

LIBRARY A-6988
G. Tammann.

Ueberreicht vom Verfasser.

Ueber die Grenzen des festen Zustandes.

Von

G. Tammann.

Separat-Abdruck aus den

Annalen der Physik und Chemie.

Neue Folge. Band 62.

1897.

Leipzig,

Johann Ambrosius Barth.

BEZOLD, W. von, Hermann von Helmholtz. Gedächtnissrede, gehalten in der Singakademie zu Berlin. 32 Seiten. Mit einem Porträt H.'s nach einem Ölgemälde von F. von Lenbach. 1895. M. 1.50

BOLTZMANN, L., Vorlesungen über die Prinzipie der Mechanik. I. Theil. X, 241 Seiten. 1897. (Erscheint im Herbst) M. 6.—

Man sprach in neuerer Zeit viel über die Dunkelheiten in den Prinzipien der Mechanik und suchte sie dadurch zu beseitigen, dass man der Mechanik ein ganz neues, fremdartiges Gewand gab. Der Verf. hat hier den entgegengesetzten Weg eingeschlagen und versucht, ob sich nicht bei möglichst treuer Darstellung der Mechanik in ihrer alten classischen Form die Dunkelheiten ebenfalls vermeiden liessen, theils indem er gewisse Dinge, die man früher übergang, oder als selbstverständlich nur oberflächlich berührte, ausführlich behandelte, theils indem er jede berechnete Kritik sorgfältig berücksichtigte.

Ein II. und später ein III. Theil soll noch erscheinen.

BOLTZMANN, L., Vorlesungen über Maxwells Theorie der Elektricität und des Lichtes. I. Theil. XII, 139 Seiten mit vielen Textfiguren und 2 lithographischen Tafeln. 1891. M. 5.—. *II. Theil.* VIII, 166 Seiten mit Figuren im Text und zwei Tabellen. 1893. M. 5.—

Nur ein Boltzmann konnte den oft unentwirrbar complicirten Plan des Maxwell'schen Lehrgebäudes bis in alle Details so verstehen, um ihn mit dieser Klarheit blosszulegen. Aus den einfachsten Annahmen — den Gesetzen der cyklischen Bewegungen und der Lagrange'schen Gleichung — entwickeln sich die weittragendsten Schlüsse mit einer Klarheit und Eleganz, die neben der vollendeten wissenschaftlichen Befriedigung auch einen hervorragenden ästhetischen Genuss bietet.

BOLTZMANN, L., Vorlesungen über Gastheorie. I. Theil: Theorie der Gase mit einatomigen Molekülen, deren Dimensionen gegen die mittlere Weglänge verschwinden. IV, 200 Seiten. 1895. M. 6.—

In dem Werke, das aus an der Münchener und Wiener Universität gehaltenen Vorlesungen entstanden ist, versucht der Verfasser, vor Allem die bahnbrechenden Arbeiten von Clausius und Maxwell übersichtlich wiederzugeben. Aber auch seinen eigenen Arbeiten ist einiger Platz gegönnt. Eine kurzgefasste, möglichst leichtverständliche Darstellung einiger Hauptresultate der Gastheorie Boltzmann's wird von den Fachgenossen gewiss mit grosser Freude begrüsst werden.

CHRISTIANSEN, C., Elemente der theoretischen Physik. Deutsch herausgegeben von Joh. Müller. Mit einem Vorwort von E. Wiedemann. VIII, 458 Seiten mit 134 Figuren. 1894. M. 10.—

Es fehlte bisher ein kurzes Lehrbuch der theoretischen Physik, in dem auf beschränktem Raume die wichtigsten Lehren dieses Gebietes soweit entwickelt werden, dass es nach Durcharbeiten desselben möglich ist, Originalarbeiten, die nicht gerade allzu spezielle Probleme betreffen, zu verstehen. Wie nöthig und nützlich eine solche Einführung in die theoretische Physik ist, werden Viele empfunden haben und Christiansens Werk, vom Verfasser und von Fachgelehrten umgearbeitet und deutschen Verhältnissen angepasst, wird zweifelsohne den jungen Physiker und Mathematiker bei seinen Studien wesentlich fördern.

EBERT, H., Magnetische Kraftfelder. Die Erscheinungen des Magnetismus, Elektromagnetismus und der Induktion, dargestellt auf Grund des Kraftlinien-Begriffes. Zwei Theile in einem Bande. XXVIII, 499 Seiten mit 140 Abbildungen und 3 Tafeln. 1897. M. 18.—, geb. M. 19.—

Der Verfasser hat es versucht, die Lehre vom Magnetismus und der Elektricität durchweg dem neuesten Stande der theoretischen Erkenntnis entsprechend aus den Fundamenten zu entwickeln. Noch fehlte es an einem Lehrbuche, welches die neueren Anschauungen in leicht fasslicher Weise in dem Umfange entwickelte, in welchem sie etwa in den Rahmen einer Vorlesung über Experimentalphysik aufzunehmen sind. Das vorliegende Werk hat, nach dem Urtheile der Kritik, diese Lücke ausgefüllt.

EBERT, H., Anleitung zum Glasblasen. Zweite, völlig umgearbeitete Auflage. VIII, 104 Seiten mit 58 Abbildungen. 1895. M. 2.—

KARL, Die Akkumulatoren. Eine gemeinfassliche Darlegung ihrer Wirkweise, Leistung u. Behandlung. 2. Aufl. 48 S. mit 3 Fig. 1896. M. 1.—

Dieses Büchlein giebt eine äusserst klare und gemeinverständliche Erklärung des Aufbaues und der Wirkweise der Akkumulatoren, sowie die Regeln für deren Behandlung und Benützung. Es richtet sich an Chemiker und Physiker, sondern ebenso an Physiologen, Gymnasiallehrer, Ärzte und Zahnärzte, welche aus Unkenntnis oft schlimme Folgen aus Akkumulatoren machen.



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

Im Folgenden soll, anknüpfend an eine frühere Arbeit¹⁾, die allgemeinste Form der Schmelzdruckcurve abgeleitet werden. Im Anschluss hieran soll dann eine einwurfsfreie Definition des festen Zustandes gegeben werden und das spontane Krystallisationsvermögen, sowie die Krystallisationsgeschwindigkeit discutirt werden. Die Kenntniss dieser beiden Factoren ist nöthig, um die Geschwindigkeit des Ueberganges einer unterkühlten Flüssigkeit in den festen Zustand beurtheilen zu können.

Die Schlüsse, die hier gezogen werden, widersprechen in mancher Beziehung den landläufigen Anschauungen. Trotzdem dieselben in manchem Punkte durch eine vielleicht zu kärgliche Erfahrung gestützt werden, glaubte der Verfasser doch dieselben veröffentlichen zu sollen, weil die lange Vorbereitung, welcher auf diesem Gebiete der Versuch bedarf, zur Einigung über die einzuschlagende Richtung zwingt.

Die Grenzcurve des festen Zustandes.

Bekanntlich tritt beim Schmelzpunkt eine discontinuirliche Aenderung des Volumens ein. Wählt man zur Darstellung des Volumen v die Temperatur T und den äusseren Druck p als Parameter, so besitzt die so gebildete thermodynamische Fläche eine Discontinuität, deren Projection auf der pT -Ebene die Schmelzdruckcurve ist. Führt man aber an Stelle des äusseren Druckes K den inneren Druck als Parameter ein, so wird die Fläche continuirlich. Dieser Satz, welcher unserer mangelhaften Kenntniss der Abhängigkeit des Volumens vom äusseren Druck wegen nicht scharf geprüft werden konnte, wird im Folgenden kurz als Continuitätssatz bezeichnet werden.

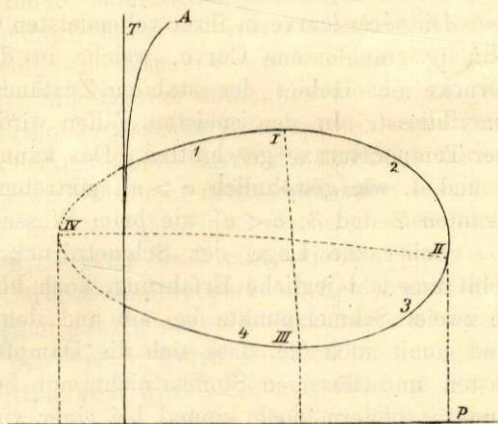
1) G. Tammann, Ztschr. f. physik. Chem. 21. p. 17. 1896.

