

# Ein Beitrag zur Frage der Überschreitungserscheinungen

Von

Gertrud Kornfeld

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der k. k. Deutschen Universität  
in Prag

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. Mai 1916)

## I.

Die Übersättigungs- und Unterkaltungserscheinungen (es soll in der folgenden Arbeit nur von diesem Teil der Überschreitungserscheinungen die Rede sein) haben ein besonderes Merkmal gemeinsam: auch unter ganz identischen Bedingungen sind keine identischen Resultate zu erzielen. Eine unterkühlte Schmelze (oder übersättigte Lösung) kann, wenn von vornherein kein Krystall vorhanden war, bei den verschiedensten Temperaturen fest werden, meist um so leichter, je größer die Unterkühlung ist. Es gibt nun zwei Erklärungsmöglichkeiten dafür: man kann annehmen, daß in diesen Fällen wirklich unter gleichen Bedingungen nicht notwendig das Gleiche geschieht oder daß es nicht gelungen ist, wirklich gleiche Bedingungen herzustellen.

Die erstgenannte Auffassung ergab sich aus der kinetischen Molekulartheorie. Folgte doch daraus, daß identische Bedingungen (gleicher Druck, gleiche Temperatur usw.) nur identische Mittelwerte waren, die nur so lange identisch genannt werden konnten, als sie für eine sehr große Anzahl Moleküle in Betracht kamen, daß aber dadurch das Verhalten einzelner

Moleküle oder Molekülgruppen durchaus nicht eindeutig bestimmt war. Nahm man ferner an, daß die Krystallbildung von der Art des Zusammentreffens einzelner Moleküle oder Molekülgruppen abhing, so war damit ihre Regellosigkeit als Abhängigkeit vom Zufall erklärt. So hat Pfaundler<sup>1</sup> in einer Abhandlung »Lutte pour l'existence entre les molécules«<sup>2</sup> das Verhalten übersättigter Lösungen und unterkühlter Schmelzen erklärt: »Si l'on refroidit une solution saturée, la température moyenne des molécules diminue. Elle tombera donc, pour quelques-unes d'entre elles, plus bas que la limite au-dessous de laquelle est possible un arrangement cristallisé des molécules; comme il faut cependant un certain concours favorable des molécules, il se pourra qu'un temps assez considérable s'écoule avant que ledit concours s'effectue. Ce temps sera d'autant plus long au centre qu'il s'y trouvera moins de molécules ayant dépassé cette limite de basse température, c'est à dire que la solution sera moins refroidie ou sursaturée« und an einer anderen Stelle: »Si ces vues sont exactes, il est évident qu'on ne peut rien dire de précis sur la température où les solutions sursaturées commencent à cristalliser spontanément.« Auch de Coppet, dessen »Théorie de la Sursaturation«<sup>3</sup> zeitlich zwischen die beiden Arbeiten Pfaundler's fällt, hat die Frage in ähnlicher Weise behandelt.

Gegen diese Anschauungen ist nun später die zweite Erklärungsweise geltend gemacht worden. W. Ostwald hat in seinem Lehrbuche<sup>4</sup> eine ausführliche Darstellung der Untersuchungen im Gebiete der Übersättigungs- und Unterkaltungserscheinungen gegeben, die ihn zu dem Schlusse von dem Vorhandensein einer metastabilen Grenze geführt haben, einer Grenze also zwischen einem metastabilen Gebiet, wo eine Ausscheidung der festen Phase nur durch Keimwirkung zu erzielen ist, und einem labilen Gebiet, wo diese Ausscheidung

<sup>1</sup> Ann. Chim. et Phys., VIII, 137—142 (1876).

<sup>2</sup> Im Anschluß an die Schrift: »Der ‚Kampf ums Dasein‘ unter den Molekülen« erschienen [Pogg. Ann., Jubelband, 182—198 (1874)].

<sup>3</sup> Ann. Chim. et Phys., VI, 275—288 (1875).

<sup>4</sup> Lehrb. d. allg. Chem., II, 2, 2. Aufl., 705—784.

spontan eintritt. Als Keim bezeichnet er einen Krystall der auszuscheidenden oder einer isomorphen Substanz; dieser Keim bewirkt in seiner übersättigten Lösung oder unterkühlten Schmelze sofortige Krystallisation und es ist Ostwald gelungen, die untere Grenze für die Größe verschiedener Keime experimentell zu ermitteln.<sup>1</sup> Die metastabile Grenze ist durch Druck, Temperatur und bei Lösungen auch noch durch die Konzentration und damit auch durch die Art der Oberfläche bestimmt. Eine Ausscheidung ohne Keimwirkung im metastabilen Gebiet wird dann nur dadurch hervorgerufen, daß an irgendeiner Stelle der Schmelze oder Lösung die Grenze überschritten wird, etwa durch Erschütterung Druck oder Temperatur (wenn auch nur momentan) Größen des labilen Gebiets werden oder eine Verunreinigung an einer Stelle eine Oberflächen- und Konzentrationsänderung hervorruft, die ebenfalls in das labile Gebiet führt.

