beispiele ersieht, mindestens einer Stunde. 20 Min. bis zur Herstellung der Temperatur des Bades im Glasrohr mit dem zu untersuchenden Stoff und mindestens 40 Min. zur Ausführung der Einstellungen. In früheren Versuchen über die Abhängigkeit der Leitfähigkeit von Lösungen vom Druck wurde gefunden, dass sich eine Temperaturstörung in einem ganz ähnlichen System

wie das hier benutzte Eisencylinder, mit Glasgefäß, im Laufe von 15 Min. ausgleicht. Hier liegen die Verhältnisse etwas ungünstiger, da das Leitvermögen für Wärme aller hier untersuchten Stoffe schlechter ist als für Wasser und weil auch das Leitvermögen des Leinöls schlechter ist als das des Wassers. Um sich zu vergewissern, dass sich die beobachteten Schmelzdrucke wirklich auf die Badtemperatur beziehen, wurden die zuerst bei steigender Badtemperatur ausgeführten Messungen nochmals bei fallenden Temperaturen wiederholt. Auf Taf. IV sind die bei steigenden Temperaturen ausgeführten Messungen mit Kreuzen und die bei fallenden Temperaturen ausgeführten mit Punkten bezeichnet. Beim Benzol, Dimethyläthylcarbinol, Trimethylcarbinol und Benzophenon sind Messungen bei steigender und fallender Temperatur des Bades vorgenommen worden, bei den übrigen Stoffen nur solche bei steigender Badtemperatur. Man überzeugt sich leicht, indem man die graphische Darstellung der Resultate überblickt, dass die bei fallenden Temperaturen erhaltenen Schmelzdrucksbestimmungen sich von denen bei steigender Badtemperatur nur beim Benzol erheblicher voneinander unterscheiden. Es ist dieser Umstand um so merkwürdiger, als gerade hier die Unterschiede der Einstellungen bei fallendem und steigendem Druck besonders klein sind. Bei den übrigen Stoffen sind die Unterschiede der Bestimmungen bei fallender und steigender Temperatur nicht grösser als die zweier Einstellungen bei fallendem und steigendem Druck.

Man könnte den Vorwurf machen, dass durchweg nicht lange genug gewartet wurde, und könnte fordern, dass solange bei jeder Einstellung zu warten wäre, bis der Inhalt des Glasrohres sicher die Badtemperatur angenommen hat. Doch wäre man auch bei Verdoppelung der Beobachtungszeit doch nur zu wenig anderen Resultaten gekommen, da, wie man an den zufällig herausgegriffenen Beispielen ersieht, schon 5 Min. nach der Druckänderung der Druck sich so langsam ändert, dass während der folgenden 5 Min. sich seine weitere Aenderung der Beobachtung entzieht. Viel wichtiger, als die Beobachtungszeit noch zu verlängern, war es dem Gleichgewicht von zwei verschiedenen Seiten sich zu nähern, und hierdurch die Schmelzdruckcurve innerhalb nicht weiter Grenzen festzulegen.

Man ersieht, dass man bei Schmelzdrucksbestimmungen sehr viel länger bis zum Temperatenausgleich zu warten hat, als bei Dampfspannungsbestimmungen. Die Gründe hierfür liegen so klar zu Tage, dass eine weitere Auseinandersetzung derselben wohl unnöthig ist.

Die, wie oben beschrieben, erhaltenen Beobachtungsdaten bedürfen noch einer Correctur. Die Angaben der Quecksilberthermometer sind noch auf das Wasserstoffthermometer der physikalischen Reichsanstalt zu reduciren. Diese Reduction ist durchgängig ausgeführt worden. Ferner bedürfen noch die Manometerangaben einer Controle. Ein Taitmanometer, welches über 1000 kg Druck das von Schäffer & Budenberg gelieferte Bourdonmanometer zu verificiren gestattet hätte, stand nicht zur Verfügung. Doch glaube ich annehmen zu dürfen, dass innerhalb der hier vorkommenden Druckgrenzen das Manometer bis auf 2 Proc. richtig den Druck wiedergegeben hat. Erstens wurde von der genannten Firma die Mittheilung, dass die Herstellungsart des Hydraulicmanometers eine solche Genauigkeit verbürge, und zweitens ergab der Vergleich eines anderen Manometers von 1—500 Atm. derselben Firma mit einem Taitmanometer ein für das Schäffer und Budenberg'sche Manometer sehr günstiges Resultat; die Angaben desselben stimmten innerhalb der Fehlergrenzen des Taitmanometers mit diesem überein.

