

Über die Unterkühlung von Flüssigkeiten

VON

O. Tumlirz.

(Mit 2 Textfiguren.)

Vor ungefähr einem Jahre habe ich im physikalischen Institute der k. k. Universität in Wien eine Reihe von Versuchen über die Unterkühlung von Flüssigkeiten begonnen, um die Natur dieser Erscheinung näher kennen zu lernen. Die Untersuchung ist noch nicht zu Ende, doch ist es mir theils auf Grund der von anderen Physikern gemachten Beobachtungen, theils auf Grund meiner eigenen Erfahrungen gelungen, eine Theorie zu finden, welche nicht nur alle bekannten Thatsachen, insofern Substanzen ohne Krystallwasser in Betracht kommen, sehr einfach erklärt, sondern auch für fernere Untersuchungen viele Fragen offen lässt. Diese Theorie will ich hier mittheilen.

Ich erfülle gleich hier eine angenehme Pflicht, indem ich Herrn Hofrath Stefan für die überaus liebenswürdige Aufnahme in seinem Institute und für die freundliche Unterstützung, welche er meinen Arbeiten in jeder Beziehung zutheil werden liess, meinen wärmsten Dank ausspreche.

§. 1. Die Methoden der Unterkühlung.

Fahrenheit gelang es im Jahre 1714 zum erstenmale, reines Wasser bis zu -5° C., ja manchmal bis -10° C. abzukühlen, ohne dass es gefror, und er fand, dass die Bedingungen für das Eintreten dieser Erscheinung die sind, dass das Wasser langsam erkaltet und dabei vor jeder Erschütterung

bewahrt wird. Die Versuche wurden seitdem von vielen anderen Physikern wiederholt, und dieselben fanden, dass die Unterkühlung desto leichter gelingt, wenn das Gefäß geschlossen ist oder wenn die Oberfläche mit einer 2 bis 4 mm dicken Ölschichte bedeckt ist. Ferner machte Dufour die Beobachtung, dass wenn geschmolzene Substanzen nicht in Berührung mit festen Körpern stehen, sondern in Flüssigkeiten von gleichem specifischen Gewicht kugelförmig schweben, dieselben weit unter dem Schmelzpunkt flüssig erhalten werden können. So blieb z. B. eine Kugel von geschmolzenem Schwefel von 6 mm Durchmesser, welche in einer Lösung von Chlorzink schwebte, noch bei einer Temperatur von 50° C. flüssig, obwohl der Schmelzpunkt 111° C. ist. Ein Tropfen kann desto leichter unterkühlt werden, je kleiner er ist. Während ein einige Centimeter grosser Schwefeltropfen nur unter günstigen Umständen 10—20° C. unter seinem Schmelzpunkt flüssig bleibt, ist nach Frankenheim's Beobachtungen nichts leichter als ihn in einer offenen Glasschale in zahlreichen mikroskopischen Tröpfchen bei gewöhnlicher Temperatur zu erhalten. Ebenso beobachtete Person Schwefeltropfen, die auf einem bis zu 12° oder 15° C. herabgesunkenen Thermometer zurückblieben und noch nach mehreren Stunden flüssig und durchsichtig waren. Ähnlich verhält sich der Phosphor.

Bei Salzen, welche wie z. B. unterschwefligsaures Natron ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 + 5\text{H}_2\text{O}$) Krystallwasser enthalten, kommt es wesentlich darauf an, wie man dieselben behandelt. Ich habe zwei Methoden angewandt. Nach der einen brachte ich das krystallisirte chemisch reine Salz in einem Glaskolben in einen Trockenkasten, stellte den Kolben auf eine Korkplatte, und zwar so, dass er keiner Wand allzu nahe stand, und erwärmte den Trockenkasten langsam auf eine Temperatur von 80—90° C., die ich dann solange constant erhielt, bis das Salz (unterschwefligsaures Natron) vollständig geschmolzen war. Hierauf wurde die Flüssigkeit mit einer 2—4 mm dicken Schichte von Olivenöl bedeckt, der Glaskolben mit einem Stopfen, der ein Thermometer trug, geschlossen und das Ganze an einem von Erschütterungen möglichst freien Orte, und zwar auf einer die Wärme sehr schlecht leitenden Unterlage langsam und gleichmässig abgekühlt.

Ich habe auf diese Weise beim unterschwefligsauren Natron Unterkühlungen bis auf 5.3°C ., also 42.8°C . unter dem Schmelzpunkt, gesehen, ohne dass die Flüssigkeit erstarrte.

Noch besser ist die folgende Einrichtung (Fig. 1).

Die innere Proberöhre hat eine Länge von ungefähr 70 mm und einen Durchmesser von 18 mm , die äussere Proberöhre eine Länge von ungefähr 80 mm und einen Durchmesser von 22 mm . Beide Röhren werden durch Gummibänder (Schlauchstücke) von 4 mm Breite äquidistant erhalten. Die weitere Proberöhre sitzt in der kreisförmigen Öffnung einer Platte, welche ein Becherglas

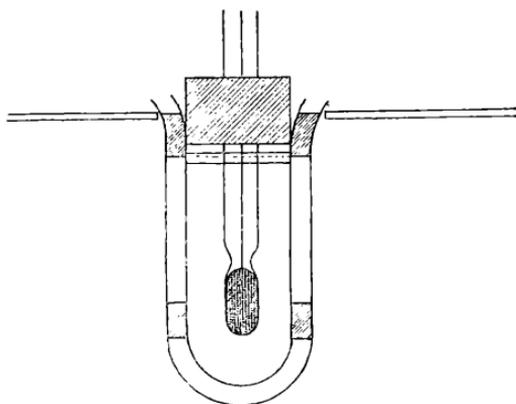


Fig. 1.

bedeckt, die innere Proberöhre trägt das Thermometer. In die innere Proberöhre kommt die nach der ersten Methode gewonnene Flüssigkeit, wenn die Temperatur derselben noch sehr hoch über dem Schmelzpunkt liegt. Die Bedingung des langsamen und gleichmässigen Abkühlens ist hier besonders gut erfüllt.

Als ich nach der ersten Methode das flüssige unterschwefligsaure Natron in einem etwas grösseren Glaskolben, also in einer etwas grösseren Menge unterkühlte, da sah ich zu wiederholtemale, wie die Flüssigkeit in der Nähe von 10°C . von selbst erstarrte, wobei das Thermometer immer auf 48.1°C . stieg. Die Temperatur, bei der die Erstarrung von selbst erfolgte, war nicht immer die gleiche; sie war einmal 11.2°C ., dann 9.5°C ., 9.3°C ., 8.8°C . und 8.4°C ., der Verlauf war aber immer der nämliche. Es bildete sich nämlich an der Glaswand ein kleiner Stern

dessen Strahlen allmählig immer grösser wurden und schliesslich die ganze Masse durchzogen. Bei dem verwendeten Glaskolben (ungefähr 10 cm Durchmesser) dauerte das Wachsen der Strahlen etwa 30 Sekunden. Was das Thermometer betrifft, so zeigte dasselbe, als der Stern entstand, noch keine Änderung der Temperatur an; erst als die Strahlen nach ungefähr 10 Sekunden das Thermometer (das Gefäss desselben befand sich im Mittelpunkt) erreichten, stieg die Temperatur auf den Schmelzpunkt 48.1°C ., ein Beweis, dass die festen Theile allein es sind, welche in dem Moment der Erstarrung die Schmelztemperatur annehmen. Die Strahlen haben ganz das Aussehen von magnetischen Linien, welche von dem zuerst entstandenen Sternchen auslaufen (Fig. 2).

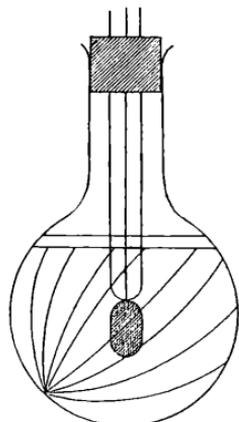


Fig. 2.

Wesentlich anders ist die Erscheinung, wenn man das unterschwefligsaure Natron nicht im Trockenkasten, sondern direct über einer kleinen Bunsenflamme etwas über 100°C . erhitzt und dabei eine kleine Menge Krystallwasser austreibt. Man erkennt das letztere an dem Aufsteigen von Blasen. Wird die so präparirte Flüssigkeit in einem Glaskolben in der oben beschriebenen Weise langsam und gleichmässig unterkühlt, dann entstehen

darin bei ungefähr 8°C . schöne Krystalle, ohne dass die übrige Flüssigkeit erstarrt. Ja, diese Krystalle können sich wochenlang in der Flüssigkeit befinden, ohne dass die Flüssigkeit erstarrt. Man sieht dabei aber noch eine andere schöne Erscheinung, welche ich in einer nächsten Mittheilung ausführlich besprechen werde. Wenn nämlich die erwähnten Krystalle entstehen (sie entstehen zumeist auf der Bodenfläche), dann steigen von ihnen Schlieren in die Höhe, welche entweder von der Erstarrungswärme oder möglicherweise auch davon herrühren, dass die gefällten Krystalle als Gebilde von geringerem Krystallwassergehalt bei ihrer Bildung Krystallwasser abgeben. Diese Schlieren sind einige Tage lang zu sehen, dann verschwinden sie.

Die Bedingung zum Ausfallen der erwähnten Krystalle ist auch folgendermassen zu erhalten. Man schmilzt das unterschwefligsaure Natron so wie früher im Trockenkasten und bringt die Flüssigkeit bei einer Temperatur von $70-80^{\circ}\text{C}$. unter den Recipienten einer Luftpumpe. Wird die Luft bis zu einem Druck von ungefähr 20 mm herausgepumpt, dann steigt eine Menge von Blasen auf, welche Luft und Krystallwasser enthalten. Dass dabei Krystallwasser entweicht, sieht man daran, dass der Recipient ganz anläuft. Die Flüssigkeit wird dabei etwas trüb und die Trübung nimmt, wenn die Flüssigkeit bei einer Temperatur höher als 8°C . längere Zeit steht, immer mehr zu. Eine Erwärmung, selbst wenn sie bis 100°C . gesteigert wird, bringt die Trübung nicht mehr zum Verschwinden. Dieser letztere Umstand hängt mit einer Erscheinung zusammen, welche ich ebenfalls erst in der nächsten Mittheilung besprechen werde.

