

6. Die Erstarrungscontraction für einige organische Verbindungen; von Adolf Heydweiller.

(Hierzu Taf. IX Fig. 6.)

Für einen hier nicht zu erörternden praktischen Zweck wünschte ich die Aenderung des specifischen Volumens beim Erstarren für einige organische Verbindungen zu kennen, deren Schmelzpunkt zwischen 0° und 100° liegt, und die leicht in grösserer Menge rein zu erhalten sind.

Die bisher vorliegenden Bestimmungen dieser Art sind wenig zahlreich; in Betracht kommen nur diejenigen von Kopp an Stearinsäure¹⁾, von Pettersson an Ameisensäure und Essigsäure²⁾, von Ferche an Benzol³⁾ und von Battelli und Palazzo an Naphtalin, Nitronaphtalin, Diphenylamin, Naphtylamin und Paratoluidin.⁴⁾ Die letzteren, bei denen die specifischen Gewichte durch hydrostatische Wägungen ermittelt wurden, leiden an einer Fehlerquelle, herrührend von der gegenseitigen Löslichkeit der betreffenden Körper und des Wassers, deren Einfluss die Verfasser zwar erwähnt, aber nicht näher bestimmt haben.

Meine Bestimmungen beziehen sich auf *Benzol*, *Phenol*, *Menthol*, *Thymol*, *Stearinsäure* und *Naphtalin*; die letzteren beiden habe ich von neuem untersucht, weil sie ein besonderes Interesse für mich hatten, und die früheren Bestimmungen mir nicht zweifellos erschienen. Hr. Ferche's sorgfältige Messungen an Benzol fand ich erst, als die meinigen nahezu abgeschlossen waren. Zur Verwendung kam die *dilatometrische Methode*, die schon von E. B. Hagen, Kopp, Pettersson, Spring, M. Toepler, Vicentini, E. Wiedemann u. a. zu ähnlichen Bestimmungen benutzt wurde; die Schwierigkeiten,

1) Kopp, Lieb. Ann. **93**. p. 129. 1855.

2) Pettersson, Journ. f. prakt. Chem. **132**. (N. F. **24**.) p. 293. 1881.

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

4) Battelli u. Palazzo, Mem. della R. Acc. dei Lincei (4) **1**. p. 283. 1885.

die Hr. R. Schiff¹⁾ in derselben gefunden hat, verschwinden bei richtiger, vorsichtiger Behandlungsweise, wie namentlich Hr. Pettersson gezeigt hat.

Das *Dilatometer* hat die nebenstehende Form (Fig. 1) und wird in folgender Weise gefüllt. Nach sorgfältigem Reinigen und Trocknen wird bei *a* eine feine Spitze ausgezogen, trockenes, reines Quecksilber eingegossen, welches das Steigrohr *ab* und einen Theil des Dilatationsgefäßes *bc* ausfüllt, und die Spitze *a* zugeschmolzen; durch Ansetzen an die Luftpumpe bei *d* wird die Luft zwischen Glas und Quecksilber und aus dem letzteren entfernt, dann ein Theil der Substanz in *bc* eingeführt, und bei *c* eine Capillare ausgezogen; in *cd* kommt dann eine weitere zur völligen Füllung von *bc* ausreichende Substanzmenge und nun wird wiederum durch *d* evacuirt, während gleichzeitig durch Erwärmen die Substanz zum Schmelzen gebracht wird. Nachdem die Luft soweit wie möglich entfernt ist, wird bei *c* zugeschmolzen, der Theil *cd* abgezogen und bei *a* wieder geöffnet. Das Dilatometer ist nun gebrauchsfertig.

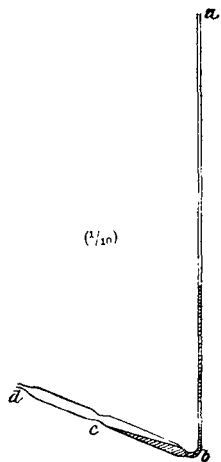


Fig. 1.

Beim Erstarren der Substanz wurde jedesmal darauf geachtet, dass das Quecksilber sich möglichst weit nach *c* zu an der Wand des Dilatometers ausbreitete, um alle entstehenden Lücken auszufüllen und Spannungen in der erstarrenden Masse möglichst auszugleichen.