Resultate der Messungen.

Benzol (Thiophen frei). Schmelzpunkt bei $p = 1:5,32^\circ$.

	t°	p kg	D		t°	p kg	D
I.	9,66	146	4	III.	17,90	446	4
	19,33	502	2		24,84	719	7
	19,96	525	6		29,86	932	22
	20,03	516	1	IV.	15,78	380	0
	25,05	719	1		45,20	1556	6
	27,99	835	5		54,99	1982	4
	31,51	967	6		63,67	2498	37
	34,41	1088	4		73,50	2978	45
II.	10,41	182	3				
	14,83	336	3				

	t°	p kg	D	p kg	D
V.	79,68	3440	28	3440	40
	74,79	3175	77	3177	46
	69,80	2786	44	2798	18
	59,83	2290	27	2295	10
	50,22			1850	8
	39,90	1380	16	1386	7
VI.	39,45	1326	40	1345	16
	29,80	947	22	952	9
	19,83	556	28	561	6

p kg	t° gef.	t° ber.	Δ
0	5,3		
500	19,0	19,0	0,0
1000	31,4	31,7	+ 0,3
1500	43,2	43,5	+ 0,2
2000	54,8	54,4	- 0,4
2500	64,2	64,4	+ 0,2
3000	73,5	73,4	- 0,1
3500	81,4	81,5	+ 0,1

$$t = 5,30 + 0,02826 p - 0,000001855 p^2,$$

$$\frac{dt}{dp} = 0 \text{ bei } p_m 7620 \text{ kg und } t_m 113^{\circ}.$$

Die Schmelzdruckcurve des Benzols ist vom Schmelzpunkt $p = 1$ $t = 5,3$ bis zum Siedepunkt bei 0,76 Atm. verfolgt worden. Die römischen Zahlen bezeichnen die an verschiedenen Tagen angestellten Messungen. Dieselben wurden in der Reihenfolge aufgeführt, in der sie angestellt wurden, sodass aus der Tabelle ersichtlich ist, welche Beobachtungen bei steigender, welche bei fallender Temperatur des Bades ausgeführt wurden. Hier wie in den folgenden Tabellen sind alle Messungen, die ausgeführt wurden, aufgeführt, keine verworfen worden. Man überblickt bequem die Gesamtheit der Resultate auf der beiliegenden Tafel und bemerkt, dass die Curve des Benzols deutlich zur Druckaxe hin sich krümmt, dT/dp also mit steigendem Druck abnimmt. Diese Abnahme ist recht bedeutend, so erheblich, dass dieselbe als sicher constatirt betrachtet werden kann. Würde die Schmelzdruckcurve des Benzols geradlinig verlaufen, so müsste man aus der Richtung derselben von 0—500 kg den Schmelzpunkt des Benzols bei 3500 kg bei 100° vermuthen, derselbe liegt aber

bei 80° , bei einem um 700 kg höheren Druck als aus dem anfänglichen Verlauf der Curve zu schliessen ist. Ferner bemerkt man, dass eine Interpolationsformel der Form

$$t = a + bp - cp^2$$

den Verlauf der Curve genügend wiedergiebt. Extrapolirt man mit Hülfe jener Formel den maximalen Schmelzdruck des Benzols, so ergeben sich die Coordinaten p_m und t_m desselben zu 7620 kg und 113° .

J. Ferche¹⁾ bestimmte die Volumina des flüssigen v' - und krystallisirten v'' -Benzols beim Schmelzpunkt seines Präparats $5,5^{\circ}$ und fand $v' = 0,0011267$, $v'' = 0,0009951$, $\Delta v = 0,0001316$. Die Schmelzwärme wurde von ihm bei $p = 1$ zu 30,18 cal. pro Gramm gefunden. Hieraus ergibt sich mit Hülfe der bekannten Formel

$$\frac{dT}{dp} = 0,0296.$$

Die unmittelbare Bestimmung von dT/dp im Druckintervall zwischen 1 und 5 Atm. ergab Ferche den Werth von 0,0296. Multiplicirt man den jetzt gefundenen Werth von dT/dp für kleine Drucke mit 1,033, um denselben auf das von Ferche benutzte Druckmaass die Atmosphären zu reduciren, so erhält man

$$\frac{dT}{dp} = 0,0292,$$

einen Werth, welcher um etwas über 1 Proc. kleiner ist als der von Ferche bestimmte.