Bedeutet r die Schmelzwärme, v' und v'' die Volumina der Flüssigkeit und des festen Stoffes beim Schmelzpunkte T , so gilt bekanntlich die Gleichung

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

Gilt ferner jener Continuitätssatz, so muss $v' - v''$, welche Differenz anfänglich bei geringen äusseren Drucken positiv ist, bei höheren Drucken ihr Vorzeichen wechseln. Die Schmelzdruckcurve muss also ein Maximum besitzen.

Bedeutet c' und c'' die specifischen Wärmen der Flüssigkeit und des festen Stoffes, so ist $dr/dT = c' - c''$. Nach dem maximalen Schmelzpunkt auf dem fallenden Ast der Schmelzdruckcurve nimmt r beständig ab und kann durch den Nullwerth gehen. Wird $r = 0$, so wird $dT/dp = \infty$. Die Tangente an der Schmelzdruckcurve in diesem Punkte ist senkrecht auf der Abscissenaxe.



Soweit war früher die Schmelzdruckcurve verfolgt worden, wir wollen jetzt dieselbe noch weiter verfolgen.

Wechselt r , welches bisher positiv war, sein Vorzeichen, so ist, da $v' - v''$ ebenfalls negativ ist, dT/dp positiv. Da die Schmelzdrucke über denjenigen Druck hinaus, für den $r = 0$ wird, nicht wachsen können, so müssen dieselben abnehmen, folglich, da dT/dp hier positiv ist, müssen auch die Schmelztemperaturen abnehmen und zwar bis $v' - v''$ aus negativen in positive Werthe übergeht. Dann wird dT/dp negativ und mit fallendem Druck steigen die Schmelzpunkte.

Vorstehendes Diagramm giebt eine Anschauung über den Verlauf der Schmelzdruckcurve. Die vier Quadranten der ge-

schlossenen Curve sind mit arabischen Zahlen bezeichnet. Für jeden derselben sind die Vorzeichen seiner Bestimmungsstücke zusammengestellt.

	r	$v' - v''$	$\frac{dr}{dT}$
1.	+	+	+
2.	+	-	+
3.	-	-	-
4.	-	+	-

Verfolgt man die Grenzcurve des festen Zustandes ins Gebiet der negativen Drucke hinein, so wird die offene Curve zu einer vollständig geschlossenen, was im Diagramm durch Punktirung angedeutet ist.

Die Grenzcurve in ihrer vollendetsten Gestalt ist eine vollständig geschlossene Curve, welche in dem Gebiet positiver Drucke das Gebiet der stabilen Zustände des festen Stoffes umschliesst. In den meisten Fällen wird dieselbe aber von der Temperaturaxe geschnitten. Das kann in den Quadranten 1 und 4, wie gewöhnlich $v' > v''$, eintreten, oder in den Quadranten 2 und 3, $v' < v''$ wie beim Wasser.

Ueber die Lage der Schmelzdruckcurve zur Druckaxe fehlt uns fast jegliche Erfahrung, doch bleibt die Möglichkeit je zweier Schmelzpunkte bei ein und demselben Druck offen, und somit auch die, dass sich die Dampfspannungscurven des festen und flüssigen Stoffes nicht nur beim ersten Schmelzpunkt, sondern noch einmal bei einer viel niedrigeren Temperatur, dem zweiten Schmelzpunkte, schneiden.

Im idealen Fall einer vollständig geschlossenen Schmelzdruckcurve hat man es mit vier ausgezeichneten Punkten, I, II, III und IV, deren Tangenten als bestimmende Ordinaten der Grenzcurve bezeichnet werden können, zu thun.

Das Gebiet der stabilen Zustände des festen Zustandes, umschlossen von der Grenzcurve, einer Gleichgewichtscurve, wird von einer wichtigen Curve, der kritischen, welche durch die Punkte II und IV geht, durchschnitten. Dieselbe ist im Diagramm durch Punktirung angedeutet. Diese Curve kann als Schnittlinie der Ebene pT mit der Fläche der Schmelzwärmen aufgefasst werden. Impft man eine, auf einen der Zustände oberhalb der kritischen Curve unterkühlte Flüssig-

keit mit dem festen Stoff, so steigt die Temperatur derselben, befindet sich die Flüssigkeit in einem Zustande unterhalb der kritischen Curve, so sinkt ihre Temperatur beim Erstarren. Längs der kritischen Curve ist die Schmelzwärme $r = 0$.

Widersprechend den gangbaren Ansichten ist bei sehr hohen Drucken ein Stoff nur im flüssigen Zustande stabil, und was noch eigenthümlicher ist, bei niedrigen Temperaturen, die weit unter den Schmelzpunkten des ersten Quadranten liegen, unterhalb denen des dritten und vierten Quadranten kann der flüssige Zustand wiederum der stabile sein.

Viele Stoffe treten im festen Zustande in zwei oder mehreren Modificationen auf. Soweit die Erfahrung reicht, besitzt die erste, stabilere Modification den höheren Schmelzpunkt und wahrscheinlich auch die grössere Schmelzwärme, und die grössere Volumendifferenz $v' - v''$. Dann wird die Grenzkurve der ersten Modification anfänglich die der zweiten überlagern. Bei sehr hohen Drucken kann es zu zweimaligem Durchschneiden der ersten Curve durch die zweite kommen. Diese beiden Schnittpunkte wird eine dritte Grenzkurve tangiren, nämlich die, welche die Gleichgewichte zwischen beiden Modificationen und der Flüssigkeit beschreibt, dieselbe muss von den beiden ersten Curven umhüllt werden. Schliesslich geht durch jene beiden Schnittpunkte noch die Curve, welche Gleichgewichte zwischen den beiden festen Modificationen angiebt; links von den Schnittpunkten wird dieselbe stabile, rechts zu höheren Drucken hin weniger stabile Gleichgewichtszustände beschreiben.

Falls die stabilste Modification zwei Schmelzpunkte bei demselben Druck besitzt, muss es auch für je zwei der verschiedenen Modificationen bei demselben Druck zwei Umwandlungspunkte geben.

Schneiden die Schmelzcurven der beiden Modificationen die Temperaturaxe, so braucht es die Umwandlungscurve nicht zu thun. Dieser Fall tritt gewöhnlich ein. Für viele Stoffe sind zwei oder mehr Modificationen, aber keine Umwandlungspunkte derselben bekannt; dieselben werden bei höheren Drucken liegen.

Definition des festen Zustandes.

Als charakteristisches Merkmal für den festen Zustand betrachtet man eine gewisse nicht näher bestimmte Grösse der inneren Reibung, welche jedenfalls so bedeutend sein muss, dass der Zeitraum, in welchem eine Aenderung der Form des Körpers unter dem Einfluss seines eigenen Gewichtes vor sich geht, recht erheblich ist.

Der Nachweis des Fliessens und Zusammenschweissens fester Stoffe durch W. Spring¹⁾, sowie die Auffindung flüssiger Krystalle durch O. Lehmann²⁾ haben die alten Merkmale des festen Zustandes ganz unbrauchbar gemacht.

Darüber, ob ein Stoff sich im festen oder flüssigen Zustande befindet, kann man nur entscheiden, wenn man den Weg kennt, auf dem derselbe in den zu beurtheilenden Zustand gelangt ist. Ist auf diesem Wege, längs einer Isobare oder Isotherme eine discontinuirliche Aenderung seiner Eigenschaften eingetreten, so hat eine Zustandsänderung stattgefunden, die Flüssigkeit ist erstarrt oder der feste Stoff geschmolzen.

