

Original-Mitteilungen an die Redaktion.

Zur Erniedrigung des Schmelzpunktes durch einseitigen Zug
oder Druck.

Von **Eduard Riecke** in Göttingen.

Mit 1 Textfigur.

Durch einen Vortrag meines verehrten Kollegen MÜGGE¹ in der Göttinger Gesellschaft der Wissenschaften habe ich Näheres über die Anwendung erfahren, welche ein von mir aufgestellter thermodynamischer Satz² in der Lehre von der Gesteinsbildung erfahren hat. Ich werde dadurch zu den folgenden Bemerkungen über die Voraussetzungen veranlaßt, auf welchen die Ableitung jenes Satzes beruht.

Ich habe mich in meiner Darstellung an den speziellen Fall des Eises gehalten. Nehmen wir zunächst an, der Zustand des Eises hänge nur ab von Temperatur und Druck. Dann ist das Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser nur möglich, wenn zwischen Druck und Temperatur eine ganz bestimmte Relation erfüllt ist. Denken wir uns ein Stück Eis umgeben von Wasser in einem Gefäße eingeschlossen, so daß Druck und Volumen innerhalb gewisser Grenzen verändert werden können. Bei einem bestimmten Drucke p und der entsprechenden Temperatur T sei Gleichgewicht vorhanden. Das ganze Gefäß sei umgeben von einer für die Wärme nicht durchlässigen Hülle. Wird nun der Druck erhöht auf $p + dp$, so schmilzt eine gewisse Menge Eis. Die dazu nötige Wärmemenge wird dem Inhalte des Gefäßes selber entzogen, und es schmilzt so viel Eis, bis bei der neuen Temperatur $T - dT$ und dem Drucke $p + dp$ abermals Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser vorhanden ist. Nun werde der Druck wieder erniedrigt auf p , dann gefriert dieselbe Masse Wasser, welche sich zuvor durch Schmelzen gebildet hatte, und die Temperatur steigt wieder auf T . Die Veränderung ist also wieder vollkommen zurückgegangen, der Prozeß ist ein umkehrbarer, und nur unter dieser Voraussetzung ergeben sich die bekannten Gesetze für jene Umwandlung. Man könnte gegen die vollkommene Umkehrbarkeit

¹ O. MÜGGE, Über metamorphische Prozesse in den kristallinen Schiefeln. Nachr. Ges. d. Wiss. Geschäftl. Mitt. Göttingen 1911. 21 p.

² E. RIECKE, Nachr. d. Ges. d. Wiss. Göttingen 1894. p. 278.

des Prozesses den folgenden Einwand erheben. Die thermodynamischen Prinzipien sagen darüber gar nichts aus, an welcher Stelle des vorhandenen Eisstückes die wieder kristallisierenden Wasserteilchen sich anlegen. Es wäre nun denkbar, daß irgendwo im Innern des Gefäßes ein Kristallisationskeim vorhanden wäre; dann könnten jene Wasserteilchen an einem von der vorhandenen Eismasse ganz getrennten Orte auskristallisieren. Wenn man also auch den festen Körpern eine Oberflächenenergie zuschreibt, so würde die ursprüngliche Oberflächenenergie bei dem rückläufigen Prozesse nicht wiederhergestellt werden. Der Prozeß wäre in Hinsicht auf die Oberflächenenergie nicht unbedingt umkehrbar. Die Voraussetzung der Umkehrbarkeit gilt allgemein nur dann, wenn die Oberflächenenergie vernachlässigt wird.

