

Über die Schmelztemperatur der Körner des Salols.

Von

P. Pawlow.

(Eingegangen am 11. 6. 10.)

1.

Zur Beurteilung der Grösse von Körnern, die bei gegebener Temperatur schmelzen können, habe ich bei meinen ersten Versuchen¹⁾ Messungen der maximalen (der Grösse nach) Tropfen unterkühlten Salols ausgeführt: nachdem das Plättchen mit Körnern im Thermostat durchwärmt war, wurde es bis zur Stubentemperatur abgekühlt, und das Schmelzen der Körner fixierte sich dank der Unterkühlung des Salols. Durch das Mikroskop war das typische Bild zu sehen: unter den nicht geschmolzenen Körnern waren Tropfen von verschiedener Grösse zerstreut.

Indem ich weitere Beobachtungen über die Schmelzung machte, begann ich eine immer kleinere Ausbeute an Tropfen zu bekommen; und endlich hörten die Tropfen bei thermischen Bedingungen, bei denen früher die Tropfenbildung sehr bedeutend war, ganz zu erscheinen auf, oder sie erschienen zuweilen auf einmal kapriziös in einer sehr geringen Anzahl.

Nachdem ich die Ursache dieser Erscheinung vielmal fruchtlos zu ergründen versuchte, kam ich zur Überzeugung, dass der Ursprung solch eines unverhofften Verhaltens der Körner in der Atmosphäre des Laboratoriums zu suchen sei, die nach zahlreichen Manipulationen bei der Zerstäubung des Stoffes sich mit Salol angesteckt erwies²⁾.

Wenn die Körner tatsächlich schmolzen, und die Flüssigkeit beim Abkühlen kristallisierte, so müssen unter den Körnern statt der Tropfen Kristalle zerstreut liegen. Ich musste deshalb bei der Untersuchung des aus dem Thermostat herausgenommenen Plättchens meine verdoppelte Aufmerksamkeit auf die Form der Körnchen wenden. Meine Voraussetzungen erwiesen sich als richtig. Das mit Splintern von unregelmässiger Form beladene Plättchen war immer, nach dem Erwärmen

¹⁾ Zeitschr. f. physik. Chemie **65**, 1 (1908).

²⁾ Siehe W. Ostwald, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 289 (1897).

bei passender Temperatur im Thermostat, mit einer bedeutenden Zahl von Kristallen bedeckt. Deswegen organisierte ich statt des Nachzählens der Maximaltropfen Beobachtungen über Maximalkristalle. Auf diese Weise entstand die Methode, mit deren Hilfe das Material des vorliegenden Aufsatzes bearbeitet wurde.

2.

Die Experimente wurden in folgender Weise eingerichtet.

Das Plättchen mit Körnern wurde in einem Thermostat unter Bedingungen, die in meinem ersten Aufsätze beschrieben sind, durchwärmt. Bei lange währendem Erwärmen, das bei manchen Experimenten bis 5 Stunden dauerte, blieben die Temperaturschwankungen des Thermostats innerhalb 0.2° . Das angewärmte Plättchen wurde aus dem Thermostat herausgeholt und durch das Mikroskop untersucht. Die Kristalle, die sich auf dem Plättchen nach dem Schmelzen gebildet hatten, wurden mittels Leitz Okularmikrometer (bei Hartnacks Objektiv Nr. 7) gemessen. Bei der Untersuchung des Plättchens durch das Mikroskop bestand unsere Aufgabe jedesmal in der Grössenbestimmung des Maximalkristalles, der sich als das Ergebnis der Schmelzung und der darauf folgenden Kristallisation bildete. Da die Salokristalle die rhombische oder sechskantige Form haben, so waren sie leicht von den Körnern mit unregelmässiger Form, die keine Schmelzung erlitten hatten, zu unterscheiden. Unter die Körner, mit denen das Plättchen geladen wurde, gerieten manchmal zufällig auch ganze Kristalle; die Flächen der letztern waren aber immer mit komplizierten Reliefformen bedeckt, so dass die alten Kristalle ohne Mühe von den neu gebildeten zu unterscheiden waren.