Construirt man über der (p , T) Ebene die Flächen beliebiger Eigenschaften des flüssigen Stoffes, sowie die des festen Stoffes, so werden je zwei Flächen, die sich auf eine Eigenschaft beziehen, einander in einer Linie schneiden. Die Projection dieser Schnittlinie der beiden Volumenflächen beginnt bei I und endet bei II, dieselbe ist im Diagramm durch Punktirung angedeutet. Je zwei dieser neutralen Punkte der Grenzcurve, wie I und II, werden durch eine Curve verbunden, längs der der Zustandswechsel ohne Aenderung der betreffenden Eigenschaft vor sich geht. So wird eine unterkühlte Flüssigkeit, wenn sie sich in einem Zustande entsprechend irgend einem Punkte der neutralen Volumcurve oberhalb der kritischen Curve befindet, ohne Volumenänderung in den festen Zustand übergehen. Dasselbe würde bei einer überhitzten Flüssigkeit, deren Zustand einem der Punkte auf der neutralen Curve unterhalb der kritischen entspricht, stattfinden.

1) W. Spring, Annales de Chim. et de Phys. (5) **22**. p. 170. 1881.

2) O. Lehmann, Wied. Ann. **40**. p. 401. 1890.

Die neutralen Curven verschiedener Eigenschaften können sich schneiden, doch müsste es ein ganz besonderer Zufall sein, wenn sich dieselben alle in einem Punkte schneiden. Nur in diesem, wohl nie eintretenden Falle würden für den Zustand entsprechend diesem merkwürdigen Schnittpunkte die Unterscheidungsmerkmale für den Zustandswechsel, bestehend in discontinuirlicher Aenderung der Eigenschaften, ihren Werth verlieren.

Legt man die Discontinuität der Eigenschaftsänderungen den Entscheidungen über fest und flüssig zu Grunde, so kommt man zum Schluss, dass nur krystallisirte Stoffe sich im festen Zustande befinden. Denn soweit die Erfahrung reicht, tritt nur bei der Bildung von Krystallen eine discontinuirliche Eigenschaftsänderung auf. Amorphe Stoffe sind als unterkühlte Flüssigkeiten zu betrachten, weil ihre Eigenschaften, soviel bekannt, ausgehend von Zustandsgebieten gewöhnlicher Flüssigkeitsviscosität bis zu solcher hoher Sprödigkeit, sich continuirlich ändern.

Der feste Zustand ist ferner dadurch charakterisirt, dass in demselben, wenn auch nicht immer alle Eigenschaften, so doch ein Theil derselben von der Richtung abhängen, der flüssige aber durch Gleichheit jeder Eigenschaft in jeder Richtung.

Der feste Zustand ist der geordneter Bewegung, der flüssige und gasförmige Zustand sind die höchste Unordnung.

Amorphe Stoffe.

Sind amorphe Stoffe wirklich Flüssigkeiten von sehr grosser innerer Reibung, so dürfen dieselben keine Schmelzwärme besitzen. In der That fand Hittorf¹⁾, dass die Abkühlungcurve des flüssigen Selens, welches bei 50° hart wird, continuirlich ist. Eine Verzögerung der Abkühlung durch Freiwerden einer Erstarrungswärme findet nirgends, auch nicht beim Hartwerden, statt.

Die Viscosität unterkühlter Flüssigkeiten ändert sich beim Uebergang in den sogenannten amorphen Zustand augenscheinlich continuirlich. Gute Beispiele hierfür sind die Stoffe:

1) Hittorf, Pogg. Ann. 84. p. 217. 1851.

Betol, Schmelzpunkt 95° , dieser Stoff wird bei nicht zu langsamem Abkühlen zwischen -10° und -20° ein hartes Glas. Ferner erstarren beim Abkühlen Salicin, Phenolphthalein, Amygdalin, Rohrzucker etc. leicht zu harten Gläsern.

Soweit unsere Erfahrung reicht, ist eine plötzliche Aenderung irgend einer Eigenschaft beim Glasigwerden unterkühlter Flüssigkeiten, die nicht zu den Gemengen gehören, unbekannt. Dagegen kennt man Gemenge, die wenigstens zum Theil krystallinisch sind und doch keine sprungweise Aenderung ihrer Eigenschaften aufweisen. Die Stoffe dieser Gruppe, wie z. B. Wachs, besitzen ebenfalls keinen eigentlichen Schmelzpunkt, sondern erweichen allmählich, in einem flüssigen Magma enthalten sie aber krystallisirte Substanz. Die Isothermen und Isobaren dieser Stoffe besitzen aus naheliegenden Gründen bei den Drucken und Temperaturen, bei welchen die letzte Menge der krystallisirten Substanz verschwindet, einen Knick. In diesen Fällen tritt die Discontinuität erst in der Curve der Differentialquotienten auf; bei amorphen Stoffen fehlt dieselbe aber auch hier.

Der Schmelzpunkt der stabilsten Modification des festen Stoffes wird immer höher liegen als der Erweichungspunkt des amorphen Stoffes. Nach Wöhler¹⁾ schmilzt krystallisirte Lithofellinsäure bei 205° und wird bei $105-110^{\circ}$ ein hartes amorphes Glas, Amygdalin vom Schmelzpunkt 200° wird bei $125-130^{\circ}$ und Rohrzucker vom Schmelzpunkt 160° bei 90 bis 100° ein amorpher harter Stoff.

Das Volumen des amorphen Stoffes und seine spezifische Wärme ist, wie bei Flüssigkeiten, grösser als die des festen Stoffes. Dieses wird von der Erfahrung bestätigt. Doch kann bei Temperaturen unterhalb des zweiten Schmelzpunktes auch der umgekehrte Fall eintreten, weil sich die Volumenisobare der Flüssigkeit und des festen Stoffes bei niedrigen Temperaturen, bei welchen der feste Stoff nicht mehr stabil ist, schneiden können. Man hätte hier ein Mittel, eine minimale Temperatur, über welcher der zweite Schmelzpunkt liegen muss, zu bestimmen.

Die Zahl der Stoffe, die wir bisher sowohl als krystalli-

1) Wöhler, Liebig's Ann. 41. p. 155. 1842.

sirte, als auch als amorphe, glasige kennen, ist sehr beschränkt, weil die meisten Flüssigkeiten sich nicht stark unterkühlen lassen. Diese Fähigkeit hängt von zwei Factoren ab, von der Grösse der Krystallisationsgeschwindigkeit und von der Zahl der Krystallkerne, die sich während der Zeiteinheit in der Volumeneinheit spontan bilden.

Ist letzter Factor gleich 1, so wird, wenn man $\frac{1}{1000}$ der Volumeneinheit der Flüssigkeit auf den Zustand bringt, für den das spontane Krystallisationsvermögen gleich der Einheit ist, die Wahrscheinlichkeit der Bildung eines Krystallkerns in der Zeiteinheit nur $\frac{1}{1000}$ sein, es wird also sehr häufig gelingen, die Flüssigkeit bis zu diesem Zustand zu unterkühlen, trotzdem die Krystallisationsgeschwindigkeit der Flüssigkeit sehr gross sein kann.

Andererseits kann das spontane Krystallisationsvermögen sehr erheblich sein; ist hierbei die Krystallisationsgeschwindigkeit gering, so wird es doch gelingen, die Flüssigkeit als Glas zu erhalten, in der sich Krystallkerne befinden, deren Zahl und Grösse von der Schnelligkeit der Abkühlung abhängt.

Spontanes Krystallisationsvermögen.

Man scheint allgemein der Meinung zu sein, dass das spontane Krystallisationsvermögen, die Anzahl n der in der Volumeneinheit während der Zeiteinheit sich bildenden Krystallkerne, mit abnehmender Temperatur beständig zunimmt. Zählungen der Krystallkerne haben aber zu einem anderen Resultat geführt. Das spontane Krystallisationsvermögen besitzt ein sehr ausgeprägtes Temperaturmaximum, sodass nur innerhalb eines kleinen Temperaturintervalls die Zahl der sich spontan bildenden Krystalle erheblich ist. Der spontanen Krystallbildung scheint ein bestimmter Werth der Anziehung der Molecüle untereinander günstig zu sein.