Ähnlich liegen die Verhältnisse in dem von mir behandelten Falle; daß außer dem allseitig gleichen Drucke p noch ein einseitiger Druck Z_t (kg-Gewichte pro qcm) ausgeübt wird. Wir wollen uns wieder das Eisprisma samt dem umgebenden Wasser in eine für die Wärme nicht durchlässige Hülle eingeschlossen denken. Bei dem allseitig gleichen Drucke p und der Temperatur T sei Gleichgewicht zwischen Eis und Wasser vorhanden. Nun werde auf zwei gegenüberliegende Seiten des als isotrop betrachteten Prismas ein einseitiger Druck Z_t ausgeübt. Man kann sich das etwa so ausgeführt denken, daß man das Prisma mit seiner unteren Fläche auf den Boden des Gefäßes ansetzt und auf seine obere Fläche ein Gewicht wirken läßt, welches gleichfalls prismatische Form besitzt, und dessen Querschnitt gleich dem Querschnitt des Eisprismas ist. Durch den einseitigen Druck kommt das Eisprisma in einen Zustand von anderer physikalischer Beschaffenheit als Eis unter allseitig gleichem Druck. Das einseitig gepreßte Eis ist mit dem umgebenden Wasser bei einer anderen Temperatur im Gleichgewicht, als das unter allseitig gleichem Druck stehende. Der Schmelzpunkt wird durch den einseitigen Druck noch weiter erniedrigt. Daß eine solche Erniedrigung wirklich vorhanden ist, ergibt sich aus einem bekannten Versuche. Wenn man über einen Eisblock eine mit Gewichten belastete Drahtschlinge legt, so schmilzt das Eis unter dem Drahte und gefriert wieder an den von Druck freien Stellen über dem Draht. Freilich sind die Druckverhältnisse in diesem Falle viel komplizierter als in dem von mir untersuchten. In dem letzteren wird vorausgesetzt, daß der einseitige Druck in allen Teilen des Prismas derselbe sei. Das Eisprisma bleibt dann ein homogener Körper, nur sind die Molekularentfernungen in der Richtung des Druckes verkleinert, aber alle im gleichen Maße. Das Verhältnis zwischen einem Eisprisma, das unter allseitig gleichem Drucke steht, und zwischen einem einseitig gepreßten Prisma ist ein ähnliches, wie das zwischen zwei verschiedenen Phasen eines Systems. Das Besondere ist nur das, daß Eis und

einseitig gepreßtes Eis nie miteinander im Gleichgewicht sein können. In einem und demselben mit Wasser gefüllten Gefäße mögen zwei Eisprismen bei allseitig gleichem Drucke mit dem Wasser im Gleichgewichte sich befinden. Wird nun das eine einem einseitigen Drucke unterworfen, so wird sein Schmelzpunkt erniedrigt, es schmilzt eine gewisse Menge Eis ab; dieselbe Menge wird an dem anderen Prisma wieder auskristallisieren. Der Prozeß wird so lange fortgehen, bis das gepreßte Prisma ganz verschwunden ist. Bezeichnen wir das allseitig gleich gedrückte Eis als Phase A, das einseitig gepreßte als Phase B, das flüssige Wasser als Phase C, so kann zwischen B und C Gleichgewicht nur bestehen, so lange auch nicht eine Spur von A zugegen ist. Wir müssen also diese Möglichkeit von vornherein ausschließen, wenn es sich um die Untersuchung des Gleichgewichtes zwischen B und C handelt. Es sei nun unter dieser Voraussetzung zunächst bei dem allseitig gleichen Drucke p und der Temperatur T Gleichgewicht vorhanden. Dann werde das Prisma durch Aufsetzen des Gewichtes dem einseitigen Drucke Z_t unterworfen. Der Schmelzpunkt sinkt auf $T - \vartheta$ -Grade, und das Eisprisma setzt sich bei der neuen Temperatur $T - \vartheta$ mit dem umgebenden Wasser ins Gleichgewicht. Es schmilzt eine gewisse Menge Eis, und die dazu erforderliche Wärmemenge wird abgegeben von dem um ϑ -Grade abgekühlten gesamten Inhalt des Gefäßes. Wird nun der einseitige Druck wieder aufgehoben, so kristallisiert die abgeschmolzene Eismenge wieder aus und der Zustand des Eises ist dann wieder derselbe wie am Anfang des Versuches. Dabei wird aber wiederum vorausgesetzt, daß in den Verhältnissen der Oberflächenenergie keine Änderung eingetreten ist, oder daß der Einfluß dieser Veränderung vernachlässigt werden könne. Um diese Voraussetzung zu prüfen, werden wir den Vorgang des Schmelzens und Wiederkristallisierens etwas eingehender betrachten müssen.