Das Dilatometer wurde in ein Wasserbad von $4\frac{1}{2}$ l eingesetzt, dessen Temperatur langsam geändert und unter fleisigem Umrühren längere Zeit constant erhalten werden konnte. Die durch besondere Versuche bestimmte Ausdehnung des Glases, sowie die des Quecksilbers wurde stets in Rechnung gesetzt unter Berücksichtigung des aus dem Bade herausragenden Theiles des Steigrohres.

1) R. Schiff, Mem. della R. Acc. dei Lincei (3) 18. p. 587. 1884; Lieb. Ann. 223. p. 247. 1884.

Das Dilatometergefäss hatte eine Weite von etwa 1,5 cm und fasste etwa 12 cm³; das gut calibrierte Steigrohr hatte bei den Versuchen mit Naphtalin einen Querschnitt von etwa 0,06 cm², bei den übrigen einen halb so grossen. Gefüllt wurde mit durchschnittlich etwa 10 g Substanz und 50 g Quecksilber.

Ueber die verwendeten *organischen Substanzen* ist unten im einzelnen Näheres angegeben. Sie wurden durch Ausfrieren, was sich hier gut bewährte, und theilweise auch durch Destillation gereinigt. Die *Gefrierpunkte* derselben wurden in der durch Hrn. Beckmann eingeführten Weise bestimmt, die (auf Wasser von 4° bezogenen) *specifischen Gewichte* beim Naphtalin durch Pyknometer verschiedener Form, bei den übrigen Körpern mit einer Westphal'schen Waage. Zur Controlle der bei letzterer für die Ausdehnung des Glaskörpers anzubringenden Correction und etwaiger Fehlerquellen wurde auch das specifische Gewicht des Wassers bei 42° und 65° mit derselben bestimmt; die erhaltenen Werthe stimmten unter Annahme des cubischen Ausdehnungscoefficienten 0,000025 für das Glas auf 0,01 bez. 0,02 Proc. mit den in Landolt und Börnstein's Tabellen gegebenen überein.

Sämmtliche *Temperaturen* sind mit Hülfe geachter Normalthermometer an die Scala der Reichsanstalt (Wasserstoffthermometer) angeschlossen. Die Correctionen für herausragenden Faden wurden erforderlichen Falls stets berücksichtigt unter Anwendung eines Fadenthermometers.

Das *Quecksilber* in dem Dilatometer war trocken und rein (im Vacuum destillirt), insbesondere auch zur Entfernung etwaiger Fettspuren wiederholt und länger mit Alkohol ausgeschüttelt.

Eine Verunreinigung der Substanzen kann noch durch Einwirkung auf das Quecksilber bei höheren Temperaturen bedingt sein; bei Phenol schien das, wenn auch in sehr geringem Maasse, der Fall zu sein.

Die *Volumänderung der Körper beim Schmelzen* ist eine sehr schwierig zu bestimmende Grösse, die namentlich eine ausserordentliche Reinheit derselben voraussetzt, da die geringsten Spuren von Verunreinigungen das specifische Volumen der festen Körper in der Nähe des Schmelzpunktes, wohl im Zusammenhang mit der Gefrierpunktserniedrigung, in sehr hohem Grade beeinflussen; dieser Einfluss nimmt ab, je weiter

die Temperatur unter den Schmelzpunkt sinkt. Diese bekannte Thatsache trat bei einigen meiner Versuche mit Menthol besonders deutlich hervor.

Das von Kahlbaum bezogene, nicht weiter behandelte Präparat, dessen nicht genau bestimmbarer Gefrierpunkt zwischen 39° und 42° lag, hatte im festen Aggregatzustand ein specifisches Volumen, das bei 33° um 0,0012, bei $36\frac{1}{2}^{\circ}$ um 0,0050 grösser war, als das eines durch wiederholtes Ausfrieren und Destilliren gewonnenen Theils vom constanten Gefrierpunkt $41,37^{\circ}$; die Volumänderung beim Erstarren war im ersten Falle um $2\frac{1}{2}$ bez. 10 Proc. kleiner als im zweiten. Sichere Werthe der letzteren Grösse wird man daher im allgemeinen nur unterhalb des Schmelzpunktes erwarten dürfen und somit zweckmässig nicht die *Schmelzdilatation*, sondern die *Erstarrungscontraction* der unterkühlten Flüssigkeit beobachten, für die man unter geeigneten Bedingungen sehr constante und gut übereinstimmende Werthe bei verschiedenen Versuchen erhält.