Das flüssige unterschwefligsaure Natron, aus dem eine gewisse Menge Krystallwasser ausgetrieben ist, zeigt noch eine andere Eigenthümlichkeit; die Flüssigkeit lässt sich nämlich sehr stark unterkühlen, ohne dass sie erstarrt. Die tiefste Unterkuhlung, welche ich beobachtet habe, betrug -3°C . Freilich werden dabei bei einer Temperatur von ungefähr 8°C . die erwähnten Krystalle ausgefällt.

Ferner ist dabei noch hervorzuheben, dass die Flüssigkeit bei tiefen Temperaturen sehr zähe wird.

Ein Analogon zu dem Verhalten des flüssigen unterschwefligsauren Natrons, aus dem etwas Krystallwasser ausgetrieben worden ist, liefert eine Beobachtung des Herrn Pfaundler. Derselbe fand, dass eine Lösung von Glaubersalz $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 10\text{H}_2\text{O}$ beim Abkühlen oft Krystalle von $\text{Na}_2\text{SO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$ gibt und dabei dennoch für das erste Salz übersättigt bleibt.¹

¹ In Wüllner's Lehrbuch der Experimentalphysik, Bd. 3, findet sich die Angabe, dass Despretz durch eine sehr lebhaft bewegte Flüssigkeit ebenfalls bewirken konnte, dass sie weit unter der Erstarrungstemperatur noch flüssig blieb. Ich habe in Despretz' Schriften nachgesehen und nichts davon gefunden; die Angabe scheint auf einem Irrthum zu beruhen.

§. 2. Die Auslösung der Unterkühlung.

Die Unterkühlung wird aufgehoben entweder durch eine Erschütterung oder durch das Einführen eines noch so kleinen Splitters der festen Substanz, wodurch die Temperatur immer auf den Erstarrungspunkt steigt.

Das erstere wirkt nicht immer. Ist die Zähigkeit der Flüssigkeit gering, dann löst schon eine geringe Erschütterung, d. i. eine geringe relative Bewegung der Flüssigkeitstheile die Unterkühlung aus. So kann man unterkühltes Wasser durch Einführung eines Glasstabes oder durch aufsteigende Luftblasen zum Erstarren bringen. Ist aber die Flüssigkeit zäher, wie z. B. unterschwefligsaures Natron bei tiefen Temperaturen, dann muss die relative Bewegung der Flüssigkeitstheile schon eine sehr intensive sein, wenn es zum Erstarren kommen soll. Man kann, wie ich beobachtet habe, an dem Glaskolben klopfen, man kann ihn hin- und herschwenken, ja, man kann einen Glasstab einführen und wieder herausziehen, ohne dass die Flüssigkeit erstarrt. Erst wenn man den Glasstab transversal heftig hin und her bewegt, erstarrt die Flüssigkeit. Diese Bewegung muss desto intensiver sein, je tiefer die Unterkühlung vorgeschritten ist.

Man hat beobachtet, dass wenn man das Gefäss, in welchem eine unterkühlte Flüssigkeit sich befindet, öffnet, die Flüssigkeit kurze Zeit darauf erstarrt, und hat diese Erscheinung durch den Zutritt von Staub erklären wollen, in welchem Salzkrystälehen schweben sollen. Ich halte diese Erklärung für unrichtig. Vielmehr bin ich der folgenden Ansicht: Die Flüssigkeit verdunstet. Wird das Gefäss, solange die Flüssigkeit sich über dem Schmelzpunkt befindet, geschlossen, dann kommt der Verdunstungsprocess allmähig zum Verschwinden, und es kann von dieser Seite der Unterkühlung kein Hinderniss entgegenstehen. Wird nun nach der Unterkühlung das Gefäss geöffnet, dann beginnt allmähig wieder die Verdunstung. Und die Verdunstung bewirkt nun zweierlei: erstens wird der Oberflächenschichte eine grosse Wärmemenge entzogen, welche bei dem schlechten Wärmeleitungsvermögen der Flüssigkeit durch die Leitung aus dem Inneren nicht ersetzt wird; dadurch entsteht in den Oberflächenschichten eine grosse Temperaturungleichheit. Zweitens ist die Verdunstung

als ein Übergang aus einem Aggregatzustand in den anderen mit starken molecularen Bewegungen verbunden. Und diese letzteren Bewegungen halte ich für die Hauptursache der Auslösung.

Die Unterkühlung kann ferner aufgehoben werden durch die Einführung eines Krystalles der unterkühlten Flüssigkeit. Von der Grösse dieses Krystalles hängt das gar nicht ab. Die Erstarrung erfolgt ganz sicher. Hier zeigt sich aber beim unterschwefligsauren Natron wieder eine merkwürdige Thatsache. Lässt man in dieser Flüssigkeit in der oben beschriebenen Weise Krystalle langsam ausfallen, so bleibt die Flüssigkeit, nachdem eine gewisse Zahl von Krystallen ausgeschieden ist, wochenlang ungeändert. Wenn man nun die Flüssigkeit, sei es durch eine heftige Erschütterung, sei es durch das Einführen eines frischen Krystalles, zum Erstarren bringt und dann aus der erstarrten Masse jene gefällten Krystalle loslöst, so kann man mit diesen Krystallen unterkühltes Natriumhyposulfid ganz ebenso sicher zum Erstarren bringen wie mit einem frischen Krystall.

Ich will noch eine Beobachtung anführen, die ich angestellt habe. Nachdem in einem Becherglas von 5 *cm* Weite, welches auf einer die Wärme schlecht leitenden Unterlage stand, flüssiges unterschwefligsaures Natron bis zum Erstarrungspunkt 48.1° C. erkaltet war, wurde in die Mitte der Flüssigkeit ein Krystall dieser Substanz gebracht. Während nun die Umgebung des Krystalles zunächst gar keine Änderung zeigte, traten an der äusseren Grenzfläche der Flüssigkeit, wo die Abkühlung am stärksten war, sofort kleine Krystalle auf, die sich mit der Zeit immer vergrösserten. Befände sich der Krystall nicht in der Flüssigkeit, dann würden an der Grenzfläche keine Krystalle auftreten, die Flüssigkeit würde sich unterkühlen lassen.

Schliesslich sei noch erwähnt, dass magnetische Kräfte, auch wenn sie sehr gross sind, die Unterkühlung nicht aufheben.

§. 3. Die bisherigen Erklärungsversuche.

Eine Erklärung dafür, warum sich eine Flüssigkeit unterkühlen lasse, hat man noch nicht gefunden, man hat sich bloss für den Fall, als die Unterkühlung durch spontane Bildung eines Krystalles aufgehoben wird, diesen Vorgang an der Hand jener moleculartheoretischen Principien zurechtgelegt, welche Clausius

eingeführt hat. Indem bei der Unterkühlung, sagt man, die lebendige Kraft der Moleküle abnehme, nähern sich dieselben einander immer mehr, und nun kann es einmal eintreten, dass die Moleküle beim Zusammentreffen zufällig in die regelmässige und besonders stabile Lage gerathen, welche die krystallinische Beschaffenheit bedingt. Dadurch seien die Bedingungen für das Entstehen eines Kryställchens gegeben. Dadurch, dass nun von demselben diejenigen Moleküle festgehalten werden, welche in passender Weise auffallen, wächst der Krystall, und die Temperatur steigt bis zum Schmelzpunkt.

Dass die Vorstellung der Bewegung allein als Erklärungsgrund ganz unzureichend ist, ergibt sich aus folgender Betrachtung. Stellen wir uns eine Wasserkugel vor. Sinkt die Temperatur derselben gleichmässig und langsam unter 0°C ., dann bleibt die Kugel flüssig. Sie kann in dem unterkühlten Zustand tagelang gehalten werden. Ja, wenn ich bedenke, dass ich flüssiges unterschwefligsaures Natron bei einer mittleren Temperatur von 10°C . wochenlang flüssig gesehen habe, bis ich dann die Flüssigkeit behufs eines Versuches absichtlich zum Erstarren gebracht habe, so kann ich mich der Anschauung nicht verschliessen, dass eine unterkühlte Flüssigkeit, wenn sie vor jeder Erschütterung und jeder stärkeren Temperaturänderung, durch welche in den Temperaturverhältnissen der einzelnen Flüssigkeitstheile Ungleichheiten entstehen könnten, bewahrt wird, für immer flüssig bleibt. Jedenfalls haben aber die Versuche verschiedener Beobachter gezeigt, dass sich unterkühlte Flüssigkeiten tagelang halten können. Angenommen, dass bei jeder Temperatur unterhalb des Erstarrungspunktes eine Krystallbildung wirklich in der Art möglich sei, dass die Moleküle beim Zusammentreffen zufällig in diejenige regelmässige und stabile Lage gerathen, welche die krystallinische Beschaffenheit bedingt, so muss mit Rücksicht auf die erwähnten Beobachtungen zugegeben werden, dass die Wahrscheinlichkeit der Krystallbildung für ein Zusammentreffen zweier Moleküle ausserordentlich klein ist. Nun halten wir damit die folgende Betrachtung zusammen.

Die Wasserkugel lassen wir einmal in der erwähnten Weise unterkühlen. Alsdann wollen wir ein zweitesmal, wenn die ganze Kugel eine Temperatur hat, die um einen äusserst kleinen Betrag

Natur aufgestellt hat, nämlich auf die Regel, „an Ursachen zur Erklärung natürlicher Dinge nicht mehr zuzulassen, als wahr sind und zur Erklärung jener Erscheinungen ausreichen.“

Der Erstarrungsprocess ist der Übergang aus dem flüssigen in den festen Zustand, und dieser Übergang findet bei einer bestimmten Temperatur, dem Erstarrungspunkt, statt. Wird die Flüssigkeit unterkühlt, dann kann der kleinste Krystall die sofortige Erstarrung einleiten, wobei die Temperatur auf den Erstarrungspunkt steigt. Was ist also der einfachste Ausdruck dieser Thatsache? Der Zustand der unterkühlten Flüssigkeit ist ein potentieller Erstarrungszustand, d. h. die unterkühlte Flüssigkeit hat bereits in ihren kleinsten Theilen jene Eigenschaften, welche den festen Körpern wesentlich zukommen. Demnach wollen wir den Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit als einen solchen Zustand betrachten, bei dem die wesentlichen Eigenschaften der Flüssigkeiten mit den wesentlichen Eigenschaften der festen Körper, insoweit sie sich nicht widersprechen, vereinigt sind. Jede andere Voraussetzung ist ausgeschlossen.