Die Erniedrigung des Schmelzpunktes durch den einseitigen Druck ist gegeben durch:

$$1. \quad \vartheta = \alpha \cdot Z_t^2.$$

Hier ist:

$$\alpha = 0,00036,$$

wenn der Druck in kg-Gew. pro qcm ausgedrückt wird. Die neue Schmelztemperatur selber ist gegeben durch $T - \vartheta$. Es muß darauf aufmerksam gemacht werden, daß dieses Z_t nicht identisch ist mit dem Anfangsdrucke Z_t^0 , der beim Beginn des Versuches vorhanden war. Denn durch das Abschmelzen verringert sich der Querschnitt des Eisprismas, und dadurch wächst der auf das qcm wirkende Druck. Es entsteht also die Aufgabe, aus dem Anfangswerte Z_t^0 den Endwert Z_t und die zugehörige Temperaturerniedrigung ϑ zu berechnen. Das kann in folgender Weise geschehen.

Die Kantenlängen des Prismas seien a , b , c , sein Volumen

$$v = abc.$$

Der Druck Z_t^0 werde in der schon angegebenen Weise dadurch erzeugt, daß auf die Endfläche $b c$ des Prismas ein Gewicht P aufgesetzt wird. Dann ist:

$$Z_t^0 = \frac{P}{b \cdot c}.$$

Mit Bezug auf den Vorgang des Abschmelzens machen wir die Annahme, daß es auf den freien Seitenflächen des Prismas gleichmäßig vor sich gehe. δ bezeichne die Dicke der abschmelzenden Schichte; ihr Volumen ist dann gegeben durch

$$v - v' = abc - a(b - 2\delta)(c - 2\delta),$$

ihr Gewicht durch

$$\rho(v - v'),$$

wenn ρ das spezifische Gewicht des Eises bezeichnet. Die zum Schmelzen erforderliche Wärmemenge ist gleich

$$\rho(v - v')Q,$$

wenn Q die Schmelzwärme des Eises ist. Nach dem Abschmelzen befinden sich Eis und Wasser auf der niedrigeren Temperatur $T - \mathcal{J}$; sie haben also zusammengenommen eine Wärmemenge verloren, welche gegeben ist durch

$$s \rho v' \mathcal{J} + w \mathcal{J}.$$

Hier bezeichnet s die spezifische Wärme des Eises und w die Menge des flüssigen Wassers; seine spezifische Wärme ist gleich 1 gesetzt. Da beide Wärmemengen einander gleich sein müssen, so ergibt sich

$$\rho(v - v')Q = s \rho v' \mathcal{J} + w \mathcal{J}.$$

Daraus folgt:

$$2. \quad v' = \frac{\rho v Q - w \mathcal{J}}{\rho(Q + s \mathcal{J})} = a(b - 2\delta)(c - 2\delta).$$

Eine Gleichung zur Bestimmung von δ als Funktion von \mathcal{J} .

Der nach Verringerung des Prismenquerschnittes ausgeübte Druck hat den Wert:

$$Z_t = \frac{P}{(b - 2\delta)(c - 2\delta)}.$$

Somit besteht die Beziehung

$$3. \quad Z_t = Z_t^0 \frac{bc}{(b - 2\delta)(c - 2\delta)}.$$

Setzen wir den Wert von δ aus Gleichung 2 ein in Gleichung 3, so ergibt sich eine Beziehung zwischen Z_t und \mathcal{J} . Eine zweite solche Beziehung ist gegeben durch Gleichung 1; beide Gleichungen zusammen bestimmen die gesuchten Größen \mathcal{J} und Z_t .