Indessen tritt bei Temperaturen, die zu weit unterhalb des Schmelzpunktes liegen, eine andere Fehlerquelle auf, herührend von der Bildung von Hohlräumen in der erstarrenden Substanz, auch wenn dieselbe gut von Luft befreit ist. Solange die Masse bei höheren Temperaturen noch hinreichende Plasticität besitzt, schliessen sich dieselben in nicht zu langer Zeit unter dem äusseren Druck der Atmosphäre und der Quecksilbersäule im Steigrohr, und die anfänglich milchig erstarrende Masse wird allmählig klarer und durchscheinend unter zunehmender Contraction; bei tieferen Temperaturen hingegen vollzieht dieser Vorgang sich zu langsam, und es ist endlich nicht mehr möglich, das Ende abzuwarten; man erhält dann beim Erwärmen und Abkühlen verschiedene Werthe des specifischen Volumens für die gleiche Temperatur.

Ich habe meine Versuche nur dann für brauchbar erachtet, wenn ich bei mehrfacher cyklischer Aenderung (Erwärmen und Abkühlen, Schmelzen und Erstarren) auf hinreichend übereinstimmende Werthe des specifischen Volumens geführt wurde.

Als Beispiel mögen einige Beobachtungen am Phenol angeführt werden.

Bei drei aufeinander folgenden Erstarrungen ergaben sich bei den Temperaturen: $27,98^{\circ}$, $29,58^{\circ}$, $28,35^{\circ}$; die Einstellungsänderungen im Steigrohr: 18,71, 18,84, 18,70 cm.

Man beobachtet ausnahmslos bei allen Substanzen eine anfängliche Zunahme und spätere Abnahme der Erstarrungscontraction mit steigender Temperatur, d. h. die Ausdehnung der Substanzen im festen Zustand ist zuerst kleiner, in der Nähe des Schmelzpunktes aber grösser als im flüssigen. Ich war anfänglich geneigt, die starke Zunahme des Ausdehnungscoefficienten der festen Substanzen in der Nähe des Schmelzpunktes lediglich auf Rechnung der Verunreinigungen zu setzen und glaubte mit Hrn. Tammann¹⁾ durch Extrapolation aus den Beobachtungen unterhalb des Contractionsmaximums, wo das feste Volumen eine nahe lineare Function der Temperatur ist, die wahre Volumänderung beim Schmelzpunkt erhalten zu können, deren directe Beobachtung fast unmöglich scheint. Bestärkt wurde ich in dieser Annahme durch den Umstand, dass die Krümmung der Volum-Temperaturcurve der festen Körper um so stärker ist, und bei um so tieferen Temperaturen beginnt, je mehr Verunreinigungen in ihnen enthalten sind, wie z. B. die erwähnten Beobachtungen am Menthol zeigten.

Indessen bin ich doch zweifelhaft geworden, ob diese Annahme völlig richtig ist, und ob nicht vielmehr auch bei ganz reinen Körpern das feste Volum in der Nähe des Schmelzpunktes stärker beschleunigt mit der Temperatur zunimmt, nachdem ich in der Stearinsäure einen Körper gefunden habe, der bei anscheinend grosser Reinheit — fast vollständiger Constanz des Gefrierpunktes — eine starke Krümmung der Volum-Temperaturcurve bei Temperaturen, die weit unterhalb des Schmelzpunktes liegen, besitzt.

Ich glaube daher, dass man über das wahre Volum der festen Körper beim Schmelzpunkt etwas Sicheres nicht aussagen und durch graphische Extrapolation nur ungefähre Grenzen erhalten kann, innerhalb deren es wahrscheinlich liegt, indem man einmal den nahe geradlinigen Theil der Volum-Temperaturcurve, das andere Mal den gekrümmten Theil in

1) G. Tammann, *Ztschr. f. physik. Chem.* 21. p. 17. 1896.

annähernd gleicher Weise bis zum Schmelzpunkte verlängert. Bei Benzol und Phenol sind diese Grenzen ziemlich eng und liegen unter 0,01 für das specifische Volumen; bei den meisten übrigen Körpern zwischen 0,01 und 0,02 und bei Stearinsäure lässt sich überhaupt nur die obere Grenze angeben. (Vgl. Fig. 6.)