Um unsere Aufgabe durchzuführen, gehen wir von dem Princip der Energie aus. Dasselbe lehrt uns die inneren Kräfte der unterkühlten Flüssigkeit als von wesentlich derselben Natur wie die inneren Kräfte eines festen Körpers kennen. Ein Unterschied ist nur der: Während in einem homogenen festen Körper die Druckcomponenten sich stetig mit dem Orte ändern, können dieselben in einer unterkühlten Flüssigkeit nicht stetig sein; denn die Stetigkeit der Druckcomponenten in einem homogenen festen Körper bringt es mit sich, dass gegebenen äusseren Umständen, also einem gegebenen äusseren Druck und gegebenen von aussen wirkenden Massenkräften eine eindeutige Lösung, d. i. ein eindeutiger Zustand entspricht. Bringen den Körper neue Kräfte aus diesem Zustand, dann kehrt er nach Wegfall derselben in ihn immer wieder zurück; der Zustand ist also ein stabiler Gleichgewichtszustand. Wenn nun aber der Körper bei denselben äusseren Umständen im unterkühlten Zustand einen zweiten Gleichgewichtszustand haben kann und die Druckcomponenten dennoch die einem festen Körper entsprechenden Eigenschaften besitzen, so ist das nur möglich,

wenn die Druckcomponenten unstetig sind. Wären sie stetig, dann wäre der feste Zustand der einzige Zustand, den der Körper bei den gegebenen äusseren Umständen haben kann. Die Auslösung der Unterkühlung oder der Übergang in den stabilen festen Zustand ist gleichbedeutend mit dem Stetigwerden der Druckcomponenten oder mit dem Auftreten eines Potentials, welches selbstverständlich dieselbe Form haben muss wie das Potential des festen Körpers, der durch die Erstarrung zu Stande kommt. Und die Form dieses Potentials ist gerade das Entscheidende für das Verhalten einer unterkühlten Flüssigkeit gegenüber auslösenden Tendenzen.

Es entsteht nun die Frage: Wie haben wir uns den Zustand vorzustellen, damit die Druckcomponenten unstetig sind? Durch Schlüsse verschiedener Art werden wir zu der Vorstellung geführt, dass wenn bei der Abkühlung der Erstarrungspunkt erreicht wird, die kleinsten Theilchen der Flüssigkeit eine krystallinische Structur annehmen, dass aber in Folge der freien Beweglichkeit dieser Theilchen oberhalb des Erstarrungspunktes die Symmetrieebenen der Elementarkrystalle alle möglichen Richtungen haben, so dass die Symmetrieebenen zweier benachbarter Elementarkrystalle um endliche Winkel gegen einander gedreht sind. Andere Betrachtungen führen uns ferner zu dem Schlusse, dass die Druckkräfte, welche zwischen zwei benachbarten Elementarkrystallen zur Geltung kommen, zur Fläche senkrecht stehen, also von derselben Natur wie in einer Flüssigkeit sind. Wird nun der letztere Umstand mit der erwähnten Lage der Symmetrieebenen verbunden, so gelangen wir sofort zur Unstetigkeit der Druckcomponenten.

Wird ein Elementarkrystall gedreht, so dass seine Symmetrieebene mit denen eines benachbarten Elementarkrystalles zusammenfallen, dann werden die Druckcomponenten stetig, und es kommt zu einer Erstarrung.

Das sind die Grundzüge der folgenden Theorie. Indem wir dann noch zum Schlusse einige Folgerungen ziehen, gelangen wir zur theoretischen Grenze der Unterkühlung und damit zu einer höchst einfachen Anschauung über den amorphen und weichen Zustand.

§. 5. Das Princip der Energie.

Die Erfahrung lehrt, wie wir gesehen haben, zweierlei:

1. Hat die Flüssigkeit den Erstarrungspunkt erreicht und ist sie ganz homogen, dann lässt sie sich bei vollständiger Ruhe und langsamer, gleichmässiger Wärmeabfuhr unterkühlen.

2. Ist sie beim Erstarrungspunkt inhomogen, d. h. befinden sich in ihr erstarrte Theile, dann ist selbst bei vollständiger Ruhe und langsamer, ganz gleichmässiger Wärmeabfuhr eine Unterkühlung unmöglich, die Flüssigkeit erstarrt vielmehr an der Grenzschichte, d. i. dort, wo die Temperatur, wenn die Flüssigkeit nicht erstarren würde, zuerst unter den Erstarrungspunkt sinken würde. Liegt der erstarrte Theil in der Mitte, so wie wir es uns bei der Wasserkugel vorgestellt haben, dann ändert er sich solange nicht, bis die Erstarrung von der Grenzfläche bis zu ihm vorgeschritten ist.

Eine befriedigende Erklärung dieses so verschiedenen Verhaltens ist bisher noch nicht gegeben worden.

Die Flüssigkeit sei homogen, habe die Masse M und, wenn sie den Erstarrungspunkt erreicht hat, die Energie ME_1 . Soll sie beim Erstarrungspunkt ganz erstarren, dann ist ihr die Erstarrungswärme $M\lambda$ zu entziehen, und zwar jedem Element dM die Wärmemenge λdM . Sehen wir von der der Volumänderung entsprechenden Arbeit der äusseren Druckkräfte ab, und bezeichnen wir die Energie der festen Substanz beim Erstarrungspunkt mit ME_2 , so besteht die Gleichung:

$$M(E_1 - E_2) = \mathfrak{A}M\lambda \quad \text{oder} \quad E_1 - E_2 = \mathfrak{A}\lambda, \quad \dots 1)$$

wo \mathfrak{A} das Arbeitsäquivalent einer Wärmeeinheit bedeutet. Wird nun anderseits der homogenen Flüssigkeit bei dem Vorgang der Unterkühlung eine Wärmemenge $m\lambda$, welche kleiner als $M\lambda$ ist, gleichmässig entzogen, so wird die Energie der Substanz einen solchen Werth E annehmen, dass

$$M(E_1 - E) = \mathfrak{A}m\lambda \quad \text{oder} \quad E_1 - E = \mathfrak{A} \cdot \frac{m}{M} \lambda \quad \dots 2)$$

ist, oder wenn wir 1) und 2) zusammenfassen

$$E_1 - E = \frac{m}{M} (E_1 - E_2). \quad \dots 3)$$

Wir sehen zunächst daraus, dass

$$E_1 > E > E_2.$$

Zugleich sinkt aber bei der Unterkühlung die Temperatur von τ auf t , so dass

$$CM(\tau - t) = m\lambda, \quad \tau - t = \frac{m\lambda}{CM} \quad \dots 4)$$

wird, wo C die mittlere spezifische Wärme bedeutet. Fassen wir wieder 4) und 2) zusammen, so erhalten wir

$$E_1 - E = \mathfrak{A}C(\tau - t), \quad \dots 5)$$

d. h. die Energie nimmt proportional der Unterkühlung ab.

Würde bei der Wärmeabfuhr von $m\lambda$ eine Erstarrung bei der Schmelztemperatur τ stattgefunden haben, dann würden genau dieselben Gleichungen 2) und 3) gelten. Natürlich würde ME die Energie der ganzen Substanz bedeuten, und wir sehen aus 3), dass

$$ME = (M - m)E_1 + mE_2$$

ist, wo m die Masse des erstarrten und $M - m$ die des flüssigen Theiles ist. Ein Element dM des flüssigen Theiles hat die Energie $E_1 dM$ und ein Element dM des festen Theiles die Energie $E_2 dM$, kein einziges Element hat aber die Energie EdM . Ist die Flüssigkeit unterkühlt, dann hat jedes Element dM die Energie EdM .

Wird die unterkühlte Flüssigkeit erschüttert, dann erstarrt sie zum Theil, und es wachsen die Energien der einen Elemente von EdM auf $E_1 dM$, während die Energien der anderen Elemente von EdM auf $E_2 dM$ sinken. Beim Beginn dieses Processes haben alle Elemente dieselbe Temperatur t , am Ende alle dieselbe Temperatur τ .

Was sagt nun das Princip der Energie aus? Jene vom augenblicklichen Zustande des Körpers abhängende Function E , welche Energie heisst, hat die Eigenschaft, in jedem Zeitraum um ebensoviele anzuwachsen, als die dem Körper während dieses Zeitraumes von aussen zugeführte Arbeit und Wärme beträgt. Wenn also bei dem Erstarrungsprocess die Energie eines Massenelementes von dem Werthe EdM auf den Betrag $E_2 dM$ sinkt, so muss von ihm eine dem gleiche Summe von Arbeit und Wärme

nach aussen abgegeben worden sein. Der Wärmeaustausch allein kann unmöglich diesen Process einleiten, denn zu einem Wärmeaustausch gehört eine Temperaturdifferenz, und diese ist, wie wir gesehen haben, zu Beginn des Processes nirgends vorhanden, also müssen wir schliessen, dass der Erstarrungsprocess durch mechanische Kräfte eingeleitet wird, und zwar durch jene Kräfte, welche zwischen dem Massenelement dM und den umliegenden Elementen thätig sind. Mit anderen Worten, wollen wir die Unterkühlung und den Erstarrungsprocess einer Flüssigkeit verstehen, so müssen wir uns zunächst von der Wirkungsweise der inneren Kräfte Rechenschaft geben.

§. 6. Die inneren Kräfte.

Welcher Natur sind nun diese Kräfte? Liegt die Temperatur über dem Schmelzpunkt, dann sind diese Kräfte nicht vorhanden; denn ich kann dann die Flüssigkeit so heftig erschüttern als ich will, eine Erstarrung tritt niemals ein. Und bringe ich einen Krystall dieser Substanz hinein, so wird im Gegentheil der Krystall schmelzen.

Anders ist die Sache bei einer unterkühlten Flüssigkeit. Mag die Temperatur derselben dem Schmelzpunkt noch so nahe liegen, eine heftige Erschütterung oder ein eingeführter Krystall leitet sofort die Erstarrung ein. Wir müssen also sagen: Jene inneren Kräfte sind nur unterhalb des Schmelzpunktes vorhanden und beginnen mit diesem.