Um aus den Ergebnissen der Beobachtungen die Elemente der Wärmeleitung und Schmelzungsgeschwindigkeit auszuschliessen und für die gegebene Temperatur die maximale Grösse des Kristalles, der noch zu schmelzen fähig war, zu erhalten, stellte ich eine Reihe von Experimenten bei gegebener Temperatur auf, wobei die Zeitdauer der Erwärmung des Plättchens verschieden war und mit jedem Experimente immer mehr ausgedehnt wurde. Es erwies sich dabei, dass die Grösse des maximalen Kristalles mit der Zeitdauer der Erwärmung des Plättchens wächst, bei einer Erwärmungsdauer von 2 bis 3 Stunden eine gewisse Grenzgrösse erreicht und bei weiterdauerndem Erwärmen sich verkleinert oder bei einem Grenzmaximum stehen bleibt. Dieses Maximum halte ich für die Grenzgrösse des Kristalles, der bei den Versuchstemperaturen noch schmelzen kann.

Die Versuche wurden an käuflichem Salol, das keiner Umkristallisation unterzogen war, vorgenommen. Wie schon in meinem ersten Aufsätze hingewiesen wurde, hat das käufliche Salol eine tief und eine hochschmelzende Portion. Die tiefschmelzende Portion wurde innerhalb $34.8-37.8^{\circ}$ untersucht. In den folgenden Tabellen ist die Grösse des Kristalles durch die Grösse des von dem Kristalle eingenommenen Flächeninhaltes ausgedrückt, die leicht bestimmt werden konnte dank der rhombischen oder sechseckigen Form der Kristalle.

34.8°

Zeitdauer des Erwärmens	40 Min.	1 Std.	1 Std. 20 Min.	1 Std. 30 Min.	2 Std.	2 Std. 30 Min.	3 Std.	4 Std.	4 Std.
Die Grösse des maxim. Kristalles in $q\mu$	64	192	210	100	192	228	168	80	144

35.8°

Zeitdauer des Erwärmens	30 Min.	1 Std. 10 Min.	1 Std. 25 Min.	1 Std. 30 Min.	2 Std. 25 Min.	3 Std.	4 Std.	5 Std.
Die Grösse des maxim. Kristalles in $q\mu$	36	192	400	256	256	432	360	408

36.8°

Zeitdauer des Erwärmens	30 Min.	1 Std. 20 Min.	1 Std. 50 Min.	2 Std.	2 Std. 25 Min.	2 Std. 30 Min.	3 Std.	3 Std. 30 Min.	4 Std. 30 Min.
Die Grösse des maxim. Kristalles in $q\mu$	168	256	192	196	192	625	400	560	352

37.8°

Zeitdauer des Erwärmens	30 Min.	1 Std.	1 Std. 30 Min.	2 Std.	2 Std. 30 Min.	2 Std. 45 Min.	3 Std.	4 Std.	5 Std.
Die Grösse des maxim. Kristalles in $q\mu$	252	256	480	1216	1296	400	576	400	520

Aus den Tabellen ist zu ersehen, dass der maximale, bei 37.8° gebildete Kristall einen Flächeninhalt von $1296 q\mu$, der maximale, bei 34.8° gebildete, einen Flächeninhalt von $228 q\mu$ hatte. Die Höhe der Kristalle auszumessen war unmöglich. Man konnte aber zu dem Urteile kommen, dass der erste vielmal dicker war als der zweite, da jener dunkler, dieser ganz durchsichtig war.

3.

Aus den Versuchen mit der tiefschmelzenden Portion ergab es sich, dass es notwendig ist, das Plättchen ungefähr $2\frac{1}{2}$ Stunden zu wärmen,

um die maximale Grösse des Kristalles, der die Grenze der Schmelzbarkeit der Körner charakterisiert, zu erhalten. Deswegen unternahm ich Versuche mit lange dauerndem, isothermischem Erwärmen von Körnern der hochschmelzenden Portion, da diese Portion uns die wichtigsten Beweisstücke für theoretische Berechnungen liefert. Bei den Beobachtungen über die Schmelzung von Körnern der hochschmelzenden Portion nehme ich die Grösse des minimalen unveränderten (nicht geschmolzenen und nicht umkristallisierten) Körnchens als die Konstante an, welche die Grenze der Veränderlichkeit der Körner charakterisieren kann. Zur Bestimmung der wirklichen Grösse dieser Konstante war ebenso wie im vorigen Falle eine Reihe von Beobachtungen bei immer wachsenden Erwärmenperioden angestellt. Die Ergebnisse der Versuche sind in den folgenden Tabellen angeführt:

		39°					
Zeitdauer des Erwärmens		50 Min.	1 Std. 30 Min.	2 Std. 20 Min.	3 Std.	4 Std.	5 Std.
Die Grösse des minimalen unverändert gebliebenen Kornes in $q\mu$	}	128	144	200	200	200	200
		40°					
Zeitdauer des Erwärmens		8 Min.	1 Std. 15 Min.	2 Std. 30 Min.	3 Std. 10 Min.	4 Std. 10 Min.	5 Std. 10 Min.
Die Grösse des minimalen unverändert gebliebenen Kornes in $q\mu$	}	64	384	392	432	416	418
		41°					
Zeitdauer des Erwärmens		1 Std.	1 Std. 30 Min.	3 Std.	4 Std.	5 Std.	5 Std.
Die Grösse des minimalen unverändert gebliebenen Kornes in $q\mu$	}	1296	1360	1360	1440	1328	1360

Aus den Tabellen ist zu ersehen, dass bei 39° die Körner von 200 $q\mu$, bei 41° diejenigen von 1328 $q\mu$ unverändert bleiben. Ein Experiment mit zweimal umkristallisierten Salolkörnern aufgestellt, gab bei dreistündigem Erwärmen für 39° — 216 $q\mu$, für 40° — 400 $q\mu$.

Grobe Kristalle, z. B. von 1 mm, schmelzen bei 41.8° ziemlich schnell.

4.

Die für die hochschmelzende Portion erhaltenen Zahlen ermöglichen es, über den Einfluss, welchen die Grösse der spezifischen Oberfläche auf die Schmelzungstemperatur ausübt, zu urteilen. Die Höhe des

Kornes von $200\ \mu$, das bei 39° unverändert blieb, konnte nicht gemessen werden, aber nach seinen optischen Eigenschaften urteilend, war sie bedeutend kleiner als seine Länge und Breite, die gleich $14\ \mu$ waren. Es sei die Höhe des Kornes gleich $5\ \mu$. Mittels einfacher arithmetischer Berechnung kann man den Schluss ziehen, dass die Oberfläche der aus Kristallen von $1\ \text{cmm}$ bestehenden Masse 113 mal kleiner ist, als die Oberfläche eben solch einer Masse, bestehend aus prismatischen Kristallen von $1000\ \text{c-}\mu$ (200×5) ein jeder. Nimmt man an, dass die Höhe des Kornes nicht $5\ \mu$, sondern $10\ \mu$ war, so ist das Verhältnis der genannten Flächen gleich 80. Tatsächlich lag die Höhe des Kornes vermutlich zwischen $5\ \mu$ und $10\ \mu$. Deshalb kann man für die annähernde Durchschnittsberechnung annehmen, dass das obengenannte Oberflächenverhältnis sich durch die Zahl 100 ausdrückt.

Wenn also die spezifische Oberfläche der Masse durch Zerstückelung um das 100fache sich vergrößert, so sinkt ihre Schmelzungstemperatur auf $41.8 - 39^\circ$, d. h. um 2.8° .

Mit der Temperatur sinkt auch die Schmelzwärme des feinkörnigen Salols. Das Sinken der Schmelzwärme kann nach der von mir gegebene Formel¹⁾

$$\frac{T_1}{T_2} = \frac{Q_1}{Q_2}$$

berechnet werden, wo T_1 und T_2 die Schmelztemperatur, Q_1 und Q_2 die latente Schmelzwärme der grob- und feinkörnigen Masse sind.

Die Schmelzwärme des grobkörnigen Salols blieb mir unbekannt. Wenn man für sie die Kalorienzahl zwischen 15 und 80 gelten lässt, so ist das Sinken der Schmelzwärme gleich 0.9% , d. i., es liegt unterhalb der zulässigen Beobachtungsfehler und kann folglich auf experimentellem Wege nicht aufgedeckt werden.

¹⁾ Koll.-Zeitschr. 7, 39 (1910).

Odessa.