Nach diesen allgemeinen Vorbemerkungen lasse ich die Ergebnisse der einzelnen Versuchsreihen folgen, die in Fig. 6 graphisch dargestellt sind.

1. Benzol. $M = 78$.

Aus käuflichem, reinem Benzol durch mehrfaches Ausfrieren und Destillation erhalten.

Gefrierpunkt: $5,35^{\circ}$.

Siedepunkt: $79,32^{\circ}$ bei 742,3 mm Bstd.

$79,65^{\circ}$ „ 746,2 „ „

also $80,15^{\circ}$ red. auf 760 mm.¹⁾

Spec. Gewicht: 0,8886 bei $10,7^{\circ}$.

Die unterkühlte Flüssigkeit erstarrte meist bei etwa -3° ; die metastabile flüssige Phase (nach Hrn. Ostwald's Bezeichnung) umfasst also etwa 8° .

In diesem Falle versuchte ich zuerst ohne Zuhülfenahme der Luftpumpe nur durch Auskochen die Luft aus dem Dilatometer zu entfernen; es gelang dies nicht, da Benzol in beträchtlicher Menge Luft absorbirt und sehr hartnäckig festhält; und obwohl noch nachträglich der grössere Theil der nach dem Erstarren und Wiederaufthauen sich entwickelnden Luft entfernt wurde, blieb doch noch ein Rest zurück. Trotzdem glaubte ich anfänglich brauchbare Werthe erhalten zu haben. Das Quecksilber im Steigrohr sank nämlich beim Erstarren in etwa $\frac{1}{4}$ Stunde auf einen Minimalwerth, auf dem es eine Weile blieb, um dann sehr langsam wieder zu steigen bis zu einem constanten Maximum, das erst nach mehreren Stunden erreicht wurde. Ich schloss daraus, dass die noch absorbirte Luft von dem erstarrenden Benzol sehr langsam abgeschieden wird. womit in Uebereinstimmung war, dass die Volumen-

1) Nach Landolt u. Börnstein's Tabellen. 2. Aufl. p. 191. 1894.

zunahme ungefähr der beim Aufthauen aus dem Innern sich entwickelnden Luftmenge entsprach.

Indessen zeigten spätere Controllversuche mit luftfreier Füllung, sowie die Vergleichung mit Hrn. Ferche's Messungen, dass die so erhaltenen Werthe für die Erstarrungsänderung des spec. Volumens (0,112 bis 0,118 bei $-6,8^{\circ}$ bis $+3,1^{\circ}$) noch um etwa 10 Proc. zu klein sind; aus diesen und anderen Versuchen mit noch lufthaltigerem Benzol, bei denen die Erstarrungscontraction bis zu 30 Proc. zu klein ausfiel, geht der grosse Einfluss dieser Fehlerquelle deutlich hervor. Die folgende Tabelle 1 enthält, ebenso wie die späteren, die aus mehreren Messungsreihen zusammengestellten Ergebnisse der Versuche mit luftfreier Füllung und zwar die den Temperaturen t entsprechenden Werthe der spec. Volumen v_f und v_s im flüssigen und festen Aggregatzustand, sowie den Unterschied Δv beider; die eingeklammerten Werthe sind extrapolirt. Die Werthe von Δv stimmen ziemlich mit den von Ferche erhaltenen, während dieser für die spec. Volumen nicht unbedeutend (um 0,7 Proc.) grössere Werthe fand.

Tabelle 1.

Benzol.

t	v_f	v_s	Δv
— 2,95	1,1073	0,9797	0,1276
— 2,35	1,1081	0,9801	0,1280
— 1,15	1,1096	0,9811	0,1285
+ 0,30	1,1115	0,9824	0,1291
+ 1,50	1,1131	0,9841	0,1290
+ 2,20	1,1140	0,9848	0,1292
+ 2,90	1,1147	0,9860	0,1287
+ 3,48	1,1156	0,9876	0,1280
+ 4,58	1,1171		
+ 10,70	1,1253		

Die graphische Extrapolation ergibt:

$$\text{für } t = 5,35^{\circ}, \quad v_s = 0,9877, \quad \Delta v_{\max} = 0,1304,$$

$$\text{oder } v_s = 0,9962, \quad \Delta v_{\min} = 0,1219.$$

2. Phenol. $M = 94$.

Synthetisches Präparat von C. A. F. Kahlbaum in Berlin, ausgefroren und destilliert.