Bei der Untersuchung der Bewegung der natürlichen Körper hat man bekanntlich auf die relativen Verschiebungen der einzelnen Theile zu achten und zur Vereinfachung der Beschreibung ausser den Massenkraften noch sogenannte Oberflächenkräfte oder Druckkräfte in Betracht zu ziehen. Wenn man sich die Druckkraft, welche auf ein Oberflächenelement eines unendlich kleinen Massentheilchens mit der Normale n wirkt, nach drei aufeinander senkrechten Coordinatenrichtungen x, y, z zerlegt denkt — dieselben heissen X_n, Y_n, Z_n — so lassen sich bekanntlich die Componenten aller Druckkräfte, welche in der Oberfläche des unendlich kleinen Massentheilchens in Betracht kommen, durch die Gleichungen:

$$\left. \begin{aligned} X_n &= X_x \cos(nx) + X_y \cos(ny) + X_z \cos(nz) \\ Y_n &= Y_x \cos(nx) + Y_y \cos(ny) + Y_z \cos(nz) \\ Z_n &= Z_x \cos(nx) + Z_y \cos(ny) + Z_z \cos(nz) \end{aligned} \right\} \dots 1)$$

auf die 9 Componenten X_x, X_y, \dots , welche rechts stehen, zurückführen. Und von diesen gilt die Annahme, dass sie für jeden unendlich kleinen Theil eines Körpers nur abhängig sind von dem Zustand und der Zustandsänderung dieses Theiles.

Sind die 9 Componenten X_x, X_y, \dots einwerthig und stetig und bezeichnen $\mu X d\omega, \mu Y d\omega, \mu Z d\omega$ die Componenten der auf das Massenelement $\mu d\omega$ wirkenden Kraft, so gelten für den Zustand des Gleichgewichtes die Bedingungsgleichungen:

$$\left. \begin{aligned} \mu X &= \frac{\partial X_x}{\partial x} + \frac{\partial X_y}{\partial y} + \frac{\partial X_z}{\partial z} \\ \mu Y &= \frac{\partial Y_x}{\partial x} + \frac{\partial Y_y}{\partial y} + \frac{\partial Y_z}{\partial z} \\ \mu Z &= \frac{\partial Z_x}{\partial x} + \frac{\partial Z_y}{\partial y} + \frac{\partial Z_z}{\partial z} \end{aligned} \right\} \dots 2)$$

Ferner gelten unter derselben Voraussetzung die Gleichungen

$$X_y = Y_x, \quad Y_z = Z_y, \quad Z_x = X_z, \quad \dots 3)$$

so dass die erwähnten 9 Componenten für den Fall, dass sie einwerthig und stetig sind, sich auf die 6 Componenten

$$X_x, Y_y, Z_z, Y_x, Z_x, X_y$$

reduciren.

Diese Componenten haben für die verschiedenen Classen von Körpern verschiedene Ausdrücke. Für einen festen Körper sind sie im Allgemeinen von einander und von Null verschieden. Für Flüssigkeiten, welche eine Reibung haben, gilt dasselbe, aber allerdings nur so lange, als die Geschwindigkeit der Bewegung der Massentheilchen mit dem Orte veränderlich ist. Ist die relative Geschwindigkeit aller Theilchen gleich Null, dann erhalten die obigen 6 Componenten ganz dieselben Ausdrücke wie für Flüssigkeiten ohne Reibung, nämlich

$$\begin{aligned} Y_z &= Z_x = X_y = 0 \\ X_x &= Y_y = Z_z = p \end{aligned} \quad \dots 4)$$

Der Druck p steht dann immer zur Oberfläche senkrecht.

Liegt die Temperatur einer Flüssigkeit über dem Schmelzpunkt τ , dann gelten für den Zustand der Ruhe die Gleichungen 4). Bei einer heftigen Erschütterung werden die 6 Componenten, weil in der Natur eine jede Flüssigkeit eine gewisse Zähigkeit besitzt, sämmtlich von Null verschieden, es werden aber mit dem Zustand der Ruhe die Gleichungen 4) wieder hergestellt. Anders ist die Sache, wenn wir die Flüssigkeit langsam, gleichmässig und ohne jede Erschütterung unterkühlen. Sinkt die Temperatur unter τ und bringen wir mit der Flüssigkeit einen Krystall einer fremden Substanz ganz langsam und ohne jede Erschütterung in Berührung, so ändert sich, mag der Krystall wie lange immer mit der Flüssigkeit in Berührung stehen, der Zustand nicht, ein Beweis, dass die Berührung an und für sich ohne Einfluss ist, bringen wir aber einen Krystall von derselben Substanz zur Berührung, dann erfolgt sofort eine theilweise Erstarrung. Da wir nun, wie wir gesehen haben, den Übergang des betreffenden Theiles in den festen Aggregatzustand als durch die Wirkung der inneren Kräfte oder Spannungen eingeleitet ansehen müssen und da ferner die Kräfte, unter deren Wirkung die Körperteilchen aus der einen Anordnung in die andere übergehen, für den ganzen Verlauf dieses Überganges nur von derselben Natur sein können, so folgt daraus, dass die inneren Kräfte schon zu Beginn der Erstarrung, also schon beim Zustand der Unterkühlung dieselben charakteristischen Eigenschaften haben wie die inneren Druckkräfte eines festen Körpers.

Wir wollen jetzt einen Begriff heranziehen, welchen Kirchhoff in der Theorie der Elasticität mit grossem Erfolge angewendet hat. Kirchhoff hat in der 11. Vorlesung seiner Mechanik gezeigt, dass wenn man das d'Alembert'sche Princip, das Princip der virtuellen Verrückungen oder das Hamilton'sche Princip auf Körper anwenden will, deren Theile relative Verschiebungen erfahren, man zu der Arbeit jener Kräfte, welche auf die Massentheile wirken, und der Druckkräfte, welche auf die Oberfläche wirken, noch eine Grösse hinzufügen muss, welche durch die Gleichung:

$$F = \int d\omega \left\{ X_x \frac{\partial \delta x}{\partial x} + Y_y \frac{\partial \delta y}{\partial y} + Z_z \frac{\partial \delta z}{\partial z} + \right. \\ \left. + Y_z \left(\frac{\partial \delta y}{\partial z} + \frac{\partial \delta z}{\partial y} \right) + Z_x \left(\frac{\partial \delta z}{\partial x} + \frac{\partial \delta x}{\partial z} \right) + X_y \left(\frac{\partial \delta x}{\partial y} + \frac{\partial \delta y}{\partial x} \right) \right\}$$

definiert ist. In derselben bedeuten $d\omega$ ein Raumelement und δx , δy , δz die Componenten einer unendlich kleinen, virtuellen Verrückung eines Punktes, von denen aber vorausgesetzt wird, dass sie sich überall stetig mit dem Orte ändern. Auch von den Componenten X_x , Y_y ... ist die Stetigkeit vorausgesetzt. Da man die Grösse F als die Arbeit gewisser Kräfte für die gedachte Verrückung ansehen kann, so nennt man dementsprechend diese Kräfte innere Kräfte zum Unterschied der oben erwähnten äusseren Kräfte.

Kirchhoff hat ferner noch Folgendes gezeigt. Wir denken uns einen Körper, dessen Punkte in eine solche Lage gebracht werden können, dass die sämtlichen Druckcomponenten in ihm gleich Null sind; diesen Zustand nennt man seinen natürlichen Zustand. Sind x, y, z die Coordinaten eines Punktes des Körpers, wenn dieser sich in seinem natürlichen Zustand befindet, und $x+u, y+v, z+w$ die Coordinaten desselben Punktes nach einer unendlich kleinen Verrückung zur Zeit t , dann setzt Kirchhoff:

$$x_x = \frac{\partial u}{\partial x}, \quad y_z = z_y = \frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \\ y_y = \frac{\partial v}{\partial y}, \quad z_x = x_z = \frac{\partial w}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial z} \\ z_z = \frac{\partial w}{\partial z}, \quad x_y = y_x = \frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x}$$

Es gibt nun immer, mag der Körper isotrop oder krystallinisch sein, eine homogene Function zweiten Grades der sechs Argumente x_x, y_y, \dots mit constanten Coëfficienten von der Eigenschaft, dass — die Function heisse f —

$$X_x = \frac{\partial f}{\partial x_x}, \quad Y = Z_y = \frac{\partial f}{\partial y_z} \\ Y_y = \frac{\partial f}{\partial y_y}, \quad Z_x = X_z = \frac{\partial f}{\partial z_x} \\ Z_z = \frac{\partial f}{\partial z_z}, \quad X_y = Y = \frac{\partial f}{\partial x_y}$$

ist. Bedenken wir nun, dass die δu , δv , δw jetzt dasselbe sind wie oben die δx , δy , δz , so wird

$$F = \delta \int f d\omega$$

oder die inneren Kräfte haben ein Potential, und zwar $\int f d\omega$.

Für den natürlichen Zustand des Körpers, welcher ein Zustand stabilen Gleichgewichtes ist, ist $\int f d\omega$ ein Maximum; also ist f ein Maximum für $x_x = 0$, $y_y = 0 \dots$, wenn x_x , $y_y \dots$ als unabhängige Variable angesehen werden. Und da f eine homogene Function zweiten Grades der genannten Argumente ist, so hat f die Eigenschaft, dass es nie positiv ist und nur verschwindet, wenn jedes seiner Argumente verschwindet.

Aus dieser letzten Eigenschaft hat Kirchhoff bewiesen, dass u , v , w eindeutig bestimmt sind durch die Gleichungen 2), die Bedingung, dass an der Oberfläche X_n , Y_n , Z_n gegebene Werthe erhalten und die Gleichungen

$$\left. \begin{array}{l} u = 0, \quad v = 0, \quad w = 0 \\ \frac{\partial u}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial v}{\partial z} = 0, \quad \frac{\partial w}{\partial x} = 0 \end{array} \right\} \text{für } x = 0, y = 0, z = 0.$$

Lässt man die letzten Gleichungen fallen, so bestimmen die Gleichungen 2) und die Werthe von X_n , Y_n , Z_n den Zustand des Körpers, nämlich die relativen Verschiebungen seiner Theile, während die Lage des Körpers unbekannt bleibt.

Besitzt eine Substanz den Zustand einer unterkühlten Flüssigkeit, dann entspricht den gegebenen äusseren Umständen, nämlich den gegebenen äusseren Druckkräften und Massenkräften, nicht mehr eine eindeutige Lösung, denn die Substanz hat in diesem Falle zwei Gleichgewichtszustände. Folglich können für die Druckcomponenten einer unterkühlten Flüssigkeit nicht mehr jene Voraussetzungen gelten, welche dem Kirchhoff'schen Beweise zu Grunde liegen, die Druckcomponenten einer unterkühlten Flüssigkeit können nicht stetig sein.

Die Druckcomponenten X_x , $X_y \dots$ haben demnach in einer unterkühlten Flüssigkeit dieselben Eigenschaften wie an der Berührungsfläche zweier fester Körper, denn da können sie ebenfalls Sprünge erleiden, während X_n , Y_n , Z_n stetig sind.