Betol, der Salicylester des β -Naphtols vom Schmeltpunkt 95° , wurde in ein dünnwandiges **W**-förmiges Glasröhrchen gebracht (14 cm Länge und 1,3 cbcm Inhalt). Dasselbe wurde nach der Füllung an beiden Enden abgeschmolzen und an einem Stäbchen so befestigt, dass es im Bade horizontal zu liegen kam. Nachdem durch Eintauchen der Röhre in ein Glycerinbad von 100° der Inhalt desselben voll-

ständig verflüssigt war, wurde die Röhre in ein Bad der Temperatur t getaucht. Nach zwei Minuten wurde es dann zur Entwicklung der bei niederen Temperaturen unsichtbaren kleinen Krystallkerne in ein anderes Bad von 75° gebracht. Die Temperatur 75° ist in diesem Falle zur Entwicklung sehr geeignet, weil erstens bei derselben die hier kleine Krystallisationsgeschwindigkeit ihr Maximum hat und weil das spontane Krystallisationsvermögen bei dieser Temperatur sehr gering ist, sodass sie den maximalen Werthen desselben gegenüber unbedenklich vernachlässigt werden darf. In dem Bade von 75° bildeten sich rasch kugelförmige Krystallaggregate, welche sehr deutlich sichtbar waren, da sie als weisse undurchsichtige Kügelchen in der durchsichtigen Flüssigkeit schwammen. Nach einer Minute wurde zur Abzählung geschritten, in der dann folgenden Zeit wurde nie die Bildung einer neuen Kugel bemerkt. In beiden Versuchsreihen sind etwas abweichende Zahlen erhalten worden und zwar in der zweiten etwas grössere; hier war das Lumen des Rohres etwas grösser, das Volumen 1,9 ccm, die Expositionszeit bei der Temperatur t aber kleiner, 1,5 Min.

t°	-40	-25	-20	-10	-5	0	+5	+10	+15	+20	+30	+40	+50
I n	2	0,5	0,0	0,0	0,0	2	9	24	2	0,2	0,0	0,0	0,0
II n				0,0	0,0	3		26		2	0,0		

Man ersieht, dass das Maximum des spontanen Krystallisationsvermögens bei 10° liegt und dass das Krystallisationsvermögen in der Nähe desselben mit fallender Temperatur ausserordentlich schnell wächst, um etwas langsamer zu fallen. Bei der Unterkühlung auf -25° und -40° in der ätherischen Lösung fester Kohlensäure treten wieder einige Krystalle auf, doch wahrscheinlich nur deshalb, weil während der Abkühlung und dann folgenden Erwärmung die Flüssigkeit zu langsam durchs Gebiet der grossen Werthe des spontanen Krystallisationsvermögens geführt wurde. Bei den Temperaturen, bei welchen in der Tabelle 0,0 verzeichnet ist, trat weder nach einer Expositionszeit von 2 Min., noch nach einer solchen von 20 Min. ein Krystall auf.

Wie das spontane Krystallisationsvermögen von Beimengungen, von der Symmetrie der verschiedenen physikalisch

isomeren Modificationen ein und desselben Stoffes, von der Natur der Flüssigkeit und vom Druck abhängt, ist fürs erste nicht untersucht worden.

Jede Modification ein und desselben Stoffes wird ihr bestimmtes Gebiet hohen spontanen Krystallisationsvermögens besitzen. Beim Aufsuchen und der Darstellung solcher Modificationen sowie des amorphen Stoffes wird die Kenntniss der Lage dieser Maxima von Nutzen sein, weil nur, wenn diese bekannt ist, es möglich wird, durch schnelles Durchwandern des Temperaturgebiets des maximalen Krystallisationsvermögens der einen die Bildung dieser zu unterdrücken, und ausschliesslich die andere zu erhalten.

Krystallisationsgeschwindigkeit.

Als Krystallisations- oder Erstarrungsgeschwindigkeit wird im Folgenden diejenige Strecke, um welche sich die Grenzschicht zwischen den Krystallen und der unterkühlten Flüssigkeit in der Zeiteinheit verschiebt, verstanden werden.

Ist die Unterkühlung kleiner als der Quotient aus der Schmelzwärme und der specifischen Wärme der festen Substanz, so scheiden sich aus der unterkühlten Flüssigkeit an der Grenzschicht Krystalle aus, zwischen denen sich noch Flüssigkeit befindet. Je tiefer unterkühlt wird, um so weniger Flüssigkeit wird zwischen den Krystallen zurückbleiben, und schliesslich wird bei jener Unterkühlung die Flüssigkeit an der Grenzfläche vollständig erstarren. Definirt man die Erstarrungsgeschwindigkeit in Anschluss an die Definition anderer Reactionsgeschwindigkeiten als diejenige Masse, welche sich in der Zeiteinheit an der Flächeneinheit der Grenzschicht bildet, so wird bei der Temperatur, bei welcher die Flüssigkeit vollständig erstarrt, die zweite Erstarrungsgeschwindigkeit gleich der ersten, multiplicirt mit der Dichte, sein.

Früher¹⁾ ist an einem Beispiele, dem Benzophenon, gezeigt worden, dass die Geschwindigkeit, mit der die Grenze zwischen festem und flüssigem Benzophenon in einer Röhre, gefüllt mit unterkühlter Flüssigkeit, sich verschiebt, anfangs mit der Unterkühlung wächst. Von 15° Unterkühlung an wird die Erstarrungs-

1) G. Tammann, Ueber die Erstarrungsgeschwindigkeit, p. 3 bei Laackmann in Dorpat, April 1897.

geschwindigkeit constant (beim Benzophenon 55 mm pro Minute) und bleibt es bis zu einer Unterkühlung, die gleich ist der Schmelzwärme dividirt durch die spezifische Wärme des festen Stoffes. Bei noch weiterwachsenden Unterkühlungen nimmt die Erstarrungsgeschwindigkeit ab. Beim Benzophenon liegt die Temperatur, bei welcher die Erstarrungsgeschwindigkeit, abzunehmen anfinge, wenn keine Wärme bei der Erstarrung durch Leitung verloren ginge, bei $-40, 90^{\circ}$ unter dem Schmelzpunkte. Thatsächlich begann die Erstarrungsgeschwindigkeit in einem Rohr von 2 mm innerem Durchmesser bei -20° und in einem solchen von 0,2 mm Durchmesser bei 0° zu fallen.

Um den fallenden Theil der Geschwindigkeitscurve bequem verfolgen zu können, wurde ein anderer Stoff aufgesucht, dessen Erstarrungsgeschwindigkeit in diesem Gebiet bequemer gemessen werden konnte. Ein solcher Stoff ist das Betol.

Die Erstarrungsgeschwindigkeit des Betols wurde in U-förmigen Röhren, welche Theilstriche von 10 zu 10 mm tragen, gemessen. Nachdem das Betol in der Röhre geschmolzen war, wurde das Rohr in ein Bad getaucht, dessen Temperatur in der ersten Verticale verzeichnet ist. Nach 10 Minuten wurde dann das unterkühlte Betol mittelst eines mit festem Betol inficirten Platindrahtes geimpft. Von der Impfstelle aus entwickelte sich ein Krystallconglomerat, dessen sichtbare Grenze gegen die Flüssigkeit vollkommen scharf war. Mit der Zeit verschob sich die Grenze. Die Zeit, welche während des Durchganges durch zwei Theilstriche verging, konnte mit einem Fehler von höchstens 4 Proc. festgestellt werden.

Erstarrungsgeschwindigkeiten des Betols vom Schmelzpunkt $+95^{\circ}$ in mm pro Minute.