Gefrierpunkt: $40,80^{\circ}$.

Siedepunkt: $181,3^{\circ}$ bei 748,5 mm Bstd.,
also $181,9^{\circ}$ „ 760 „ „

Spec. Gewicht: 1,0582 bei $40,65^{\circ}$ (flüssig).

Die metastabile flüssige Phase umfasst etwa 13° .

Tabelle 2.
Phenol.

t	v_f	v_s	Δv
27,86	0,9354	0,8841	0,0513
28,38	0,9358	0,8845	0,0513
29,42	0,9365	0,8848	0,0517
33,61	0,9398	0,8870	0,0528
34,28	0,9403	0,8874	0,0529
35,30	0,9410	0,8883	0,0527
36,10	0,9416	0,8890	0,0526
37,08	0,9423		
42,05	0,9460		
47,08	0,9499		
52,14	0,9537		

Die graphische Extrapolation ergibt

für $t = 40,80^{\circ}$, $v_s = 0,8912$, $\Delta v_{\max} = 0,0540$,

oder $v_s = 0,8991$, $\Delta v_{\min} = 0,0461$.

3. Menthol. $M = 156$.

Das von C. A. F. Kahlbaum bezogene Präparat hatte einen nicht genau bestimmbar Gefrierpunkt zwischen 39° und 42° ; daraus wurde durch wiederholtes Ausfrieren und Destilliren eine kleine, zur Füllung des Dilatometers gerade hinreichende Menge abgeschieden.

Gefrierpunkt: $41,37^{\circ}$.

Siedepunkt: $214,9^{\circ}$ bis $215,6^{\circ}$ bei 756,5 mm Bstd.

Spec. Gewicht: 0,8822 bei $40,9^{\circ}$ (flüssig).

Die metastabile flüssige Phase geht von etwa 33° bis 41°

Tabelle 3.
Menthol.

t	v_f	v_s	Δv
26,71	(1,1200)	1,0608	0,0592
29,81	(1,1229)	1,0620	0,0609
33,44	1,1263	1,0643	0,0620
35,59	1,1283	1,0669	0,0614
37,80	1,1304	1,0721	0,0583
42,74	1,1350		
52,41	1,1444		

Die graphische Extrapolation ergibt:

$$\text{für } t = 41,37^\circ, \quad v_s = 1,0685, \quad \Delta v_{\max} = 0,0653, \\ \text{oder } v_s = 1,0853, \quad \Delta v_{\min} = 0,0485.$$

4. Thymol. $M = 150$.

Auch dieses Präparat von C. A. F. Kahlbaum hatte keinen ganz constanten Gefrierpunkt; derselbe lag unter 49° ; nach zweimaligem Ausfrieren und Destilliren wurde das Dilatometer gefüllt.

Gefrierpunkt: $49,41^\circ$.

Siedepunkt: $232,8^\circ$ bis $233,3^\circ$ bei 737,5 mm Bstd.

Spec. Gewicht: 0,9540 bei $45,98^\circ$ (flüssig).

Die metastabile flüssige Phase des Thymols ist, wie auch Hr. Ostwald¹⁾ kürzlich erwähnte, besonders gross und umfasst etwa 50° ; meist war es erst in Kältemischung zum Erstarren zu bringen. (Vgl. Tab. 4 auf folgender Seite.)

5. Stearinsäure. $M = 284$.

Das Präparat von C. A. F. Kahlbaum hatte einen vollständig constanten Gefrierpunkt, der sich auch durch Ausfrieren nicht änderte. Den Siedepunkt habe ich nicht zuverlässig bestimmen können, da die Aichung meiner Thermometer nur bis 200° reicht.

Gefrierpunkt: $67,78^\circ$.

Spec. Gewicht: 0,8463 bei $69,16^\circ$.

1) W. Ostwald, Ztschr. für physik. Chem. 22. p. 291. 1897.