Dimethyläthylcarbinol. Schmelzpunkt bei $p = 1$: $-10,30^{\circ}$.

	t°	p kg	D	p kg	D
I.	- 10,30	1			
	- 6,10	260	80	259	37
	- 0,20	539	88	531	22
	9,86	1078	104	1098	34
II.	9,76	1137	84	1140	36
	14,88	1522	104	1541	37
	19,94	2031	82	2031	38
	24,88	2670	300	2591	250
	29,78	3400	100		

1) J. Ferche, Wied. Ann. 44. p. 265. 1891.

	t°	p kg	D	p kg	D
III.	20,03	2031	77	2047	45
	14,98	1552	68	1553	33
	9,86			1156	44
	4,64			884	35
	- 0,20			586	40

p	t gef.	t ber.	Δ
0	- 10,3		
500	- 1,3	- 1,3	0,0
1000	7,0	6,7	- 0,3
1500	14,2	13,6	- 0,6
2000	19,7	19,4	- 0,3
2500	24,8	24,1	- 0,7
3000	28,4	28,8	+ 0,4
3500	30,3	30,4	+ 0,1

$$t = - 10,3 + 0,01911 p - 0,00000214 p^2,$$

$$\frac{dt}{dp} = 0 \text{ bei } p_m = 4465 \text{ kg und } t_m = 34,9.$$

Der Dimethyläthylcarbinol ist von den hier untersuchten Stoffen derjenige, dessen Schmelzpunkt am wenigsten durch Druckänderung beeinflusst wird. Auch seine Schmelzdruckcurve krümmt sich deutlich zur Druckaxe. Die Extrapolation ergibt hier ein Schmelzpunktsmaximum, welches schon bei ca. 4500 kg und der Temperatur 35° liegt. Der höchste beobachtete Schmelzpunkt liegt bei 30° , also nicht weit vom maximalen entfernt. Dass man bei den beiden letzten der bestimmten Schmelzdrucke nicht mehr weit vom maximalen Schmelzpunkt entfernt war, darauf weisen die sehr schlechten Einstellungen des Gleichgewichtsdruckes hin. Die Differenzen der Einstellungen sind hier sehr gross, weil der Volumenunterschied zwischen Flüssigem und Krystallisirtem hier bedeutend abnimmt. Beim Maximum der Schmelzpunkte versagt das befolgte Verfahren vollständig, weil hier das Schmelzen und Krystallisiren ohne Volumenänderung, also auch ohne Druckänderung bei constantem Volumen vor sich geht. Schon vor Erreichung des Maximums wird dasselbe zu wenig empfindlich. Hier, wie bei Fällen kleiner Volumenänderung, wäre es angezeigt, auf das Verfahren von Barus überzugehen.

Trimethylcarbinol. Schmelzpunkt bei $p = 1 : 20,16^\circ$.

	t	p kg	D	p kg	D	
I.	30,15	352	61	356	33	
	39,76	800	100	810	49	
	49,96	1290	71	1300	26	
	60,04	1790	110	1806	48	
	70,24	2365	110	2363	38	
II.	80,00	2546	102	2547	37	
	93,00			3002	48	
	70,03	2306	147	2297	39	
	60,04	1967	250	1675	110	1699 33
	50,14	1280	100	1288	23	
	39,87	787	90	787	37	
	29,76	353	65	357	21	
	p	t gef.	t ber.	Δ		
	0	20,16				
	500	33,2	33,0	- 0,2		
	1000	43,8	44,6	+ 0,8		
	1500	54,0	54,8	+ 0,8		
	2000	63,2	63,5	+ 0,3		

$$t = 20,16 + 0,02706 p - 0,00000270 p^2 \quad (p_m = 5010 \quad t_m = 88^\circ).$$

Die Curve des Trimethylcarbinols verläuft ähnlich wie die des Benzols bis 2000 kg und 60° ; von hier an steigt dieselbe steil an. Da sonst kein Grund für das Anwachsen von dT/dp bei steigendem Druck vorliegt, so bezieht sich wahrscheinlich der Curvenast von 2000 kg und 60° bis 3000 kg und 93° auf eine andere polymorphe Modification des Trimethylcarbinols. Bei fallender Temperatur kommt man wieder auf dieselbe Schmelzdruckcurve, auf der man sich bei steigender Temperatur bewegte. Jene zweite Modification entsteht und verwandelt sich also leicht bei dem Punkte, in dem sich die Curven beider Modificationen schneiden, um. Dieser Umwandlungspunkt unterscheidet sich von den bisher bekannten, bei denen zwei Modificationen in Abwesenheit der flüssigen Phase im Gleichgewicht sich befinden, dadurch, dass hier neben zwei krystallisirten Phasen noch eine flüssige vorkommt.