Die weitere Behandlung der Gleichungen führen wir nur aus unter der Voraussetzung, daß die Dicke der abschmelzenden Schichte klein sei gegen die ursprünglichen Dimensionen des Prismas. Dann ergibt sich:

$$v' = v - 2a(b+c)\delta,$$

oder, wenn wir die freie Oberfläche des Prismas in seiner ursprünglichen Gestalt mit 0 bezeichnen,

$$v' = v - 0\delta.$$

Setzen wir diesen Wert ein in Gleichung 2, so ergibt sich:

$$0\delta = \frac{sqv\vartheta + w\vartheta}{\varrho(Q + s\vartheta)}.$$

$q \cdot v$ ist das ursprüngliche Gewicht des Eisprismas, das mit m bezeichnet werden möge. Wir erhalten dann:

$$0\delta = \frac{m\left(s + \frac{w}{m}\right)}{\varrho(Q + s\vartheta)} \vartheta,$$

oder

$$4. \quad \delta = \frac{v}{0} \cdot \frac{s + \frac{w}{m}}{Q + s\vartheta} \vartheta.$$

Setzen wir hier für ϑ seinen Wert aus Gleichung 1, so folgt:

$$5. \quad \delta = \frac{\alpha}{Q + s\vartheta} \cdot \frac{v}{0} \left(s + \frac{w}{m}\right) Z_t^2.$$

Nun ist $Q = 80$, $s = 1/2$; da die Temperaturerniedrigung ϑ sehr klein ist, so können wir s gegen Q vernachlässigen und erhalten dann, wenn wir gleichzeitig für α seinen Wert einsetzen:

$$\delta = 4,5 \times 10^{-6} \frac{v}{0} \left(s + \frac{w}{m}\right) Z_t^2.$$

Wir wollen nun den Fall betrachten, daß das Eisprisma die Gestalt eines Würfels mit der Kantenlänge a besitzt. Dann ist:

$$v/0 = a/4$$

und

$$6. \quad \frac{\delta}{a} = 1,12 \times 10^{-6} \left(\frac{w}{m} + \frac{1}{2}\right) Z_t^2.$$

Der Ausdruck $w/m + 1/2$ würde einen größeren Wert nur erreichen, wenn die Masse des Eises sehr klein wäre gegen die des flüssigen Wassers. Schließen wir diesen Fall aus, so würde δ/a noch immer klein sein, selbst wenn der Druck Z_t auf 100 kg-Gew. pro qcm stiege. Setzen wir dies voraus, so können wir nun den Wert von δ einsetzen in Gleichung 3; diese kommt für kleine Werte von δ auf die Form:

$$Z_t \left\{ 1 - 2 \frac{b+c}{bc} \delta \right\} = Z_t^0.$$

Somit, wenn wir $b = c = a$ setzen

$$Z_t \left(1 - 4 \frac{\delta}{a} \right) = Z_t^0.$$

Führen wir hier für $\frac{\delta}{a}$ seinen Wert aus Gleichung 6 ein, so ergibt sich

$$Z_t \left\{ 1 - 4,5 \times 10^{-6} \left(\frac{w}{m} + \frac{1}{2} \right) Z_t^2 \right\} = Z_t^0.$$

In dem zweiten Gliede können wir bei der Kleinheit des Zahlenfaktors an Stelle von Z_t setzen Z_t^0 . Dann ergibt sich:

$$7. \quad Z_t = Z_t^0 \left\{ 1 + 4,5 \times 10^{-6} \left(\frac{w}{m} + \frac{1}{2} \right) Z_t^{0^2} \right\}.$$

Der Unterschied zwischen Z_t und Z_t^0 ist in der Tat ein sehr kleiner, sofern nicht w/m einen abnorm großen Wert hat. In der Formel für \mathcal{F} kann man ohne Bedenken Z_t ersetzen durch Z_t^0 und erhält dann:

$$8. \quad \mathcal{F} = \alpha \cdot Z_t^{0^2}.$$

Bei sehr großen Werten von w/m kann natürlich der Fall eintreten, daß alles Eis schmilzt, ehe der Gleichgewichtszustand zwischen Wasser und Eis erreicht ist. Dieser Fall kann ebenso gut eintreten bei allseitig gleichem Drucke. Die Gültigkeit der Formeln 1 und 8 wird dadurch nicht berührt.