	Röhre I	Röhre II	Röhre III
Temperatur	Durchm. d. Lumens	Durchm. d. Lum.	Durchm. d. Lum.
des	5 mm	2 mm	0,2 mm
Bades	Wandstärke 0,4 mm	Wandst. 1 mm	Wandst. 1,5 mm
85°	—	0,143	0,108
80°	0,138	0,763	0,456
75°	0,253	1,14	1,30
71°	—	1,17	1,25
62°	1,08	0,83	—
53°	0,91	0,67	0,65
42°	0,39	0,32	0,31

Zwischen 95° und 85° bildet sich nach der Impfung nicht eine zusammenhängende strahlige Masse, sondern einzelne feine Nadeln, welche, indem sie in der Flüssigkeit untersinken, beständig wachsen. Von 85° an kann die Erstarrungsgeschwindigkeit bestimmt werden. Dieselbe wächst zuerst mit abnehmender Temperatur und erreicht 20° unter dem Schmelzpunkt einen Werth, welcher bis 25° unter dem Schmelzpunkt constant bleibt und von der Röhrenweite nur wenig abhängt. Beim Benzophenon erstreckt sich dieses Gebiet über 50° , innerhalb desselben war die Erstarrungsgeschwindigkeit bis auf 2 Proc. unabhängig von der Art der Röhre. Genügt die bei der Erstarrung frei werdende Wärme nicht mehr, um die feste sich bildende Substanz auf die Temperatur des Schmelzpunktes zu erheben, so beginnt die Abnahme der Erstarrungsgeschwindigkeit. Da der Wärmeverlust im breiteren Rohr relativ geringer sein wird als im engen Rohr, so wird bei derselben Badtemperatur die Temperatur der Grenzschicht im breiteren Rohr die Badtemperatur um mehr übertreffen als im engen Rohr. Infolge dessen wird bei gleicher Badtemperatur die Geschwindigkeit mit dem Lumen der Röhre abnehmen. Die wahre der Badtemperatur entsprechende Erstarrungsgeschwindigkeit würde man erst dann erhalten, wenn man aus genügend vielen Beobachtungen in Röhren verschiedenen Lumens und verschiedener Wandstärke die Geschwindigkeit in einem Rohr von unendlich kleinem Lumen und unendlich kleiner Wandstärke extrapoliren würde; oder man könnte die Erstarrung in sehr dünnen Schichten auf Substanzen verschiedenen Leitvermögens vor sich gehen lassen, und dann einen Grenzwert für die Badtemperatur ermitteln.

Im Intervall von 60° — 30° nimmt die Geschwindigkeit proportional der Temperaturdifferenz zwischen Badtemperatur und Schmelzpunkt ab. Die Geschwindigkeiten, bezogen auf die wahren zu ihnen gehörigen Temperaturen, müssen viel schneller abnehmen.

Je geringer die Erstarrungsgeschwindigkeit, um so vollständiger wird die bei der Erstarrung freiwerdende Wärme durch Leitung abgeführt, sodass man bei sehr geringen Geschwindigkeiten eher hoffen darf, die Abhängigkeit der Erstarrungsgeschwindigkeit von der Temperatur zu erfahren.

Aus diesem Grunde wurden die Messungen der Erstarrungsgeschwindigkeiten des Betols bei niederen Temperaturen weiter fortgesetzt. Diese Geschwindigkeitsmessungen der Erstarrung des Betols sind zur Orientirung angestellt worden, dieselben mussten auf Platten verschiedener Wärmeleitfähigkeit wiederholt werden.

Etwas Betol wurde auf einem Objectträger geschmolzen und mit einem Deckgläschen bedeckt. Während der Abkühlung bildeten sich einige Krystallkerne, von denen aus regelmässig die weitere Erstarrung concentrisch vor sich ging. Zur Abkühlung des Mikroskopes wurde dasselbe in zwei ineinander gestellte Glascylinder placirt. Der Zwischenraum zwischen beiden konnte mit Eis oder Wasser verschiedener Temperatur gefüllt werden. Nachdem der Objectträger unter das Mikroskop gebracht war, wurde in den Innenraum ein Thermometer und einige Gläschen mit Chlorcalcium gestellt, der Cylinder oben geschlossen, sodass das Ocular des Mikroskops herausragte, und mit den Messungen der Geschwindigkeiten am Ocularmikrometer begonnen.

Von den Messungen wurden alle, bei denen die Temperatur sich um mehr als $0,5^{\circ}$ in einer halben Stunde änderte, verworfen. In folgender Tabelle sind unter t die Temperaturen des Mikroskops, unter ρ die Erstarrungsgeschwindigkeiten des Betols in Millimetern pro Minute notirt. Man ersieht, dass sich die Erstarrungsgeschwindigkeit nicht durch die Formel $\rho = \rho_1 e^{A(T-T_1)/TT_1}$, in der A von der Temperatur unabhängig ist, darstellen lässt. Besseren Anschluss giebt die Formel $\rho = \rho_1 e^{A(T-T_1)/T_1}$.

t	ρ	$\rho_1 e^{A \frac{T-T_1}{T_1}}, A = 65$	$\rho_1 e^{A \frac{T-T_1}{TT_1}}, A = 64650$
20,00	0,0233	0,0220	0,0121
19,80	0,0218	0,0210	—
16,90	0,0132	0,0106	0,0060
11,25	0,0033	0,0028	0,0033
8,00	0,0012	0,0013	0,0017
4,75	0,00062	0,00062	0,00062

Die Erstarrungsgeschwindigkeit ρ in Abhängigkeit von der Temperatur kann wie jede Reactionsgeschwindigkeit durch einen Ausdruck der Form $\log \rho = -f(T)/T + \text{const.}$ dargestellt

werden. Hier ist $f(T)$ eine Temperaturfunction, die mit der Schmelzwärme gleichzeitig ihr Vorzeichen wechselt. Anfangs ist beim oberen Schmelzpunkt $f(T)$ negativ, dann nimmt ϱ mit der Temperatur ab. Wird die Schmelzwärme $= 0$, so wird $l\varrho = \text{const.}$ Nun beginnt $f(T)$ wachsende positive Werthe anzunehmen, infolge dessen nimmt ϱ weiter ab, bis bei $T=0$ $l\varrho = -\infty$ und $\varrho = 0$ wird. Bei der Temperatur, bei welcher die Schmelzwärme Null wird, besitzt die Isobare der Erstarrungsgeschwindigkeiten einen Wendepunkt.

Der zweite Schmelzpunkt.

Aus der Schmelzdruckcurve folgt, dass jeder Stoff bei ein und demselben Druck zwei Schmelzpunkte haben kann. Der eine derselben, der obere beim Druck $p = 1$ Atm. ist allgemein bekannt. Der zweite wird, da dr/dt 0,5 Proc. bis 1 Proc. des Werthes von r beträgt, 200—400° unterhalb des oberen liegen. Soweit unterhalb des ersten Schmelzpunktes sind wohl die meisten Flüssigkeiten so viscos, dass man dieselben in diesem Zustande als Gläser bezeichnen wird. Der obere Theil der Schmelzdruckcurve IV, I, II giebt die Drucke und Temperaturen, bei welchen die Flüssigkeit geringerer innerer Reibung mit dem krystallisirten Stoffe im Gleichgewicht ist, der untere Theil II, III, IV giebt dagegen die Temperaturen und Drucke, bei denen der krystallisirte Stoff mit der glasartigen Flüssigkeit im Gleichgewicht ist.

Den zweiten Schmelzpunkt hat beim Selen O. Lehmann einmal beobachtet. Erwärmt man das gewöhnliche amorphe Selen, so wird es bei $+50^\circ$ weich, bei 90° beginnen in der rothen Flüssigkeit sich graue Krystalle zu entwickeln. Bei weiterem Erhitzen erfüllen die Krystalle das ganze Gesichtsfeld im Mikroskop und bei noch stärkerem Erhitzen schmilzt bei 217° die ganze Masse zu einer kaum mehr durchsichtigen dunklen Flüssigkeit.

Nach Lehmanns¹⁾ eigenen Worten beobachtete er bei der Abkühlung folgendes: „Lässt man nun wieder langsam abkühlen, so treten erst die Sphärokrystalle der grauen Modification auf und während diese sich langsam, aber beständig wieder verkleinern, nimmt auch die dunkle Färbung der Flüssigkeit rasch ab und wir erhalten schliesslich wieder die

1) O. Lehmann, Molecularphysik 1. p. 712.

ursprüngliche hellrothe Flüssigkeit, welche bei fortgesetzter Abkühlung zu der gewöhnlichen amorphen rothen Modification erstarrt.“

Ist die Schmelzwärme gering und dr/dT relativ gross, so können beide Schmelzpunkte stark zusammenrücken. Ein solcher Fall scheint, nach der Beschreibung Raoult Pictet's¹⁾ zu urtheilen, beim Chloroform vorzuliegen. Das Chloroform erstarrt nach Pictet bei $-68,5$, bei weiterem Abkühlen auf -81° schmilzt es wieder. Bevor man die Temperatur -80° , bei welcher das bei $-68,5$ erstarrte Chloroform sich wieder verflüssigt als zweiten Schmelzpunkt desselben zu betrachten sich entschliesst, muss gezeigt werden, dass ein bei $-68,5$ gebildeter Krystall bei einer Temperatur etwas über dem zweiten Schmelzpunkt wächst. Mit anderen Worten, dass das krystallisirte Chloroform, welches bei $-68,5$ schmilzt, mit dem Stoffe, der bei -81° schmilzt, identisch ist.