Tetrachlorkohlenstoff. Schmelzpunkt bei $p = 1 : 23,77^\circ$.

Während man es beim Trimethylcarbinol mit zwei sich schneidenden Schmelzcurven zu thun hatte, findet man beim

Tetrachlorkohlenstoff drei Curven, von denen sich die erste und zweite vielleicht bei 100 kg und -16° schneiden. Die zweite und dritte Curve können sich nur ausserhalb des durchmessenen Gebietes schneiden. Entsprechend den drei Schmelzdruckcurven hat man es mit drei polymorphen Modificationen zu thun.

Wahrscheinlich beziehen sich drei der von Amagat bestimmten Schmelzdrucke auf die Curve der bei $-23,8$ schmelzenden Modification. Diesen Schmelzpunkt zeigte auch bei $p=1$ das hier untersuchte Präparat. Die beiden Curven, auf die man hier gerieth, weisen auf die Schmelzpunkte $-21,2$ und $-28,6$ bei $p=1$. Als man im flüssigen Tetrachlorkohlenstoff bei 0° den Druck auf 1500 kg steigerte, trat spontane Krystallisation ein, wobei der Druck um 500 kg sank. Darauf wurden die mit I. bezeichneten Messungen ausgeführt. Wegen unvorsichtiger Temperatursteigerung, wobei alles schmolz, konnten die Messungen nicht weiter als 10° fortgeführt werden. Auf dieselbe Curve gelangte man nochmals späterhin, als man den bei -25° und $p=1$ krystallisirten Tetrachlorkohlenstoff unter Drucksteigerung erwärmte. Zunächst kam man hierbei auf eine tiefer liegende Curve, die auf den Schmelzpunkt $-28,6$ bei $p=1$ hinweist, dann trat offenbar bei 20° unter dem Druck von 2000 kg eine spontane Umwandlung in die bei höherer Temperatur $-21,2$ schmelzende Modification ein, wobei der Druck um 400 kg fiel. Die Curve dieser Modification konnte dann weiter verfolgt werden.

	t	p kg	D	p kg	D	p kg	D	
I.	0,0	827	46	810	59	817	66	Modification vom Schmelz- punkt $-21,2$
	9,81	1140	60	1147	55			
II.	$-17,86$	344	92	339	58			Modification vom Schmelz- punkt $-28,6$
	$-11,44$	614	48					
	$-5,53$	823	82					
	0,0	1013	46	970	100	996	90	
III.	12,66	1446	130	1420	44			Uebergang
	20,25	1949	107	1533	54	1522	44	
	30,91	1953	146	1927	54			Modification vom Schmelz- punkt $-21,2$
	41,07	2235	74	2241	82			
	52,63	2660	120					
	61,76	3146	110					

Nitrobenzol. Schmelzpunkt bei $p = 1 : 5,17^\circ$.

t	p kg	D	p kg	t
10,36	244	12	500	16,2
20,14	685	30	1000	27,4
20,13	684	12	1500	37,4
30,76	1136	12	2000	46,4
30,81	1135	10	2500	56,4
40,35	1672	24	3000	65,4
40,35	1670	29	3500	74,3
50,08	2189	92		
50,07	2187	94		
60,13	2679	72		
70,08	3266	97		
70,08	3264	105		

Die Curve des Nitrobenzols lässt sich nicht durch eine Interpolationsformel der oben gewählten Form wiedergeben. Auch diese Curve ist zur p -Axe hin gekrümmt, vgl. die graphische Darstellung.

Benzophenon. Schmelzpunkt $p = 1 : 47,70^\circ$.

t	p kg	D	p kg	D
54,96	297	110	265	5
65,31	657	69	649	8
75,04	1051	97	1039	13
83,98	1375	74	1389	6
84,66	1481	83	1454	5
75,05	1046	62	1046	24
65,28	663	52	657	5
55,14	275	55	270	6
	p	t gef.	t ber.	
	0	47,7		
	500	61,2	61,2	
	1000	74,0	74,0	
	1500	86,2	86,2	

$$t = 47,67 + 0,0277 p - 0,00000136 p^2,$$

$$t_m = 189^\circ, \quad p_m = 10200 \text{ kg.}$$

Phosphor. Schmelzpunkt $p = 1 : 43,90^\circ$.