Wie haben wir uns nun diese Eigenschaften zurechtzulegen? Bringen wir mit der unterkühlten Flüssigkeit einen Krystall von derselben Substanz in Berührung, so erfolgt eine theilweise Erstarrung. Die Erstarrung beruht auf einer solchen Aneinanderlagerung von Elementarkrystallen, bei welcher die Symmetrieebenen derselben zusammenfallen. Diese Anordnung geht von dem Krystall aus. Eine Erschütterung kann die theilweise Erstarrung ebenfalls herbeiführen, und von der Erschütterung wissen wir, dass sie zunächst eine relative Verrückung der Theilchen herbeiführt. Wenn wir nun von der zweiten Regel, welche Newton gegeben hat, nämlich von der Regel, „gleichartigen Wirkungen dieselben Ursachen zuzuschreiben“, ausgehen, so gelangen wir zu der Vorstellung, dass die unterkühlte Flüssigkeit aus unendlich vielen Elementarkrystallen besteht.

Diese Elementarkrystalle entstehen in dem Moment, als bei der Abkühlung der Erstarrungspunkt erreicht wird, und die freie Beweglichkeit der Theilchen oberhalb des Erstarrungspunktes bringt es mit sich, dass wenn die Elementarkrystalle entstehen, die Symmetrieebenen derselben alle möglichen Lagen haben, so dass die Symmetrieebenen benachbarter Elemente gegen einander um endliche Winkel gedreht sind.

Aus diesem letzteren Grunde müssen die Druckcomponenten X_x, X_y, \dots , welche innerhalb eines jeden Elementarkrystalles stetig sind, an der Berührungsfläche zweier benachbarter Elementarkrystalle Sprünge erleiden. Nur die Componenten X_n, Y_n, Z_n sind auch an dieser Fläche stetig.

Was diese letzteren Componenten anbelangt, so gelangen wir zu einer sehr einfachen Folgerung durch die folgende Betrachtung. Wir betrachten in dem Körper einen unendlich kleinen Cylinder, in dem die Grundflächen gegen die Mantelfläche verschwinden mögen. Projiciren wir die Druckkraft, welche auf ein Element der Mantelfläche wirkt, auf eine Richtung, welche zum Radius und zur Axe senkrecht steht — die Componente heisse S_n — dann ist für den Fall des Gleichgewichtes $\int S_n ds = 0$.

Nun denken wir uns ein äusseres Kräftepaar zur Anwendung gebracht, welches den Cylinder in einem bestimmten Sinn zu drehen sucht. Haben wir es mit einem homogenen festen Körper, in dem Alles stetig ist, zu thun, dann wird das Moment der

inneren Kräfte nicht mehr gleich Null sein, sondern es wird, wenn Gleichgewicht eintritt, gleich und entgegengesetzt sein dem Moment des äusseren Kräftepaars. In einer Flüssigkeit dagegen bleibt, wenn das angewandte Kräftepaar die Drehung unendlich langsam vornimmt, so dass der Einfluss der Reibung wegfällt, das Moment der inneren Kräfte stets gleich Null, mag die Drehung wie gross auch immer sein. Der gedrehte Cylinder hat nicht das Bestreben, in seine frühere Lage zurückzukehren. Hier sind also die Componenten S_n von den relativen Verschiebungen ganz unabhängig; waren sie einmal gleich Null, dann sind sie es für immer. Für eine Flüssigkeit können wir also im Ruhezustande oder bei unendlich langsamen Verschiebungen alle S_n gleich Null setzen, d. h. es sind bloss X_x, Y_y, Z_z von Null verschieden und, wie die Betrachtung des Tetraeders lehrt, einander gleich.

Nun denken wir uns, dass in eine unterkühlte Flüssigkeit ein dünner Glasstab hänge. Einer kleinen und sehr langsam vorgenommenen Drehung setzt die Flüssigkeit keinen Widerstand entgegen, ein Beweis, dass die unterkühlte Flüssigkeit mit einer gewöhnlichen Flüssigkeit eine wesentliche Eigenschaft gemein hat. Der Unterschied tritt erst dann ein, wenn eine rasche Drehung eine beträchtliche Reibung und damit eine relative Verschiebung der Theilchen hervorruft, denn dann erfolgt die theilweise Erstarrung. Dieser Umstand führt uns also zu dem Schlusse, dass in einer unterkühlten Flüssigkeit beim Ruhezustande oder bei einer sehr langsamen Bewegung die Druckkräfte an der Grenzfläche eines Elementarkrystalles dieselben Eigenschaften wie die Druckkräfte in einer gewöhnlichen Flüssigkeit haben, nämlich die Eigenschaft, zur Fläche senkrecht zu stehen.

In diesem Schlusse steckt noch eine Consequenz. Sind die Kräfte, mit welchen zwei benachbarte Elementarkristalle einander drücken, zur Berührungsfäche senkrecht, dann folgt daraus, dass sie aufeinander keine richtenden Kräfte ausüben. Bringen wir diesen Umstand damit in Zusammenhang, dass die Symmetrieebenen in den beiden Elementarkristallen gegen einander um endliche Winkel gedreht sind, so können wir sagen: Für die richtenden Kräfte ist durch diese Lage der Symmetrieebenen

sozusagen die Elasticitätsgrenze überschritten. Da bei allen Flüssigkeiten die Cohäsion in dem Masse zunimmt, als die Temperatur abnimmt, so wird der Zustand der Elementarkrystalle sich mit abnehmender Temperatur dem Zustand der festen Krystalle immer mehr nähern. Ob dabei die Krystalle jemals die Eigenschaft erlangen können, aufeinander richtend einzuwirken, lässt sich natürlich nicht angeben.

§. 7. Folgerungen.

Wir haben gesehen, dass wenn in einem homogenen Körper die Druckcomponenten stetig sind, die inneren Kräfte ein Potential $\int f d\omega$ haben, in dem f eine homogene Function zweiten Grades der sechs Argumente $x_x, y_y \dots$ mit constanten Coëfficienten ist. Die constanten Coëfficienten heissen die Constanten der Elasticität. Für eine Flüssigkeit, deren Temperatur oberhalb des Schmelzpunktes τ liegt, wird f besonders einfach, es wird nämlich

$$f = a(x_x + y_y + z_z)^2,$$

wo a eine Constante bedeutet. Wird die Flüssigkeit unterkühlt, dann entstehen darin in dem Moment, als der Schmelzpunkt erreicht wird, Elementarkrystalle, für welche nach dem Vorhergehenden die Function f dieselbe Form haben muss wie für den festen Körper, welcher aus der Flüssigkeit durch Erstarrung entsteht, nur mit dem Unterschied, dass die Grösse der Constanten im Allgemeinen eine andere ist.

Da die Function f für die verschiedenen Krystallsysteme eine verschiedene Form hat, so wird sie natürlich auch dann, wenn diese Substanzen sich im Zustande unterkühlter Flüssigkeiten befinden, für die Elementarkrystalle verschiedene Formen haben.

In einer unterkühlten Flüssigkeit ist die Temperatur an allen Stellen gleich; wir werden also sagen können, die Constanten der Function f haben für alle Elementarkrystalle dieselbe Grösse.

Wir betrachten jetzt die Wirkung fester Körper bei ihrer Berührung mit einer unterkühlten Flüssigkeit. Bei dieser Berührung treten sogenannte Capillarkräfte auf. Um die Capillarerscheinungen zu erklären, hat bekanntlich Laplace die Annahme gemacht, dass die Capillarkräfte Kräfte sind, mit welchen die Theilchen der Körper aufeinander einwirken und welche nur

in einer äusserst kleinen Entfernung wirken, eine Annahme, welche mit jener Grundannahme übereinstimmt, welche Navier, Poisson und Cauchy, die Urheber der Theorie der elastischen Kräfte, sich gebildet haben, um die elastischen Spannungen zu erklären. Nach den letzteren ergibt sich der Druck auf eine im Innern eines festen elastischen Körpers gelegene Fläche aus der Kraftwirkung, welche die zu beiden Seiten dieser Fläche gelegenen Massentheilchen aufeinander ausüben. Beide Grundanschauungen nähern sich einander noch mehr, wenn die Temperatur der Flüssigkeit unter dem Erstarrungspunkt liegt und die Flüssigkeit aus Elementarkristallen besteht, welche die wesentlichen Eigenschaften von festen elastischen Körpern haben. Wenn wir also sehen, dass ein fester Körper bei seiner Berührung mit einer unterkühlten Flüssigkeit elastische Veränderungen hervorbringt, so kann uns nach dem Gesagten eine derartige Erscheinung nicht mehr befremden, denn ihr Grund liegt in der gleichen Natur der erwähnten Kräfte. Ferner sehen wir auf den ersten Blick ein, dass es für die elastische Wechselwirkung der beiden Substanzen ein grosser Unterschied ist, ob die Function f , welche im Potential der inneren Kräfte auftritt, für beide Substanzen dieselbe Form hat oder nicht. Denn ist der feste Körper ein Krystall der Flüssigkeit, dann werden, wenn ein Elementarkrystall der unterkühlten Flüssigkeit sich an den festen Krystall so anlegt, dass die Symmetrieebenen zusammenfallen, die Druckcomponenten $X_x, X_y \dots$ an der Berührungsfläche stetig. Ist aber der feste Körper von einer ganz anderen Krystallform, dann gibt es für die Elementarkristalle keine einzige Lage, für welche jene Druckcomponenten an der Berührungsfläche jemals stetig werden könnten.

Betrachten wir jetzt die Wirkung der die unterkühlte Flüssigkeit berührenden festen Körper etwas näher, und zwar zunächst die Wirkung eines festen Krystalles von derselben Substanz. Da die Elementarkristalle gegen den festen Krystall unendlich klein sind, so kommt derselbe mit einer unendlich grossen Zahl in Berührung und wird demnach die Zahl jener Elementarkristalle, für welche die Symmetrieebenen mit den Symmetrieebenen des festen Krystalles entweder keinen oder einen kleinen Winkel einschliessen, ungemein gross sein. Alle diese Elementarkristalle

werden von dem festen Krystall mit diesem gleichgerichtet, und zwar mit einer Kraft, welche, wie wir aus dem Verhältniss der Adhäsion zur Cohäsion schliessen, sehr beträchtlich ist.