Handelt es sich hier um zwei Schmelzpunkte, so wird beim Impfen der auf eine Temperatur oberhalb des Punktes der kritischen Curve für den Druck 1 Atm. unterkühlten Flüssigkeit die Temperatur bis $-68,5$ steigen, dagegen beim Impfen der unterhalb seines kritischen Punktes unterkühlten Flüssigkeit die Temperatur unter Bildung desselben festen Chloroforms auf -80° sinken.

Obwohl folgender Versuch kein entscheidendes Resultat ergab, so mag derselbe doch angeführt werden, um die Schwierigkeiten zu illustriren, auf die man bei der Bestimmung des zweiten Schmelzpunktes häufig stossen wird.

Lithofellinsäure vom Schmelzpunkt 205° wurde auf einem Objectträger geschmolzen und mit einem Deckgläschen bedeckt. Beim Abkühlen bilden sich spontan einige zerstreute Krystalle. Nach dem Abkühlen auf Zimmertemperatur hatten sich in der glasigen Masse an einigen Stellen Sprünge gebildet. Am zweiten Tage nach der Schmelzung wurden die Abstände einer Krystallspitze von zwei Marken, von denen die eine den Krystall senkrecht zu seiner Längsaxe, die andere in derselben Richtung die glasige Masse vor der Krystallspitze durchsetzte, gemessen. Im Verlaufe von 6 Tagen war der

1) R. Pictet, Ztschr. f. physik. Chem. 16. p. 422—425. 1895.

Abstand der Spitze von der ersten Marke um 0,3 Theilstriche am Ocularmikrometer = 0,003 mm kleiner und der von der zweiten Marke um 0,002 mm grösser geworden. Am 7. Tage trat eine plötzliche Annäherung der beiden Marken um 0,003 mm ein; innerhalb der folgenden sechs weiteren Beobachtungstage blieben die Abstände der Spitze von den Marken ungeändert. Es bleibt also unentschieden, ob die Lithofellinsäure bei 20° schmilzt oder erstarrt. Jedenfalls kann ihre Schmelzgeschwindigkeit bei 20° nicht mehr als 0,0000002 mm pro Minute betragen.

Ist die Erstarrungsgeschwindigkeit schon vor Erreichung der Temperatur des entsprechenden Punktes auf der kritischen Linie sehr gering geworden, so ist wenig Hoffnung vorhanden, den zweiten Schmelzpunkt in kurzer Zeit zu bestimmen, da die Erstarrungsgeschwindigkeit mit der Temperatur beständig abnimmt.

Die Fälle, in denen die Erstarrungsgeschwindigkeit beim zweiten Schmelzpunkt noch einigermaassen erhebliche Werthe besitzt, sind offenbar selten, sodass es ganz verständlich ist, dass der zweite Schmelzpunkt lange der Beobachtung entging, besonders da man denselben nicht gesucht hat. Als man dann denselben in zwei Fällen zufällig fand, hat man diese Beobachtungen in ihrer Bedeutung nicht genügend gewürdigt, oder dieselben, wie Pictet es that, in ganz anderer Weise zu deuten gesucht.

Die bestimmenden Ordinaten der Grenzcurve des festen Zustandes.

Von der Schmelzdruckcurve sind bisher nur Stücke im Quadranten I bekannt, und zwar hat sich nach den zuverlässigsten Messungen herausgestellt, dass in diesem Quadranten die Curve anfangs ein beträchtliches Stück geradlinig verläuft. Ich erlaube mir hier eine Stelle aus einem Briefe von Carl Barus anzuführen, welche den Zustand unserer Kenntnisse betreffs der Schmelzdruckcurve trefflich bezeichnet. „Die Versuche Damiens¹⁾ erscheinen mir sehr unzuverlässig, z. B. soll für Naphtalin $dT/dp = 0$ bei 1157 Atm. werden. Ich habe selbst bei 2000 Atm. weniger als $\frac{1}{3}$ des $(v' - v'')$ heraus-

1) Damien, Compt. rend. 112. p. 785. 1891.

pressen können. Bei Paraffin ist 285 Atm., Paratoluidin 166 Atm., Diphenylamin 143 Atm. für $dT/dp = 0$ von Damien angegeben worden. Diese Körper habe ich auch bearbeitet. Ueberall hat man sich vor Unterkühlungen zu hüten. Z. B. schmilzt Paratoluidin bei 43° , unterkühlt man es bis 28° , so kann man darauf losdrücken, ohne dass irgendwas fest wird. Ich ging bis 400 Atm. Bei Thymol am Schmelzpunkt wären etwa 2000 Atm. nothwendig, damit $dT/dp = 0$ wird. Unterscheidet man nicht zwischen Schmelzen und Gefrieren scharf, so kann man jede Relation herausbekommen. Ich habe daher solche Resultate wenig beachtet, und glaube, dass man nur durch Bestimmungen der Isothermen der Flüssigkeit und des festen Stoffs näher zum Ziel kommen kann. Bisher sind nur zwei Stoffe durchgearbeitet worden. Amagat¹⁾ untersuchte Kohlenstofftetrachlorid und fand beim

Druck p Atm.	210	620	900	1160
den Schmelzpunkt zu	-19,5	0,0	10,0	19,5

Der Verlauf der Grenzcurve ist also anfangs convex nach unten, später bei $0-19,5^\circ$ ungemein gerade. Ausserdem ist beim Naphtalin²⁾ bis fast 2000 Atm. der Verlauf auch gradlinig.“

Bei den bisher sorgfältig untersuchten Beispielen liegt das Maximum I der Schmelzdruckcurve bei sehr hohen Drucken weit über 10 000 Atm. Da Apparate, die über 5000 Atm. noch dicht halten, wohl fürs erste nicht herzustellen sind, ist bei diesen Stoffen das Maximum nicht erreichbar. Es fragt sich nun, wie die Stoffe beschaffen sein müssen, bei welchen am meisten Aussicht vorhanden ist, das Maximum schon bei relativ niedrigen Drucken zu erreichen.

Gesetzt, die Continuität der thermodynamischen Flächen des festen und flüssigen Stoffs besteht und die Isotherme der Flüssigkeit lässt sich durch eine Gleichung der Form

$$(1) \quad v' = 1 - a \log \frac{B+p}{B+1}$$

darstellen³⁾, dann ist die Isotherme des festen Stoffs durch die Gleichung

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

2) Carl Barus, Bull. of Geological Survey, Nr. 96. 1892.

3) Ztschr. f. physik. Chem. **17**. p. 627. 1895.

$$(2) \quad v'' = 1 - \Delta v - a \log \frac{B + \Delta K + p}{B + \Delta K + 1}$$

gegeben. Hier bedeutet $-\Delta v$ die Contraction, welche bei der Krystallisation eintritt.

$$(3) \quad \Delta v = a \log \frac{B + \Delta K}{B + 1}$$

Aus dieser Gleichung kann ΔK , der Zuwachs des inneren Druckes bei der Krystallisation, berechnet werden.

Eliminirt man aus (2) und (3) Δv und fragt sich, bei welchem Druck sich beide Isothermen schneiden, $v' = v''$ wird, so erhält man für diesen Druck, der zum maximalen Schmelzpunkt gehört

$$(4) \quad p = B \Delta K + (\Delta K)^2 - B.$$

Besitzt ein Stoff bei seinem Schmelzpunkt die Compressibilität des Wassers bei 20° , so ist B ca. 2500 und beträgt die Ausdehnung des Stoffes beim Schmelzen 3 Proc. des Volumens des festen Stoffes beim Schmelzpunkt unter dem Druck $p = 1$, so ergiebt sich ΔK zu 625 Atm., demnach ist für einen solchen Stoff der Druck des maximalen Schmelzpunktes 1,950,000 Atm.