t	p kg	D	t	p kg	D
50,01	232	13	81,78	1431	38
59,85	578	3	81,80	1431	42
59,84	578	3	92,01	1872	84
70,18	956	16	92,02	1885	58
70,23	955	9			

p	t gef.	t ber.	Δ
0	43,9		
500	57,8	58,0	+ 0,2
1000	71,5	71,7	+ 0,2
1500	84,6	84,8	+ 0,2
2000	97,4	97,5	+ 0,1

$$t = 43,9 + 0,0288 p - 0,000001 p^2,$$

$$t_m = 438, \quad p_m = 14400 \text{ kg.}$$

Das wichtigste Resultat der oben mitgetheilten Messungen ist in der Thatsache zu erblicken, dass sich alle Schmelzcurven ohne Ausnahme zur Druckaxe hin krümmen, dass also $d^2 T/dp^2$ immer negativ ist. Aus der bekannten Formel

$$\frac{dT}{dp} = \frac{T \Delta v}{r}$$

kann man keinen Schluss auf die anfängliche Krümmung der Schmelzdruckcurve ziehen. Denn obwohl mit steigendem Druck und steigender Temperatur r zunehmen und Δv abnehmen muss, so wächst doch T mit steigendem Druck; man kann also ohne genauere Kenntniss der Aenderungen von T , Δv und r nichts über den anfänglichen Verlauf der Schmelzdruckcurve aussagen. Durch die obigen Messungen sind nun die Zweifel betreffs des anfänglichen Verlaufs der Schmelzdruckcurven gehoben.

Die Nichtexistenz eines kritischen Punktes, flüssig-krystallisirt.

Unter einem kritischen Punkt versteht man einen Zustand, bei dem der Unterschied zwischen den specifischen Volumina zweier Phasen verschwindet und ihre Umwandlungswärme Null wird. Wir wollen nun untersuchen, ob für die Umwandlung von flüssig in krystallisirt ein kritischer Punkt auftreten kann. Zu diesem Zweck ist die Abhängigkeit des Unterschiedes der specifischen Volumina flüssig und krystallisirt $v' - v''$ und die Abhängigkeit der Schmelzwärme r von Druck und Temperatur zu untersuchen. $v' - v''$ nimmt bei derselben Temperatur mit steigendem Druck ab. Bei jeder Temperatur muss bei genügender Drucksteigerung $v' - v''$ durch den Nullwerth gehen und zwar wird mit steigender Temperatur dieser Druck, bei dem $v' - v'' = 0$ wird, abnehmen. Es ist dieses eine Folgerung aus dem Continuitätssatz der thermodynamischen Oberflächen, welcher unsere bisherigen Kenntnisse über die

Abhängigkeit der Volumina im flüssigen und krystallisirten Zustande vom Druck und der Temperatur wiedergiebt.¹⁾

Eine andere Frage ist die nach der Aenderung von $v' - v''$ bei nicht isothermer Druckänderung, besonders einer solchen, die sich längs der Schmelzcurve vollzieht. Bei Aenderung der Temperatur um ΔT und des Druckes um Δp längs der Schmelzdruckcurve müsste die Beziehung

$$(1) \quad \left(\frac{dv'}{dT} - \frac{dv''}{dT} \right) \Delta T - \left(\frac{dv'}{dp} - \frac{dv''}{dp} \right) \Delta p = 0$$

gelten, wenn sich $v' - v''$ mit dem Druck und der Temperatur nicht ändern würde. Damit $v' - v''$ auch unter diesen Bedingungen abnimmt, ist die Erfüllung der Beziehung

$$(2) \quad \frac{dT}{dp} < \frac{\frac{dv'}{dp} - \frac{dv''}{dp}}{\frac{dv'}{dT} - \frac{dv''}{dT}}$$

nothwendig. Erfahrungsgemäss kann man setzen

$$\frac{dv'}{dT} = 10 \frac{dv'}{dp} \quad \text{und} \quad \frac{dv''}{dT}$$

ebenfalls wohl zehnmal grösser als dv'/dp , dann ist, da dT/dp erfahrungsgemäss nicht grösser ist als 0,03, jene Ungleichheit erfüllt und $v' - v''$ muss auch längs der Schmelzdruckcurve bei steigendem Druck und Temperatur abnehmen. Man ersieht ferner, dass längs der Schmelzdruckcurve die Abnahme von $v' - v''$ langsamer erfolgt als bei isothermer Druckänderung.