Die Lagenänderung der gerichteten Elementarkrystalle ändert den Druck, den diese gegen die benachbarten Elementarkrystalle ausgeübt haben, und stört in Folge dessen das Gleichgewicht der letzteren. Auf diese Weise kommen die benachbarten Elementarkrystalle in Bewegung und nehmen, da für sie nur jene Lage eine Lage stabilen Gleichgewichtes ist, bei welcher sie mit dem festen Krystall gleichgerichtet sind, grösstentheils diese Lage an. Indem so die Störung des Gleichgewichtes von Schichte zu Schichte fortschreitet, ordnen sich alle Elementarkrystalle so, dass sie sämmtlich gleichgerichtet werden.

Die Erscheinung hat eine grosse Analogie zu den magnetischen Erscheinungen, und ich verweise in dieser Beziehung auf die Fig. 2. Nähern wir einer Glasplatte, auf welcher sich Eisenpulver befindet, einen Magnetstab, so richten sich die Theilchen zu den bekannten Kraftlinien, und diese Linien bleiben bestehen, wenn man den Magnetismus verschwinden lässt. Ein Unterschied liegt nur darin, dass man mit sehr schwachen magnetischen Kräften fast nichts erhält, während man eine Unterkühlung durch den kleinsten Krystall auslösen kann. Freilich ist gegen die Elementarkrystalle selbst der kleinste Krystall, mit dem wir experimentiren, ungemein gross.

Wenn wir auf den auf S. 1205 angeführten Fall der Wasserkugel zurückgreifen, so erscheint uns jetzt nach dem Gesagten die Erstarrung an der Oberfläche bei Anwesenheit des Eiskrystalles in dem Mittelpunkt als vollkommen verständlich. Denn die scheinbare Fernwirkung des Krystalles beruht darauf, dass alle Elementarkrystalle des Wassers durch ihn dieselbe Richtung erhalten haben.

Die Gleichgewichtsstörung, welche von dem festen Krystall ausgeht, braucht zu ihrer Ausbreitung Zeit. Ich habe schon oben einen Versuch erwähnt, bei welchem unterschwefligsaures Natron in einem Glaskolben von ungefähr 10 *cm* Durchmesser bei einer Temperatur von 9° C. durch einen kleinen, an der Glaswand sich bildenden Krystall erstarrte. Die Zeit, in welcher die Erstarrung sich von dem Krystall bis zu dem in der Mitte befind-

lichen Thermometergefäß ausbreitete, betrug ungefähr 10 Sekunden. Das Thermometer zeigte während dieser Zeit nicht die geringste Veränderung, erst beim Eintreffen der Erstarrung stieg das Quecksilber.¹

Wenn zwei benachbarte Elementarkrystalle, sei es durch die vermittelnde Wirkung eines Krystalles, sei es durch die relative Bewegung der Theilchen bei einer Erschütterung, gleichgerichtet werden, so sind sie noch nicht in demselben Zustand wie der feste Krystall, denn die Function f hat in ihnen wohl dieselbe Form wie in dem festen Krystall, aber die Coëfficienten der Elasticität sind noch von anderer Grösse. Diese Coëfficienten ändern sich nun mit der Zeit. Wird nämlich bei der gegenseitigen Lagerung der Elementarkrystalle die Elasticitätsgrenze der richtenden Kraft überschritten, dann kommt es zu einer Arbeitsleistung der elastischen Kräfte, welche bis zum Eintreten der stabilen Lage dauert und welche sich in Wärme umsetzt. Die entwickelte Wärme hebt, wie wir später noch ausführlich untersuchen werden, die Temperatur auf den Erstarrungspunkt, erzeugt dadurch eine Temperaturdifferenz und damit eine Wärmeableitung. Der Wärmeverlust ändert wiederum die Energie und damit die Coëfficienten der Elasticität, bis der Zustand des festen Krystalles erreicht ist.

Wir betrachten jetzt die Wechselwirkung zwischen der unterkühlten Flüssigkeit und einem Körper von anderer Krystallform. Da die Function f für die beiden Substanzen eine verschiedene Form hat, so gibt es, wie gesagt, für die Elementarkrystalle der unterkühlten Flüssigkeit keine einzige Lage, in welcher sie den festen Körper so berühren könnten, dass an der Berührungsfläche die Druckcomponenten $X_c, X_y \dots$ stetig werden. Es können also

¹ Aus der verhältnissmässig geringen Geschwindigkeit, mit der sich im unterschwefligsauren Natron die Umlagerung der Theilchen ausbreitet, erklärt sich auch eine Beobachtung des Herrn Ostwald.

Als derselbe in geschmolzenes und auf Zimmertemperatur erkaltetes unterschwefligsaures Natron einen mit demselben Salze überzogenen Glasstab tauchte und die Krystalldruse, welche sich alsbald um denselben entwickelte, aus der Flüssigkeit heraushob, so dass kein Krystalltheilchen in derselben zurückblieb, so erstarrte diese nicht weiter, sondern behielt ihren flüssigen Zustand bei.

die von dem festen Körper ausgehenden Kräfte die Unterkühlung nicht auslösen.

Steht aber damit nicht eine Beobachtung von Despretz in Widerspruch? Despretz hat nämlich beobachtet, dass unterkühltes Wasser durch Berührung mit einem Glasstab sofort zum Erstarren gebracht wird. Wäre diese Beobachtung ein Widerspruch, dann könnte man ja Wasser in einem Glasgefäß überhaupt nicht unterkühlen. Da das aber der Fall ist, so muss die erwähnte Auslösung der Unterkühlung einen anderen Grund haben, und dieser Grund liegt darin, dass das Glas die adhären- den Wasserschichten verdichtet. Wird Wasser in einem Glas- kolben unterkühlt, dann ist diese Verdichtung schon vor der Unterkühlung da und kann die Erscheinung nicht hindern. Wird aber unterkühltes Wasser mit dem Glasstab berührt, dann tritt diese Verdichtung plötzlich auf, und diese plötzliche Verdichtung, diese plötzliche Lagenänderung ist der Grund der Auslösung.

Wir haben früher in einer Flüssigkeit einen unendlich kleinen, unendlich dünnen Cylinder betrachtet und gesagt, dass wenn ein äusseres Kräftepaar diesen Cylinder ungemein langsam dreht, es gar keinen Widerstand findet. Das gilt natürlich nur so lange, als der Cylinder sich ganz innerhalb der Flüssigkeit be- findet, berührt aber die Mantelfläche die Grenzfläche eines festen Körpers, welchen die Flüssigkeit benetzt, dann findet das Kräfte- paar einen sehr grossen Widerstand. Die Theilchen werden an der Wand festgehalten. Mit Hilfe dieser Überlegung kann man die folgenden Beobachtungen¹ sehr leicht verstehen: Eine hori- zontale Röhre, mit einer längeren frei endenden Wassersäule ver- sehen und beiderseits verschlossen, gefriert bei -7 bis -10° nicht, wenn ihr Durchmesser 0.3 bis 0.4 mm nicht übersteigt. Bei 0.1 bis 0.2 mm gefriert sie selbst dann nicht, wenn das eine Ende in gefrierende Flüssigkeit taucht. Ähnliches beobachtet man mit Glasplatten, deren mit Wasser gefüllter Zwischenraum durch Festschrauben hinlänglich verkleinert wird. Die Wirkung des äusseren, von der gefrierenden Flüssigkeit ausgehenden Kräftepaares kann hier proportional dem Querschnitt der Flüssig- keit, das Moment der widerstrebenden Wandkräfte dagegen als

¹ Mousson, Physik, Art. 561.

proportional der Wand angesehen werden. Wird der Querschnitt immer kleiner, dann ändern sich die Verhältnisse zu Gunsten der Wand und es kann von einem bestimmten Querschnitt an das äussere Kräftepaar keine Wirkung mehr hervorbringen.

In ganz ähnlicher Weise ist das schon oben näher gekennzeichnete Verhalten der in einer Flüssigkeit von gleicher Dichte schwebenden Kügelchen zu erklären. Wir haben hier vor Allem die Capillarkräfte ins Auge zu fassen. Werden bei der Unterkühlung die kleinsten Theilchen Elementarkrystalle, so haben sie noch immer dieselbe Anordnung wie früher oberhalb des Schmelzpunktes, also die Anordnung von Flüssigkeitstheilchen, und es werden die Theilchen, welche in jener Oberflächenschichte liegen, deren Dicke gleich ist dem Radius der Wirkungssphäre, durch die starken Capillarkräfte in ihrer ursprünglichen Anordnung festgehalten. Je kleiner das Kügelchen ist, desto grösser ist das Verhältniss dieser Oberflächenschichte zum Volumen, desto günstiger sind die Bedingungen der Unterkühlung.

§. 8. Die Erwärmung bei der Auslösung der Unterkühlung.

Wird eine Unterkühlung ausgelöst, dann steigt die Temperatur stets auf den Erstarrungspunkt. Wir wollen nun diese Thatsache erklären, indem wir

1. von der Erfahrungsthatsache ausgehen, dass die Temperatur während des normalen Erstarrungsprocesses constant bleibt, und

2. die Annahme machen, dass die Reibung oder die Thatsache, dass in einer Flüssigkeit relative Bewegungen verschiedener Flüssigkeitsschichten mit der Zeit verschwinden und dadurch eine der Bewegungsenergie äquivalente Wärme erzeugen, eine wesentliche Eigenschaft der Substanz ist, so lange sie nicht fest ist.

Die Temperatur der Flüssigkeit habe eben den Erstarrungspunkt erreicht, und nun denken wir uns in dieselbe einen Krystall von derselben Substanz gebracht. Indem dieser Krystall sämtliche Elementarkrystalle gleichrichtet, wird eine fernere Wärmeabfuhr keine Unterkühlung, sondern eine von der Oberfläche gegen das Innere fortschreitende Erstarrung herbeiführen, wobei

die Temperatur sich gleich bleibt. Die Temperatur bleibt constant, heisst soviel, als dass ein kleines eingeschlossenes Luftbläschen während des Erstarrungsprocesses sein Volumen nicht ändert. Wir betrachten ein Massenelement dM . Dasselbe hat zu Beginn die Energie $E_1 dM$ und zum Schluss die Energie $E_2 dM$, so dass

$$(E_1 - E_2) dM = \mathfrak{A} \lambda dM$$

ist. Wird zu Beginn dem Massenelement dM eine Wärmemenge dq entzogen, welche im Vergleich zu λdM unendlich klein ist, dann ändert sich E_1 um dE .