Tabelle 4.
Thymol.

t	v_f	v_s	Δv
32,70	1,0367		
34,39	1,0383		
38,91	1,0422	0,9736	0,0686
40,92	1,0438	0,9748	0,0690
42,93	1,0456	0,9762	0,0694
44,04	1,0466	0,9775	0,0691
44,95	1,0474	0,9795	0,0679
47,10	1,0493		
49,60	1,0515		
52,00	1,0536		
54,56	1,0559		
57,79	1,0587		

Die graphische Extrapolation ergibt:

$$\begin{aligned} \text{für } t = 49,41^\circ, \quad v_s = 0,9804, \quad \Delta v_{\max} = 0,0709, \\ \text{oder } v_s = 0,9941, \quad \Delta v_{\min} = 0,0572. \end{aligned}$$

Das Erstarren erfolgte regelmässig bei weniger als 1° Unterkühlung. Im Gegensatz zu den anderen untersuchten Körpern umfasst also die metastabile flüssige Phase der Stearinsäure nur ein sehr kleines Intervall.

Aber noch in anderer Beziehung unterscheidet sich die Stearinsäure von jenen; während bei den anderen das Maximum der Volumcontraction in ziemlicher Nähe des Schmelzpunktes gefunden wurde (höchstens 8° unterhalb derselben), liegt es bei der Stearinsäure weit tiefer und ist bei meinen bis 51° gehenden Versuchen überhaupt noch nicht erreicht, wobei freilich zu bemerken, dass die flüssigen Volumina unterhalb des Gefrierpunktes nur durch Extrapolation aus den Beobachtungen oberhalb desselben zu erhalten sind. Dasselbe ergibt sich aus den Versuchen von Kopp, nach denen das Maximum der Contraction etwa bei 45° (also fast 25° unterhalb des Gefrierpunktes) liegen würde. Im Uebrigen weichen meine Bestimmungen beträchtlich von den früheren von Kopp ab, und zwar sind die festen Volumen um 1,3 Proc., die

flüssigen um etwa 3,1 Proc. kleiner als die von Kopp, die Volumcontraction entsprechend um etwa 12 Proc. grösser.

Dabei ist zu bemerken, dass die Stearinsäure auch noch insofern ein von den anderen Körpern abweichendes Verhalten zeigt, als das endgültige Volumen nach dem Erstarren erst nach beträchtlicher Zeit, die nach vielen Stunden und selbst Tagen zählt, erreicht wird; bricht man also die Beobachtung zu früh ab, so erhält man eine zu kleine Contraction..

Tabelle 5.
Stearinsäure.

t	v_f	v_s	Δv
51,88	(1,1642)	1,0066	0,1576
54,10	(1,1668)	1,0103	0,1565
57,09	(1,1698)	1,0163	0,1535
60,10	(1,1727)	1,0227	0,1500
62,84	(1,1754)	1,0319	0,1435
63,83	(1,1763)	1,0332	0,1431
67,27	1,1797		
70,30	1,1826		
73,28	1,1856		
76,29	1,1885		

Die graphische Extrapolation ergibt:

für $t = 67,78^\circ$, $v_s = 1,0515$, $\Delta v_{\min} = 0,1387$.

6. Naphtalin. $M = 128$.

Käufliches Naphtalin durch mehrfaches Ausfrieren gereinigt.

Gefrierpunkt: $79,86^\circ$.

Siedepunkt: $217,6^\circ$ bei 750,1 mm Bstd.,

also $218,2^\circ$ „ 760 mm Bstd.

Spec. Gewicht: $0,9771$ bei $80,76^\circ$ } mit Stöpselpyknometer
 $0,9759$ „ $81,92^\circ$ } mit Wasserfüllung,
 $0,9715$ „ $87,29^\circ$ } mit Stöpselpyknometer
 $0,9630$ „ $100,04^\circ$ } ohne Wasserfüllung,
 $0,9632$ „ $100,86^\circ$ mit Sprengel'schem Pykno-
meter.

Das Erstarren erfolgte meist bei etwa 73° ; die metastabile flüssige Phase umfasst also etwa 7° ; einmal gelang Unterkühlung bis 64° .

Die Ergebnisse stimmen ziemlich mit den Versuchen von Battelli und Palazzo; die letzteren fanden die flüssigen Volumina etwa 0,1 Proc., die festen etwa 0,2 Proc. kleiner; die Contraction entsprechend etwa 1 Proc. grösser.