Von der Schmelzwärme kann gezeigt werden, dass dieselbe mit steigendem Druck und Temperatur zunimmt, wenn die specifische Wärme und die Compressibilität des Flüssigen grösser sind als die des Krystallisirten. Schmilzt man die Einheit der Masse eines Stoffs zuerst bei T_0 unter $p = 0$, wobei r_0 cal. absorbirt werden, und comprimirt dann die Schmelze bei T_0 isotherm bis zum Druck p , so wird diese Energieänderung gleich sein der folgenden, welche eintritt, wenn zuerst der feste Stoff isotherm bei T_0 auf p comprimirt und dann geschmolzen wird, wobei r cal. absorbirt werden. und

1) Vgl. Zeitschr. f. physik. Chem. 17. p. 627. 1897; Wied. Ann. 62. p. 296. 1897.

eine Arbeit $\Delta p (v' - v'')$ geleistet wird. Kann letztere vernachlässigt werden, so folgt

$$r_0 + p \int_0^p \frac{d v'}{d p} d p = p \int_0^p \frac{d v''}{d p} d p + r.$$

Schreibt man

$$(3) \quad r - r_0 = p \left(\int_0^p \frac{d v'}{d p} d p - \int_0^p \frac{d v''}{d p} d p \right),$$

so ersieht man unmittelbar, dass, wenn

$$\left(\frac{d v'}{d p} \right)_T > \left(\frac{d v''}{d p} \right)_T, \quad r > r_0 \text{ ist.}$$

Die Abhängigkeit der Schmelzwärme von der Temperatur und dem Druck geben die beiden Gleichungen

$$(4) \quad \left(\frac{d r}{d T} \right)_p = c'_p - c''_p$$

und

$$(5) \quad \left(\frac{d r}{d p} \right)_T = \left(\frac{d v'}{d p} \right)_T - \left(\frac{d v''}{d p} \right)_T.$$

Nun ist immer $c'_p > c''_p$, folglich dr/dp positiv. Ebenso ist

$$\left(\frac{d v'}{d p} \right)_T > \left(\frac{d v''}{d p} \right)_T, \quad \text{folglich} \quad \left(\frac{d r}{d p} \right)_T$$

ebenfalls positiv. Aendern sich also der Druck und die Temperatur längs der Schmelzdruckcurve, so muss r , wenn wie gewöhnlich der Schmelzdruck mit steigendem Druck wächst, mit steigendem Druck zunehmen.

Oben sahen wir, dass $v' - v''$ bei hohen Drucken durch den Nullwerth gehen muss. Findet dieses statt, so hat r einen endlichen Werth, und da

$$\frac{d T}{d p} = \frac{T}{r} (v' - v'')$$

ist, kann der Zustand, bei welchem $v' - v'' = 0$ ist, nicht ein kritischer Punkt sein. Derselbe ist der maximale Schmelzpunkt. Bei weiter steigendem Druck sinkt der Schmelzpunkt. Jetzt wechselt $(dr/dp)_T$ sein Vorzeichen, da aber $(dr/dp)_T$ im Vergleich zu dr/dT klein ist, so wird r abnehmen. Wird dann $r = 0$, so ist $v'' > v'$ und die Curve wird rückläufig.

1) Hier bedeuten c'_p c''_p und die specifischen Wärmen des Flüssigen und Krystallisirten bei constantem Druck.

Im dritten Quadranten der Schmelzdruckcurve wechselt r sein Vorzeichen, während $v'' > v'$ ist. Sinkt nun der Druck, so kann es wieder zur Gleichheit von v' und v'' bei viel niedrigerer Temperatur kommen, r behält hierbei sein Vorzeichen. Auf der Schmelzdruckcurve befindet sich kein Punkt, in dem $v' - v''$ und r gleichzeitig Null werden. Da die Schmelzdruckcurve eine geschlossene Curve ist, so ist hiermit die Nichtexistenz eines kritischen Punktes flüssig-krystallisirt erwiesen, wenn jene Annahmen zutreffen. Ein Zustand, in dem $v' - v''$ und r gleichzeitig Null werden, wäre innerhalb des von der Schmelzdruckcurve umschlossenen Gebiets zu suchen.

Ueber die Unmöglichkeit eines continuirlichen Ueberganges aus dem flüssigen in den krystallisirten Zustand.