B wird um so kleiner, je grösser die Compressibilität ist, diese wächst bei verschiedenen Stoffen mit der Dampfspannung. Derjenige Stoff, welcher bei seinem Schmelzpunkt die grösste Dampfspannung besitzt, ist wohl die Kohlensäure, welche beim Schmelzpunkt -57° einen Dampfdruck von 5 Atm. besitzt.¹⁾ B und ΔK sind aber bei diesen Temperaturen für die Kohlensäure nicht bekannt. Von anderen hier in Betracht kommenden Stoffen wären noch zu nennen

	Schmelzpunkt	Siedepunkt
Hexachlorkohlenstoff	+ 187°	+ 187
Cyan	- 34°	- 21
Chlorcyan	- 6	+ 14
Stickstofftetroxyd	- 20	+ 22
Borneol	+ 198	+ 212°.

Es scheint wohl möglich für ein besonders günstiges Beispiel, nicht nur das Maximum der Grenzcure zu erreichen, sondern auch über dasselbe auf den fallenden Ast zu gelangen.

1) K. Prytz, Phil. Mag. 39. p. 308. 1895.

Wäre in solch einem Falle die Schmelzwärme gering und ihre Abnahme mit der Temperatur gross, so liessen sich wohl auch die Quadranten 3 und 4 des unteren Theils der Grenzcurve weiter verfolgen, wenn die Erstarrungsgeschwindigkeit genügend grosse Werthe besitzt.

Vergleichen wir zum Schluss die Grenzcurve des gasförmigen und flüssigen Zustandes mit der des flüssigen und festen Zustandes, indem wir von der Differentialgleichung der Dampfdruckcurve

$$\frac{Td}{dp} = \frac{T}{l}(v - v')$$

und der Schmelzdruckcurve

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

ausgehen.

Bei der Dampfdruckcurve nimmt erfahrungsgemäss die Verdampfungswärme l und die Differenz der Volumina des Dampfes und der Flüssigkeit mit steigender Temperatur ab. Beide werden beim kritischen Punkt Null. An diesem Punkte endet die Dampfdruckcurve in einer Spitze, da hier $dT/dp = 0$ wird. (Die Curve A im Diagramm I giebt eine Dampfdruckcurve.)

Beide Zustände, sowohl der gasförmige als auch der flüssige, zeichnen sich durch die vollkommene Unordnung ihrer Molekularanordnung aus. Infolge dessen werden, wenn $l = 0$ ist, die Potentiale der inneren Kräfte für gleiche Massen in beiden Zuständen gleich und somit auch die Volumina gleicher Massen.

Bei der Schmelzdruckcurve werden aber die Schmelzwärme r und $v' - v''$ nie gleichzeitig den Nullwerth annehmen können, da ja die Anordnung der Moleküle in beiden Zuständen erfahrungsgemäss verschieden ist.

Der Endpunkt der Dampfdruckcurve, für den $l = 0$ ist, wird als kritischer Punkt bezeichnet, weil bei Temperaturen oberhalb desselben der flüssige Zustand nicht stabil ist, und weil bei Temperaturen unterhalb desselben und bei Drucken, die grösser sind als der zum kritischen Punkt gehörige Druck, der gasförmige Zustand nicht mehr stabil ist.

Bei der Schmelzdruckcurve tritt ein solcher kritischer Punkt mit allen Eigenschaften des der Dampfdruckcurve nicht auf, dafür aber eine kritische Linie längs der $r = 0$ ist, die Volumendifferenz aber von einem Maximum bis 0 abnimmt, und dann wieder wächst. Auch hier ist also ein Zustands-
punkt vorhanden, für den gleichzeitig $v' = v''$ und r Null werden, doch liegt derselbe innerhalb der Grenzcurve. Während beim kritischen Punkt alle Eigenschaften des Dampfes und der Flüssigkeit gleich werden, braucht dieses bei letzterem Punkt nicht stattzufinden.

Dorpat, 18./30. Juni 1897.

(Eingegangen 4. Juli 1897.)

ERHARD, TH., Einführung in die Elektrotechnik. Die Erzeugung starker elektrischer Ströme und ihre Anwendung zur Kraftübertragung. VI, 183 Seiten mit 96 Abbildungen. geh. M. 4.—, geb. M. 4.80

Das vorliegende Buch soll angehenden Ingenieuren in kurzer Form und genügend begründet die Hauptsätze vorführen, auf denen die heutige Starkstromtechnik beruht, und gewissermaßen die Mitte halten zwischen einerseits denjenigen Werken, welche, für die Bedürfnisse ausführender Elektrotechniker geschrieben, tief in die Einzelheiten des Gebietes eingehen, und andererseits denjenigen Büchern, welche von den geringsten Vorkenntnissen ausgehend für den Ingenieur zu wenig bieten.

HELMHOLTZ, H. v., Vorlesungen über theoretische Physik. In 6 Bänden. Zuerst erschien: V. Band: Elektromagnetische Theorie des Lichtes herausg. von Arth. König u. C. Runge. XII, 370 S. mit 54 Fig. 1897. M. 14.—

Mit allseitiger Freude wird es begrüßt werden, dass die Vorlesungen des grossen Gelehrten nun doch noch gedruckt erscheinen werden. Sie sind hochbedeutend, da in ihnen Forschungsergebnisse niedergelegt sind, die H. anderweitig noch nicht veröffentlicht hatte. Für die Wichtigkeit des zuerst erschienenen Band V mag allein darauf hingewiesen werden, dass eine zusammenfassende Darstellung der Optik auf Grundlage der elektromagnetischen Lichttheorie überhaupt noch nicht vorhanden ist.

Es ist zu hoffen, dass noch während des Winters 1897/98 2 weit. Bde. erscheinen können.

HELMHOLTZ, H. v., Wissenschaftliche Abhandlungen. 3 Bände. Mit 2 Porträts und 8 lithographisch. Tafeln in Leinen gebunden unbeschnitten M. 58.— (I. Band VIII, 938 Seiten. 1882. M. 20.—. II. Band VIII, 1021 Seiten. 1883. M. 20.—. III. Band XXXIX, 655 Seiten. 1895. M. 18.—)

Die wissenschaftlichen Arbeiten von Helmholtz sind von beträchtlichem Einfluss auf den Entwicklungsgang der theoretischen Physik unserer Zeit gewesen. Durch die Vereinigung der seiner Zeit als Einzeldrucke oder in verschiedenen wissenschaftlichen Zeitschriften erschienenen Arbeiten in gleichmässigem modernen Wiederabdruck werden dieselben der wissenschaftlichen Welt bequemer zugänglich gemacht. —

HERTZ, H., Gesammelte Werke. Band I. Schriften vermischten Inhalts. Etwa 380 Seiten mit vielen Fig., 1 Tafel. Einleitung von Ph. Lenard u. Porträt des Verf. 1895. Preis M. 12.—. Band II. Untersuchungen über die Ausbreitung der elektr. Kraft. VIII, 296 S. m. 40 Fig. 2. Aufl. 1895. M. 6.—. Band III. Die Prinzipien der Mechanik in neuem Zusammenhang dargestellt. Mit einem Vorwort von H. v. Helmholtz. XXIX, 312 S. 1894. M. 12.—. In Halbfranz gebunden jeder Band M. 1.50 mehr.

Das Lebenswerk des früh dahingegangenen Gelehrten liegt in den vorstehenden drei Bänden nun abgeschlossen vor. Je mehr man sich in die geistvollen und klaren Darstellungen versenkt, um so mehr bedauert man, dass der Tod seinem Wirken ein so kurzes Ziel gesteckt hat.