Gleichzeitig ändert sich auch das Potential der elastischen Kräfte für dieses Element, und zwar müssen wir nach dem Princip der Continuität schliessen, dass wenn dem Massenelement dM Wärme entzogen wird, wohl die Form der Function f dieselbe bleibt, die Grösse der Constanten aber geändert wird. Eine Änderung des Potentials der inneren Kräfte bedeutet aber eine Änderung der elastischen Kräfte und somit, wenn der äussere Druck derselbe bleibt, eine Störung des Gleichgewichtes, welche in dem Massenelemente dM zu einer anderen Anordnung der Theilchen führt. Die Arbeit dieser Umlagerung wird erhalten, wenn wir in dem Ausdruck $\int f d\omega$, welcher sich für dM auf $f d\omega$ reducirt, die neue Function f sowohl für die alte, als auch für die neue Anordnung bilden und den ersten Werth von dem zweiten abziehen.

Die Änderung des Potentials der elastischen Kräfte ist ferner stets verbunden mit dem Auftreten einer gleichwerthigen lebendigen Kraft. Da die Substanz noch nicht fest ist, so müssen wir nach unserer Annahme schliessen, dass die lebendige Kraft durch die Reibung an der Grenzfläche als solche verloren geht und sich in Wärme verwandelt.

Wir haben also, wenn die Energie des Massenelementes dM von $E_1 dM$ in $(E_1 + dE) dM$ übergeht, zu beachten *a*) die entzogene Wärme dq , deren Arbeitswerth $\mathfrak{A} dq$ ist, *b*) die an der Oberfläche zugeführte negative Reibungsarbeit, welche wir $-dS$ nennen wollen, und *c*) die Reibungswärme, deren Arbeitswerth $+dS$ ist, also zu setzen

$$dE \cdot dM = -\mathfrak{A} dq - dS + dS = -\mathfrak{A} dq. \quad \dots 1)$$

Bei diesem Prozesse bleibt die Temperatur ungeändert.

Dauert die Wärmeabfuhr fort, dann wird für die einzelnen Phasen des Processes ganz dasselbe gelten, so dass wenn einmal die entzogene Wärme $= \varepsilon \lambda dM$ wird, wo endlich und kleiner als 1 ist, die Gleichung bestehen wird

$$E - E_1 = -\mathfrak{A}(\varepsilon \lambda). \quad \dots 2)$$

Schliesslich geht ε in 1 und E gleichzeitig in E_2 über.

Nun betrachten wir die Unterkühlung. Wird der Masse M die Wärme $\varepsilon \lambda M$ gleichmässig entzogen, dann hat jedes Massenelement dM die durch die Gleichung 2) gegebene Energie E und die Temperatur den Werth t , so dass

$$E_1 - E = \mathfrak{A}C(\tau - t),$$

wo C die mittlere spezifische Wärme der unterkühlten Flüssigkeit bedeutet. Entsprechend der Wärmeabfuhr müssen sich in allen Elementarkrystallen die Constanten der Elasticität geändert haben, und zwar genau so, wie wenn bei der Erstarrungstemperatur τ die Energie von E_1 in E übergegangen wäre. Werden nun sämtliche Elementarkrystalle gleichgerichtet, dann ist die Arbeit der elastischen Kräfte, welche zwischen ihnen zur Geltung kommen, für jedes dM genau so gross wie früher die Arbeit der inneren Kräfte während des Überganges der Energie von E_1 in E . Es entspricht demnach auch dieser Arbeit eine ebenso grosse lebendige Kraft wie früher und in Folge der Reibung eine ebenso grosse Wärmeentwicklung. Und da früher diese Reibungswärme die Temperatur τ constant erhalten hat, so muss sie jetzt die Temperatur t auf die Temperatur τ zurückführen, denn die beiden Fälle unterscheiden sich ja bloss dadurch, dass im ersten Falle Wärmeabfuhr und Reibungswärme gleichzeitig, im zweiten nach einander auftreten. Der resultirende Effect muss derselbe sein.

§. 9. Die Grenze der Unterkühlung.

Wir wollen jetzt eine ebenso einfache als wichtige Consequenz ziehen. Wir denken uns die Masseneinheit der Flüssigkeit von dem Erstarrungspunkt τ bis zur Temperatur t unterkühlt. Die entzogene Wärmemenge beträgt alsdann $C(\tau - t)$. Wird nun die Erstarrung eingeleitet, dann erstarrt die Masse m ,

während die Masse $1-m$ flüssig bleibt und die Temperatur des Ganzen auf τ steigt. Um jetzt noch die ganze Flüssigkeit bei der Temperatur τ zum Erstarren zu bringen, ist eine Wärmeabfuhr von $(1-m)\lambda$ nöthig, und wollen wir dann Alles noch bis zur Temperatur t abkühlen, so haben wir weiters die Wärmemenge $c(\tau-t)$ zu entziehen, wo c die mittlere specifische Wärme der festen Substanz bedeutet.

Wir wollen die Wärmemenge, welche der Substanz im Ganzen zu entziehen ist, damit sie aus dem flüssigen Zustand bei der Temperatur t in den festen Zustand bei der Temperatur t übergeht, λ' nennen. Alsdann ist

$$\lambda' = (1-m)\lambda + c(\tau-t)$$

oder auch

$$\lambda' = -C(\tau-t) + \lambda + c(\tau-t),$$

also

$$1) \quad \lambda - \lambda' = (C-c)(\tau-t)$$

$$2) \quad (1-m)\lambda = -C(\tau-t) + \lambda$$

$$m = \frac{C}{\lambda}(\tau-t).$$

Aus der letzten Gleichung ersehen wir, dass die erstarrte Menge m bei der Auslösung der Unterkühlung der Unterkühlung proportional ist.

Ist die Unterkühlung so weit vorgeschritten, dass

$$\tau - t = \frac{\lambda}{C}$$

wird, dann wird bei Auslösung derselben die ganze Masse erstarren. Das ist zugleich die Grenze der Unterkühlung.

Dass wir es hier wirklich mit einer Grenze zu thun haben, ist leicht zu zeigen. Nach dem Vorhergehenden müssen bei dieser Unterkühlung sämmtliche Elementarkrystalle bereits ganz fest sein. Wollten wir es jetzt versuchen, die Unterkühlung durch Berührung mit einem gleichartigen Krystall auszulösen, so würde es nicht gelingen, denn es muss die Wechselwirkung zwischen den festen Elementarkrystallen ebenso gross sein wie zwischen den Elementarkrystallen und dem erwähnten Krystall. Die Erreichung dieses Grenzzustandes ist nur so denkbar, dass die

Symmetrieebenen der Elementarkrystalle alle möglichen Lagen haben und somit die Drehungsmomente, welche ein Elementarkrystall von allen seinen Nachbarn erhält, sich gegenseitig aufheben.

§. 10. Der amorphe und der weiche Zustand.

Wird die Substanz, nachdem sie den Grenzzustand der Unterkühlung erreicht hat, noch weiter abgekühlt, so erhalten wir daraus einen festen amorphen Körper. Derselbe ist im Grossen und Ganzen nach jeder Richtung hin isotrop, besitzt aber, wie das Verhalten von Gusseisen zeigt, noch immer die wesentliche Eigenschaft der unterkühlten Flüssigkeit, durch heftige Erschütterungen krystallinisch zu werden.

Ich habe schon früher erwähnt, dass ich unterschwefligsaures Natron, nachdem ich aus demselben eine gewisse Menge Krystallwasser ausgetrieben hatte, bis $-3 \cdot 0^\circ \text{C}$. unterkühlt habe, ohne dass es erstarrte. Nun bemerkte ich aber dabei, dass die Flüssigkeit bei so tiefen Temperaturen ungemein zähe wird, und ich war, als ich einen Glasstab einführte und denselben in der heftigsten Weise transversal hin- und her bewegte, nicht im Stande, die Unterkühlung auszulösen. Erst ein hineingeworfener Krystall brachte dies zuwege. Da die Cohäsion in dem Masse wächst, als die Temperatur abnimmt, so muss die Zähigkeit bei einer noch grösseren Unterkühlung noch mehr zunehmen, und nähern wir uns dem Grenzzustande, dann wird selbst ein hineingeworfener Krystall keine Änderung mehr hervorbringen. Das unterschwefligsaure Natron hat dann alle Eigenschaften eines weichen Körpers. Vom weichen Zustand sagt man, dass er zwischen dem festen und flüssigen Zustand sozusagen in der Mitte liegt. Auch die unterkühlten Flüssigkeiten verhalten sich so, da sie, wie wir gesehen haben, wesentliche Eigenschaften des festen und flüssigen Zustandes in sich vereinigen. Nichts liegt im Wege, in beiden dasselbe zu sehen und den weichen Zustand als den Zustand einer unterkühlten zähen Flüssigkeit zu betrachten. Hat diese Flüssigkeit bis zu ihrem (uns unbekanntem Schmelzpunkt) eine solche Zähigkeit, dass sie auf mechanischem Wege nicht zum Erstarren gebracht werden kann, dann gibt es überhaupt kein Mittel, die Erstarrung herbeizuführen,

d. h. den weichen Zustand aufzuheben, denn da auf der Erde Alles einmal flüssig war, so konnte es in Folge der erwähnten Eigenschaft nie zur Bildung eines Krystalles dieser Substanz kommen.

§. 11. Die Grenze der Unterkühlung bei einigen Substanzen.

Wir haben die Formel

$$\tau - t = \frac{\lambda}{C}$$

erhalten und wollen in der folgenden Tabelle die zusammengehörigen Werthe von einigen Substanzen zusammenstellen.

			C	$\tau - t$	t
Wasser	0	79·15	1·00	79·15°	—79·15°
Phosphor	44·2	5·034	0·2045	24·6	19·6
Schwefel . .	.115	9·368	0·234	40·0	75·0
Natriumphosphat .	36·4	66·8	0·758	88·1	—51·7

Es muss hier hervorgehoben werden, dass in der Formel C die mittlere specifische Wärme unterhalb τ bedeutet, während die angegebenen Zahlen die specifischen Wärmen oberhalb τ sind.

Man hat die Unterkühlung beim Wasser bis auf -20° C. gebracht, und man kann es gewiss noch weiter unterkühlen, wenn man die Bedingung einhält, dass das Wasser langsam und gleichmässig abgekühlt wird. Freilich ist das mit einer Kältemischung fast gar nicht zu erreichen. Bringt man ein Gefäss mit unterkühltem Wasser in eine Kältemischung von sehr tiefer Temperatur, so erstarrt es augenblicklich. Auch das unterschwefligsaure Natron verhält sich so. Der Grund liegt natürlich in den grossen Temperaturdifferenzen, welche in der Flüssigkeit entstehen. Die unmittelbar an der Gefässwand liegenden Elementarkrystalle werden, während noch der Zustand im Innern nahezu ungeändert ist, fest und führen die Erstarrung herbei.