Dass auch diese Versuche der genannten Herren durch die Löslichkeit des Naphtalins im Wasser beeinflusst sind, ist zweifellos; denn man überzeugt sich leicht, dass dieselbe bei höherer Temperatur keineswegs unbedeutend ist. Erwärmt man Naphtalin in Wasser einige Zeit auf 80 bis 90° und kühlt dann schnell ab, so bemerkt man eine bedeutende Trübung, und es fällt Naphtalin in erheblicher Menge flockenförmig aus der Lösung aus.

Tabelle 6.
Naphtalin.

t	v_f	v_s	Δv
64,06	1,0103	0,8677	0,1426
66,34	1,0120	0,8685	0,1435
70,08	1,0151	0,8711	0,1440
71,02	1,0159	0,8717	0,1442
72,43	1,0170	0,8731	0,1439
73,87	1,0181	0,8765	0,1416
76,82	1,0204		
79,13	1,0226		
82,64	1,0252		
84,06	1,0262		
88,76	1,0304		
100,45	1,0383		

Die graphische Extrapolation ergibt:

$$\text{für } t = 79,86^{\circ}, \quad v_s = 0,8777, \quad \Delta v_{\max} = 0,1454,$$

$$\text{oder } v_s = 0,8990, \quad \Delta v_{\min} = 0,1241.$$

Ich habe mich vergebens bemüht, eine Beziehung der Erstarrungsänderung des spec. Volumens oder spec. Gewichtes

zu anderen physikalischen Grössen aufzufinden. Könnte man die van der Waals'sche Theorie des Flüssigkeitszustandes auf den Uebergang in den festen Aggregatzustand ausdehnen, so müsste eine solche bestehen, es müsste sich aus der Erstarrungswärme und der Erstarrungsänderung des spec. Gewichtes die Constante des inneren Druckes berechnen lassen, für die andererseits aus kritischem Druck und Volumen bekanntlich ein Werth sich ergibt.

Nach van der Waals ist nämlich der innere Druck von Flüssigkeiten gleich a/v^2 und die Arbeit desselben, die gleich ist der Abnahme der potentiellen Energie beim Erstarren für die Masseneinheit, ist

$$\int_{v_s}^{v_f} \frac{a}{v^2} dv = a \left(\frac{1}{v_s} - \frac{1}{v_f} \right) = a(s_s - s_f),$$

wenn mit s_s und s_f die spec. Gewichte der Substanz im festen und flüssigen Aggregatzustand bei der Erstarrungstemperatur bezeichnet werden. Diese Abnahme der potentiellen Energie muss aber äquivalent sein der Erstarrungswärme l bei derselben Temperatur, da man die geringfügige äussere Arbeit vernachlässigen kann, mithin, wenn J das mechanische Wärmeäquivalent:

$$a = \frac{J \cdot l}{s_s - s_f}.$$

Für Benzol ist nun bei $1,95^\circ$ $l = 29,09$ (nach Pettersson), $s_s = 1,0157$, $s_f = 0,8979$, also

$$a = \frac{4,2 \cdot 29,09 \cdot 10^7}{0,1178} = 1,03 \cdot 10^{10} \text{ C. G. S.-Einheiten,}$$

während sich aus dem kritischen Druck und Volumen (60,5 Atm. und 3,286 cm³ pro Gramm nach Ramsay) berechnet

$$a = 3p_k v_k^2 = 1,98 \cdot 10^9 \text{ C. G. S.-E.,}$$

also nur etwa $\frac{1}{5}$ des vorhergehenden Werthes.

Für Essigsäure sind die entsprechenden Zahlen: $1,17 \cdot 10^{10}$ und $1,05 \cdot 10^9$, stehen also im Verhältniss von 11:1.

Es geht daraus hervor, dass der innere Druck der Flüssigkeiten beim Erstarren in viel stärkerem Maasse zunehmen muss, als dem van der Waals'schen Gesetze entspricht, ein Schluss, der auch durch die enorme Zunahme der inneren Reibung beim Erstarren, auf die ich an anderer Stelle eingehen will, bekräftigt wird.

Breslau, Mai 1897.

(Eingegangen 15. Mai 1897.)