HEYDWEILLER, AD., Hilfsbuch für die Ausführung elektrischer Messungen. VIII, 262 Seiten mit 58 Figuren. 1892. geh. M. 6.—, geb. M. 7.—

Das Buch wird jedem willkommen sein, der, sei es zu rein wissenschaftlichen Zwecken, sei es bei praktischem Bedarf mit elektrischen Messungen zu thun hat. Es enthält wohl alle Methoden, die in neuerer Zeit bekannt geworden sind. Dabei ist auf Fehlerquellen und Korrekturen besondere Rücksicht genommen.

KIRCHHOFF, G. R., Gesammelte Abhandlungen. VIII, 641 Seiten mit Porträt und 2 lithograph. Tafeln. 1882. In Leinen geb. unbeschnitten. M. 15.— Dazu: **BOLTZMANN, L., Nachtrag.** 137 Seiten mit einer Tafel. 1892. M. 3.60

Die Sammlung enthält Aufsätze aus dem Gebiete der Lehre von der Elektrizität und vom Magnetismus, über Elasticität, Optik, Hydrodynamik, Wellentheorie, Wärmetheorie und über Emission und Absorption von Licht und Wärme und schliesst mit den berühmten Abhandlungen über Spektralanalyse. Der von Boltzmann nach Kirchhoff's Tode zusammengestellte Nachtrag bildet die willkommene Ergänzung zu dem Hauptwerke.

LODGE, OLIVER J., Neueste Anschauungen über Elektrizität. Übersetzt von Anna v. Helmholtz und Estelle Du Bois-Reymond. Herausgeg. durch Richard Wachsmuth. XII, 550 Seiten mit vielen Abbildungen. 1896. geh. M. 10.—, geb. M. 11.—

Hermann v. Helmholtz erklärte einst die eigenartigen Anschauungen des Verfassers einer weiteren Verbreitung für wert. Zwar mag es den deutschen Leser befremden, von den auf diesem Gebiete so tief eingreifenden Arbeiten unserer Landsleute kaum etwas erwähnt zu finden. Aber die besondere Bedeutung dieses Buches beruht ja gerade darauf, dass es ganz einseitig den Standpunkt der Cambridger Schule, der orthodoxen Schüler Maxwells, wiedergibt. Maxwells Theorie ist aber gegenwärtig durch die epochemachenden Untersuchungen von Hertz vielfach bestätigt und dadurch wieder in den Brennpunkt des Interesses gerückt.

LOMMEL, E. von, Lehrbuch der Experimentalphysik. Dritte Auflage. XII, 556 Seiten mit 480 Fig. u. 1 Spectraltafel. 1896. geh. M. 6.40, geb. M. 7.20

Das „Lehrbuch der Experimentalphysik“, aus den Vorträgen des Verfassers entstanden ist, bestrebt, die Grundlehren der Physik, ohne weitläufige mathematische Entwicklungen, dem heutigen Standpunkte unserer Kenntnisse gemäss allgemeinverständlich darzustellen. Unter Anknüpfung an alltägliche Erfahrungen und leicht anzustellende Versuche sind die Thatsachen überall zum Ausgangspunkte gewählt. Die Darstellung ist immer anziehend und klar. So reich die Litteratur an Lehrbüchern der Physik ist, war doch ein wirklich brauchbares Buch über die ganze Physik unter Berücksichtigung der neuen Forschungen auf dem Gebiete der Elektricität ein Bedürfnis, was auch daraus hervorgehen dürfte, dass seit Erscheinen der 1. Auflage im Jahre 1893 sich jetzt schon die 3. (Doppel) Auflage nötig gemacht hat.

MACH, E., Die Prinzipien der Wärmelehre, historisch-kritisch dargestellt. Mit vielen Abbild. im Texte u. 6 Porträts. 1896. M. 10.—, geb. M. 11.—

Das vorliegende Buch stellt sich eine analoge Aufgabe wie die „Mechanik“ desselben Verf. Es strebt nach erkenntniskritischer Aufklärung der Grundlagen der Wärmelehre, legt die Thatsachen dar, unter deren Eindruck die Begriffe der Wärmelehre entstanden sind, und zeigt wie weit und warum erstere von letzteren durchleuchtet werden.

MACH, E., Populär-wissenschaftliche Vorlesungen. VIII, 336 Seiten mit 46 Abbildungen. 2. Aufl. 1897. geh. M. 5.—, geb. M. 5.75

Inhalt: I. Die Gestalten der Flüssigkeit. II. Über die Cortischen Fasern des Ohres. III. Die Erklärung der Harmonie. IV. Zur Geschichte der Akustik. V. Über die Geschwindigkeit des Lichtes. VI. Wozu hat der Mensch zwei Augen. VII. Die Symmetrie. VIII. Bemerkungen zur Lehre vom räumlichen Sehen. IX. Über die Grundbegriffe der Elektrostatik (Menge, Potential, Capacität u. s. w.). X. Über das Prinzip der Erhaltung der Energie. XI. Die ökonomische Natur der physikalischen Forschung. XII. Über Umbildung und Anpassung im naturwissenschaftlichen Denken. XIII. Über das Prinzip der Vergleichung in der Physik. XIV. Über den Einfluss zufälliger Umstände auf die Entwicklung von Erfindungen und Entdeckungen. XV. Über den relativen Bildungswert der philologischen und der mathematisch-naturwissenschaftlichen Unterrichtsfächer der höheren Schulen.

POGGENDORFF's Biographisch-literarisches Handwörterbuch zur Geschichte der exakten Wissenschaften, enthaltend Nachweisungen über Lebensverhältnisse und Leistungen von Mathematikern, Astronomen, Physikern, Chemikern, Mineralogen, Geologen, Geographen u. s. w. aller Völker und Zeiten. III. Band (die Jahre 1858 bis 1883 und viele Ergänzungen umfassend) herausg. von Dr. W. Feddersen u. Prof. A. von Oettingen. Etwa 19 Lieferungen. (Lief. 1—11 bisher erschienen.) à M. 3.—

Mit allseitiger Freude wird es begrüsst werden, dass eine Fortsetzung und Ergänzung dieses einzig dastehenden Werkes erscheinen wird. Sie wird mit Zustimmung und auf Veranlassung des Herrn Dr. W. Feddersen, der bereits einen Teil des Materials von Poggendorff erhalten und das Werk bis 1883 im Manuscript fortgeführt hatte, von Herrn Professor Dr. A. von Oettingen besorgt. Es sollen zwei Bände erscheinen, deren erster als Bd. III sich an Poggendorff's Werk anschliessen und bis 1883 incl. reichen, der zweite als Bd. IV die Zeit von 1884 bis etwa 1900 umfassen soll.

Der Preis von Band I u. II ist auf M. 28.— ermässigt.

ROSENBERGER, F., Isaac Newton und seine physikalischen Principien. Ein Hauptstück aus der Entwicklungsgeschichte der modernen Physik. IV, 538 Seiten mit 25 Abbildungen. 1895. M. 13.50

Isaac Newton ist von seinem ersten Auftreten in der wissenschaftlichen Welt an in der verschiedensten, ja oft in ganz entgegengesetzter Weise beurtheilt worden und diese Verschiedenheit hat sich in der letzten Zeit nicht verkleinert, sondern eher vergrössert. Es erschien danach als ein nützliches, ja nothwendiges Unternehmen eine neue, auf breiter Grundlage ruhende Darstellung der gesammten wissenschaftlichen Wirksamkeit Newton's wie seiner Wechselwirkungen mit den Zeitgenossen zu unternehmen und eine so viel wie möglich abschliessende Würdigung seiner Verdienste zu versuchen. Der Verfasser hofft damit nicht bloss der Geschichte, sondern auch der Physik der Gegenwart, die doch mit breiter Grundlage noch auf Newton's Principien ruht, nützlich geworden sein.

WIEDEMANN, E., Das neue physikalische Institut der Universität in Erlangen. 56 Seiten mit 8 Figuren im Text und 7 Tafeln. 1896. M. 6.—

Eine genaue Beschreibung des mit allen modernen Hilfsmitteln ausgestatteten Instituts die nicht nur für die Institutsvorsteher an Hochschulen, sondern auch für Architekten Baumeister, elektrotechn. Fabriken etc. von Interesse ist.