Salze, welche Krystallwasser enthalten, wie z. B. unterschwefligsaures Natron, müssen sich bei der Unterkühlung anders verhalten als Wasser, Phosphor und Schwefel. Ich habe schon oben erwähnt, dass wenn man unterschwefligsaures Natron, welches beim Schmelzen kein Krystallwasser verloren hat, lang-

sam und gleichmässig unterkühlt, bei 8° oder 9° C. an der Gefässwand ein kleiner Stern entsteht, von dem aus die Flüssigkeit so erstarrt, dass von dem Stern Strahlen ähnlich magnetischen Curven ausgehen. Der Grund liegt offenbar in der Rolle, welche das Krystallwasser spielt. Das Verhältniss zwischen dem Krystallwasser und dem Salze ändert sich mit der Temperatur, und zwar im Innern des Gefässes anders als unmittelbar an der Glaswand, wo die Flüssigkeit unter dem Einfluss der Capillarkräfte festhaftet. Es muss sich demnach dort, wo die adhärende Schichte beginnt, beim Sinken der Temperatur ein solcher Unterschied herausstellen, dass die Unterkühlung sich nicht mehr halten kann.

Da das unterschwefligsaure Natron eine Substanz ist, mit der man die Erscheinung der Unterkühlung so einfach studiren kann, so habe ich es nicht für überflüssig gehalten, drei Constanten näher zu bestimmen, und zwar die specifischen Wärmen der festen und flüssigen Substanz und die Erstarrungswärme.

§. 12. Die calorischen Constanten des unterschwefligsauren Natrons.

Zur Bestimmung der specifischen Wärmen wählte ich die Erkaltungsmethode. Ich nahm dazu eine Proberöhre von 65 *mm* Länge und 18·7 *mm* Weite und brachte dieselbe in eine zweite Proberöhre, welche um 1 *cm* länger und 22·7 *mm* weit war. Die Zusammenstellung war dieselbe wie in Fig. 1, S. 3. Das Röhrenpaar sass in einem Deckel, welcher eine ungefähr 16 *cm* weite Glasschale, die ganz mit Wasser gefüllt war, bedeckte. Der Deckel trug ausserdem noch ein zweites Thermometer zur Bestimmung der Temperatur des Wassers.

Die engere Röhre wurde mit dem geschmolzenen unterschwefligsauren Natron so weit angefüllt, dass der Rand der Flüssigkeit bis zum unteren Rande des oberen Gummibandes reichte. Dann kam auf die Oberfläche noch eine 2—3 *mm* dicke Schichte Olivenöl. Das Gefäss des Thermometers befand sich in der Mitte der Röhrenaxe.

Hat das unterschwefligsaure Natron zu Beginn des Versuches z. B. die Temperatur 70° C., dann stellt sich nach einiger Zeit ein Zustand ein, bei dem sich die Temperatur der Ober-

fläche mit der Zeit nahezu in demselben Verhältniss ändert wie in der Axe. Sinkt also während der Zeit dz die Temperatur in der Axe um $d\theta$, dann sinkt auch die Temperatur der Oberfläche um $d\theta$, denn die Abkühlung erfolgt so langsam, dass man immer annehmen kann, dass die Temperaturabnahme $d\theta$ in allen Flüssigkeitsschichten dieselbe ist. Es beträgt demnach die Wärmeabgabe während der Zeit dz

$$(Mc + \Pi)d\theta,$$

wenn M die Masse des Salzes, c seine spezifische Wärme und Π den Wasserwerth der inneren Proberöhre + Thermometer + Ölschichte bedeutet. Da nun anderseits diese Wärmeabgabe proportional der Fläche S der inneren Proberöhre unterhalb des oberen Gummibandes nach Abzug der Fläche des unteren Gummibandes ist, ferner proportional der Temperaturdifferenz $\theta - \alpha$ des Salzes und des Wassers und proportional der Zeit dz , so ist

$$(Mc + \Pi)d\theta = -ES(\theta - \alpha)dz$$

oder

$$\log \text{nat} (\theta - \alpha) = -\frac{ESz}{Mc + \Pi} + \text{const}$$

oder wenn wir $\log \text{nat} (\theta - \alpha) = y$ setzen,

$$y = -\frac{ES}{Mc + \Pi} \cdot z + \text{const.}$$

E bedeutet hierin eine Constante.

Ich beobachtete nun θ und α , d. i. y für die Zeiten

$$z = 1, 2 \dots n \text{ Minuten.}$$

Nennen wir die entsprechenden Werthe von y

$$y_1, y_2 \dots y_n,$$

so müssten die Differenzen

$$y_2 - y_1 = y_3 - y_2 = y_4 - y_3 = \dots = y_n - y_{n-1}$$

einander gleich sein. Die gleichmässige Benützung aller Beobachtungen führt zu

$$\frac{ES}{Mc + \Pi} = -6 \frac{(n-1)(y_n - y_1) + (n-3)(y_{n-1} - y_2) + \dots}{n(n^2 - 1)}.$$

Zunächst wurde die Constante E bestimmt, und zwar in der Weise, dass die Röhre mit Wasser gefüllt wurde. Es ergab sich:

$$E = 0.0404, 0.0401, 0.0408, 0.0403, 0.0416, 0.0403, \\ 0.0413, 0.0412;$$

im Mittel

$$E = 0.04075 \pm 0.000135. \quad \dots I;$$

Hierauf kam in die innere Röhre flüssiges unterschwefligsaures Natron. Ich erhielt für die mittlere specifische Wärme C zwischen 25° und 60° C. die Zahlen

$$C = 0.622, 0.612, 0.613, 0.609, 0.626, 0.609, 0.611, 0.630;$$

im Mittel

$$C = 0.6165 \pm 0.0019. \quad \dots II)$$

Nun wurde die Flüssigkeit zum Erstarren gebracht. Es ergab sich zwischen den Temperaturgrenzen 20° und 38° C.

$$c = 0.409, 0.408, 0.403, 0.407, 0.413, 0.412, 0.410, 0.410;$$

im Mittel

$$c = 0.409 \pm 0.0007 \quad \dots III)$$

Nach der Person'schen Regel wäre demnach die Erstarrungswärme bei dem normalen Erstarrungspunkt 48.1° C. gleich

$$43.18 \text{ Cal.}$$

Ich unternahm es nun, die Erstarrungswärme direct zu bestimmen. Zu dem Ende wurde das geschmolzene Salz in einen leichten Glaskolben von 6 cm Durchmesser gebracht, und zwar in einer solchen Menge, dass die Flüssigkeit bis in den Hals reichte. Ein im Pfropfen sitzendes Thermometer zeigte die Temperatur an. Der Glaskolben kam dann in eine weite und hohe Glasschale, welche mit destillirtem Wasser gefüllt war und auf einer Korkplatte stand.¹ War das Salz unterkühlt, dann wurde es

¹ Person (Ann. de chim. et de physique, N. S. III, T. XXI, p. 295 und Pogg. Ann., 74, S. 409 ff.) ist der Ansicht, dass ein Calorimeter mit

bei der am Thermometer abgelesenen Temperatur T durch einen hineingeworfenen sehr kleinen Krystall zum Erstarren gebracht. Auf diese Weise erhielt ich für die Erstarrungswärme λ bei der Temperatur T die folgenden Werthe:

$T = 13 \cdot 0^\circ \text{ C.}$	$\lambda = 39 \cdot 39 \text{ Cal.}$
13 · 9	40 · 36
13 · 7	38 · 91
13 · 95	41 · 70.

λ ist diejenige Wärme, welche der Substanz entzogen werden muss, wenn sie aus dem flüssigen Zustand bei der Temperatur T in den festen Zustand bei derselben Temperatur übergeht. Wollen wir aus diesen Werthen jene Werthe ableiten, welche für die normale Erstarrungstemperatur $48 \cdot 1^\circ \text{ C.}$ gelten, dann haben wir zu setzen:

$$\begin{aligned} \lambda_{48 \cdot 1} &= \lambda_T + (C - c)(48 \cdot 1 - T) \\ &= \lambda_T + 0 \cdot 2075(48 \cdot 1 - T). \end{aligned}$$

Auf diese Weise ergibt sich

$$\begin{array}{r} \lambda_{48 \cdot 1} = 46 \cdot 67 \text{ Cal.} \\ \quad \quad \quad 47 \cdot 43 \\ \quad \quad \quad 46 \cdot 04 \\ \quad \quad \quad 48 \cdot 78 \\ \hline \text{Mittel: } 47 \cdot 23 \end{array}$$

Wie wir sehen, weicht der direct bestimmte Werth von λ von dem berechneten um $47 \cdot 23 - 43 \cdot 18 = 4 \cdot 05$ ab. Ich bin der Überzeugung, dass die Person'sche Gleichung im Allgemeinen

doppelter Hülle wohl den Wärmeverlust verringert, aber dafür die Messung unsicherer macht. Bei einem nackten Calorimeter hängt der Verlust fast ausschliesslich von dem Unterschied zwischen der Temperatur des Calorimeters und der Umgebung ab. Wendet man aber eine Hülle an, so kann diese, je nach dem Gang der verschiedenen Versuche, sich auf irgend einer intermediären Temperatur befinden und dadurch sehr ungleiche Verluste herbeiführen. Auch Regnault war der Ansicht, dass sobald die Versuche eine gewisse Dauer haben müssten, ein nacktes Calorimeter vorzuziehen ist.

wohl nicht genau, aber im Grossen und Ganzen immerhin mit grober Annäherung gilt.

Wenn wir jetzt für das unterschwefligsaure Natron die theoretische Grenze der Unterkühlung berechnen, so erhalten wir

$$\tau - t = \frac{47 \cdot 23}{0 \cdot 6165} = 76 \cdot 61, \quad t = 48 \cdot 1 - 76 \cdot 61 = -28 \cdot 51^\circ \text{ C.}$$

Es ist das, wie gesagt, die theoretische Grenze, denn in Wirklichkeit erstarrt das Salz, wie wir gesehen haben, schon bei 8 oder 9° C. von selbst.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1891

Band/Volume: [100_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Tumlirz Otto

Artikel/Article: [Über die Unterkühlung von Flüssigkeiten. 1197-1232](#)