Dieselben Gelehrten Poynting¹⁾, Planck²⁾ und Ostwald³⁾, welche die Existenz eines kritischen Punktes bei der Um-

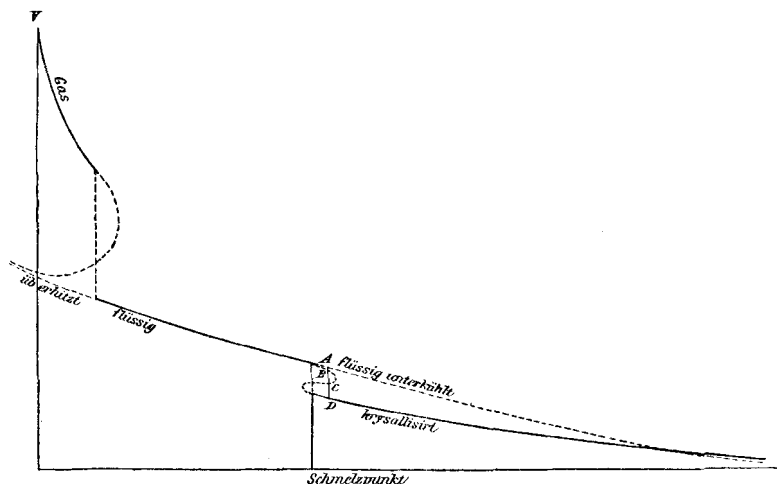


Fig. 2.

wandlung von flüssig in krystallisirt für wahrscheinlich halten, erachten auch einen continuirlichen Uebergang von flüssig in krystallisirt und umgekehrt für möglich. In der ersten Mittheilung wurde gezeigt, dass eine hinreichende Definition des

1) Poynting, Phil. Mag. (5) 12. p. 32. 1887.

2) Planck, Vorlesungen über Thermodynamik p. 18 u. 152. 1897.

3) Ostwald, Lehrb. d. allgem. Chem. p. 373 u. 389. 1897.

festen Zustandes auf der discontinuirlichen Aenderung der Eigenschaften beim Uebergange in diesen basirt. Bisher ist immer nur discontinuirliche Aenderung der Eigenschaften beim Krystallisiren beobachtet worden.

W. Ostwald hält es nun für möglich, dass sich der Uebergang von flüssig in krystallisirt längs einer der J. Thomson-van der Waals'schen Isotherme analogen vollziehen kann. Auf beistehendem Diagramm (Fig. 2) ersieht man: 1. dass die Ostwald'sche Construction einer geschwungenen Isotherme zu 4 Volumen bei demselben Druck führt *A, B, C, D*; 2. dass in diesem Diagramm die Anbringung des fraglichen Isothermenstückes überhaupt nicht möglich ist, weil sich hier die Isothermen des Flüssigen bis über den Schnittpunkt mit denen des Krystallisiren realisiren lassen. Die Uebertragung des fraglichen Isothermenstückes in das Isothermendiagramm flüssig-krystallisirt würde aus diesen beiden Gründen unzulässig sein. Damit scheint auch die Definition Ostwald's für die von ihm unterschiedene metastabile Phase beim Uebergange von flüssig in krystallisirt zu fallen.

Schliesslich hat vor kurzem Heydweiller¹⁾ eine Erscheinung beschrieben, welche er als einen continuirlichen Uebergang in einen kritischen Punkt flüssig-krystallisirt deutet. Er fand, dass geschmolzenes Menthol, unterkühlt auf 10°, spontan in sehr durchsichtigen Krystallen krystallisirt. Geht diese Krystallisation in einem Rohr vor sich, so krystallisirt nicht der ganze Inhalt des Rohres, sondern ein Theil der Flüssigkeit in dem Theile des Rohres, nach dem sich die Krystallisation hin bewegt, bleibt flüssig tief unter dem Schmelzpunkt der Krystalle. Die von ihm gegebene Deutung der Erscheinung scheint mir nicht richtig. Es handelt sich hier um ein Gleichgewicht zwischen der durchsichtig krystallisirenden Modification des Menthols mit einer Lösung verschiedener Beimengungen in geschmolzenem Menthol. An einem wahrscheinlich reineren Mentholpräparat habe ich das Phänomen Heydweiller's nicht wieder finden können. Doch sind mir ähnliche Erscheinungen bei anderen absichtlich verunreinigten, oder nicht genügend gereinigten, Präparaten bekannt. Je mehr

1) Heydweiller, Wied. Ann. 65. p. 725. 1898.

man einen solchen Stoff durch Umkrystallisiren reinigt, um so undeutlicher wird das von Heydweiller beschriebene Phänomen und verschwindet bei weiterer Reinigung vollständig.

Ueber die Stabilität unterkühlter Flüssigkeiten.