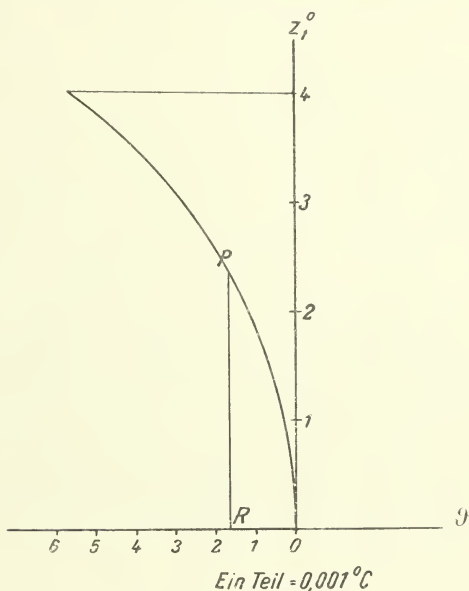
Für die zusammengehörigen Werte von Z_t^0 (kg-Gew. pro qcm), δ/a und \mathcal{F} ergibt sich die folgende Tabelle:

Z_t^0	δ/a	\mathcal{F}
1	$1,12 \cdot 10^{-6} \left(\frac{w}{m} + \frac{1}{2} \right)$	0,00036
2	$4,5 \cdot 10^{-6} \left(\frac{w}{m} + \frac{1}{2} \right)$	0,00144
3	$10,08 \cdot 10^{-6} \left(\frac{w}{m} + \frac{1}{2} \right)$	0,00324
4	$17,92 \cdot 10^{-6} \left(\frac{w}{m} + \frac{1}{2} \right)$	0,00576

Die Werte sind in der beistehenden Figur graphisch dargestellt.

Wir gehen nun über zu einer etwas genaueren Betrachtung der Vorgänge des Abschmelzens und Wiederkristallisierens. Die Anwendung des Entropiesatzes erfordert, daß der Prozeß ein umkehrbarer ist, daß also die in der Figur gezeichnete Gleichgewichtskurve ebenso vorwärts wie rückwärts durchlaufen werden könne. Denken wir uns den einseitigen Druck von 0 an bis zu dem Werte Z_t^0 gesteigert, so bewegt sich der Zustand des Systems auf

der Gleichgewichtskurve von O bis P. Dabei schmilzt nach unserer Annahme das Eis auf den freien Seitenflächen des Prismas gleichmäßig ab. Wenn nun der einseitige Druck allmählich wieder bis auf O verringert wird, so soll der Zustand des Systems auf der Gleichgewichtskurve rückwärts sich bewegen, das System soll also rückläufig all diejenigen Zustände wieder annehmen, welche es vorher in der Richtung OP durchlaufen hat. In jedem Stadium des rückläufigen Prozesses müssen also auch die Eigenschaften der Oberfläche wieder dieselben sein, wie in dem entsprechenden Stadium des direkten; insbesondere darf nie eine von der Phase B ver-



schiedene Phase des Eises auftreten, denn sonst erhielten wir ein in labilem Zustande befindliches Dreiphasensystem. Was nun den Prozeß des Wiederkristallisierens anbelangt, so wird man wohl annehmen dürfen, daß er unter günstigen Bedingungen auf den freien Seitenflächen des Prismas ganz gleichmäßig erfolge. Die Frage, ob sich das neu kristallisierende Eis den jeweiligen Spannungsverhältnissen des Prismas anpasse oder nicht, dürfte zurzeit weder durch eine Theorie der Kristallisation, noch durch die Erfahrung endgültig zu entscheiden sein. Es ist indes nicht unmöglich, daß sich der Spannungszustand, in dem sich das Eisprisma befindet, auf die unmittelbar angelagerten Schichten überträgt, zumal wenn es sich um Schichten von sehr kleiner Dicke, in der Größenordnung von 10—100 $\mu\mu$ handelt. Wenn aber die auskristallisierenden Schichten sich den jeweiligen Spannungsverhältnissen des Prismas

vollkommen anpassen, so ist der von mir für die Temperaturerniedrigung durch einseitigen Druck gegebene Ausdruck streng gültig; andernfalls dürfte er wenigstens eine näherungsweise Gültigkeit besitzen. Zu derselben Auffassung kann man auch durch die folgende Betrachtung gelangen. Das Auftreten einer von B verschiedenen Phase des Eises während der Dauer des rückläufigen Prozesses kann man auch dadurch vermeiden, daß man sich den Druck Z_t^0 plötzlich aufgehoben denkt; die Phase B verwandelt sich dann plötzlich in die Phase A. Der Zustand des Systems bewegt sich auf der vertikalen Linie PR bei konstanter Temperatur. Dann erfolgt durch Auskristallisieren der Phase A der Rückgang des Zustandes von R in den Ausgangspunkt O. Man sieht aus der Figur, daß die so bestimmte Kurve der Zustandsänderung, P R O, sich der idealen Gleichgewichtskurve um so mehr nähert, je kleiner die Belastung Z_t^0 ist. Man kann also auf Grund dieser Bemerkung annehmen, daß die Formeln 1 und 8 der Wirklichkeit um so besser entsprechen, je kleiner der einseitige Druck ist. Wie weit die Annäherung geht, kann, wie in allen derartigen Fällen, nur durch die Erfahrung entschieden werden. Zum Schlusse möge noch bemerkt werden, daß ähnliche Verhältnisse, wie wir sie im vorhergehenden besprochen haben, auch bei anderen Prozessen vorliegen, deren wir uns zur Ableitung thermodynamischer Sätze bedienen. Der ideale Prozeß wird durch eine stetig verlaufende Kurve dargestellt, der wirklich ausgeführte durch eine Zickzacklinie, deren abwechselnde Ecken auf der idealen Kurve liegen, die sich aber aus umkehrbaren und nicht umkehrbaren Elementen zusammensetzt. Der thermodynamische Satz hat in allen solchen Fällen den Charakter eines Grenzgesetzes; er entspricht den wirklichen Verhältnissen um so besser, je näher sich jene Zickzacklinie der idealen Kurve anschmiegt.

Die Betrachtungen, welche zur Aufstellung der Formeln 1 und 8 geführt haben, gelten im wesentlichen auch für ein System, das aus einem Kristall und seiner gesättigten Lösung besteht. Eine Komplikation wird natürlich dadurch bedingt, daß wir in diesem Falle von vornherein auf die Anisotropie der festen Phase Rücksicht nehmen müssen, während wir das Eis wie einen isotropen Körper behandelt haben.

Zur Nomenklatur der Tonerdehydrate.

Von E. Dittler und C. Doelter.

W. MEIGEN betont mit Recht, daß unter Laterit sehr verschiedene tonerde- und eisenhaltige Produkte verstanden werden; noch mehr gilt dies für den Bauxit, weil hier wegen der Verwertbarkeit des Bauxits der Name von Technikern auch auf Gesteine angewandt wurde, welche eisenschüssige Tone oder Ton-

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Centralblatt für Mineralogie, Geologie und Paläontologie](#)

Jahr/Year: 1912

Band/Volume: [1912](#)

Autor(en)/Author(s): Riecke Eduard

Artikel/Article: [Zur Erniedrigung des Schmelzpunktes durch einseitigen Zug oder Druck. 97-104](#)