In vielen Fällen kann man bekanntlich die Grenzcurven überschreiten, ohne dass hierbei der Uebergang des seine absolute Stabilität verlierenden Systemes in eines der jetzt absolut stabilen stattfindet. So kann man z. B. eine Flüssigkeit unterhalb ihres Krystallisationspunktes abkühlen, ohne dass Krystallisation sofort einzutreten braucht. Es fragt sich nun, in welcher Weise kann man die Tendenz, ins stabilere System überzugehen, messen?

Nach Willard Gibbs könnte man zum Maassstabe der Stabilität des weniger stabilen Systemes die Differenz der Entropien des weniger stabilen und des stabileren machen. Lenkt man aber seine Aufmerksamkeit auf die Art des spontanen Ueberganges eines weniger stabilen Systemes in ein stabileres, so bemerkt man, dass dieser Uebergang nie auf einmal durch die ganze Masse stattfindet, sondern dass derselbe immer nur in einigen, relativ wenigen, Punkten, in denen zuerst die stabilere Phase auftritt, erfolgt. Da hier die Massen, um die es sich im Momente der Bildung der neuen Phase handelt, sehr klein sind, so kann die Arbeit, die zur Bildung der Oberflächen dieser Kerne nöthig ist, die Differenz der Entropien vor und nach der Kernbildung wesentlich beeinflussen. Da die zur Bildung der Oberfläche bei der Kernbildung nothwendige Arbeit ganz unbekannt ist, so kann man auf diesem Wege keine Bestimmung der Stabilität ausführen. Dagegen bietet sich folgender rein empirische Weg zur Bestimmung der Stabilität eines Systemes.

In allen Zuständen absoluten Gleichgewichtes ist die Zahl der Punkte pro Zeit- und Volumeneinheit, in denen der Uebergang in ein jenseits der Grenzcurve stabileres System vor sich geht, Null, und nimmt erst beim Ueberschreiten der Grenzcurve einen endlichen Werth an, welcher mit Entfernung von der Grenzcurve rasch wächst. Setzt man nun die Stabilität umgekehrt proportional der Kernzahl pro Zeit- und Volumeneinheit, so ergibt sich, dass die Stabilität beim Ueber-

schreiten der Grenzcurve vom Werth unendlich gross auf erhebliche endliche Werthe sinkt. In dem uns speciell interessirenden Falle des Ueberganges von flüssig zu krystallisirt hat die Erfahrung gelehrt, dass die auf die Volumen- und Zeiteinheit reducirte Zahl der Krystallkeime, die sich in einer unterkühlten Flüssigkeit bildet, zuerst beim Ueberschreiten des Schmelzpunktes mit der Temperatur zu-, dann bei weiter wachsender Unterkühlung abnimmt, um schliesslich wieder Werthe von der Grössenordnung wie beim Schmelzpunkt anzunehmen. Dementsprechend nimmt die Stabilität einer Flüssigkeit, ausgehend von einer Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes bei der Abkühlung unter constantem Druck zuerst vom Werthe unendlich beim Ueberschreiten des Schmelzpunktes auf endliche, grosse Werthe, die sich rasch vermindern, ab, dann tritt das Minimum der Stabilität ein, bei noch tieferer Unterkühlung beginnt die Stabilität der unterkühlten Flüssigkeit wieder an zu wachsen und nimmt bald so grosse Werthe an, dass man zu erwarten berechtigt ist, dass bei weiterer Unterkühlung wieder der Stabilitätswerth unendlich auftreten wird, mit anderen Worten, dass es bei tiefen Temperaturen einen zweiten Schmelzpunkt giebt.

Bestimmungen der Kernzahl in ihrer Abhängigkeit vom Druck bei constanter Temperatur sind noch nicht vorgenommen worden. Wahrscheinlich wird sich hier ein ähnliches Resultat ergeben. Mit wachsendem Druck wird die Kernzahl beim Ueberschreiten der Schmelzdruckcurve zunehmen bis zu einem Maximum und dann wieder bis zur Erreichung des Druckes auf dem fallenden Ast der Schmelzdruckcurve abnehmen. Die Fläche der Kernzahlen, construiert über der $(p\ t)$ Ebene, würde einem stumpfen Kegel gleichen, dessen Basis das von der Schmelzdruckcurve umschlossene Stück der $p\ t$ -Ebene ist. Das Maximum der Kernzahl beim constanten Druck $p = 1$ liegt bedeutend oberhalb der Temperatur, bei der die Schmelzwärme Null wird.

Pernigel in Livland, im Juli 1898.

(Eingegangen 3. August 1898.)