Auf dieser Anschauung fußen auch die Arbeiten von Jaffé<sup>2</sup> und Füchtbauer.<sup>3</sup> Doch ist es in keinem Fall gelungen, die Lage der metastabilen Grenze wirklich festzustellen.

Jaffé hat mit Erfolg versucht, übersättigte Lösungen durch vielfache Filtration dauerhafter zu machen, d. h. die Zeitspanne zu verlängern, nach der sie bei konstanter Temperatur krystallisierten. Diese abfiltrierbaren Ursachen des Krystallisierens bezeichnet Jaffé als Keime und nimmt an, daß es winzige, in der Lösung noch erhaltene Kryställchen seien, die, durch ihre Kleinheit verhindert, direkt auslösend zu wirken, erst langsam wachsen müssen, um dann ihre Infektionswirkung zu äußern, also oft erst nach vielen Tagen. Dadurch, also durch die Langsamkeit seiner Wirkung, erscheint der Keim aber bei Jaffé eines integrierenden Bestandteils seines Begriffsinhalts beraubt.

Füchtbauer nimmt statt dieser Keime unlösliche Verunreinigungen an, deren Wirkung er dadurch erklärt, daß die metastabile Grenze auch bei unterkühlten Schmelzen durch die Art der Oberfläche bedingt sei. Bei seinen Versuchen mit

<sup>1</sup> Z. physik. Ch., 22, 289—330 (1897).

<sup>2</sup> Z. physik. Ch., 43, 565—594 (1903).

<sup>3</sup> Z. physik. Ch., 48, 549—568 (1904).

Dinitrobenzol und Naphtalin, die in zugeschmolzenen Röhren erhitzt und dann langsam abgekühlt wurden, findet er für ein und dasselbe Röhrchen bei verschiedenen Schmelzungen fast den gleichen Erstarrungspunkt, für verschiedene Röhrchen aber einen ganz verschiedenen. Er nimmt danach an, daß das Erstarren immer von »lokalisierten Ursachen, nämlich von Teilchen irgend welcher Art« herrührt. Damit steht allerdings seine Beobachtung im Widerspruch, daß auch durch Destillation unter Ausschluß von Luftzutritt der Erstarrungspunkt nicht herabgesetzt werden konnte.

Es muß übrigens bemerkt werden, daß Ostwald die Möglichkeit nicht ausschloß, daß das metastabile Gebiet vom labilen nicht prinzipiell, sondern nur graduell verschieden sei, doch schien ihm diese Annahme nicht wahrscheinlich und die Gründe dafür wenig stichhaltig. Andererseits ist auch vom Standpunkt der kinetischen Betrachtungsweise keineswegs von vornherein die Möglichkeit zu leugnen, daß eine solche metastabile Grenze tatsächlich vorhanden ist. Von de Coppet<sup>1</sup> rührt eine kinetische Erklärungsweise her, die den Fall vorsieht, daß die Wahrscheinlichkeitskurve einen plötzlichen steilen Verlauf nimmt, daß also der Wahrscheinlichkeitswert der spontanen Bildung von einer beträchtlichen Größe auf eine Größe herabsinkt, die nahe an Null liegt, während die beiden bezüglichen Temperaturen nur wenig voneinander verschieden sind. Doch ist, wie auch de Coppet betont hat, vorläufig noch bei keiner untersuchten Substanz die Nötigung eingetreten, einen solchen steilen Verlauf anzunehmen. Othmer<sup>2</sup> hat bei verschiedenen Substanzen die Abhängigkeit der Kernzahl von der Temperatur untersucht, ohne eine Unstetigkeit zu finden. Es ist auch sehr oft geglückt, in Gebieten, die als metastabil angesehen worden waren, spontane Krystallisation zu erzielen, wofür die von de Coppet mit Salol vorgenommenen Versuche ein Beispiel sind.

Nun sind aber zwei Ursachen hauptsächlich bei der spontanen Krystallisation wirksam: Erschütterung und Ver-

<sup>1</sup> Ann. Chim. et Phys., X. 457—527 (1907).

<sup>2</sup> Z. f. anorg. Ch., 91, 209—247 (1915).

unreinigungen. Von S. W. Young sind zwei Arbeiten<sup>1</sup> erschienen, in denen der Erstarrungspunkt unterkühlten Wassers als Funktion der Stoßenergie festgestellt wird, und zwar ist bei geringer Unterkühlung eine ganz gewaltige Stoßenergie nötig. Trotzdem findet Young hie und da eine solche Krystallisation auch bei vollkommener Ruhe, was er selbst als Beweis dafür ansieht, daß die Erschütterung nicht allein maßgebend ist.<sup>2</sup> Für die Wirkung der Erschütterung gibt es zweifellos mehrere Erklärungsweisen, doch ist die bereits zitierte von Ostwald, ebenso wie eine ähnliche von Berkeley,<sup>3</sup> nicht widerlegbar, so daß also eine im »metastabilen« Gebiet durch Erschütterung hervorgerufene Krystallisation nicht als Beweis dafür gelten kann, daß dieses Gebiet nur ein labiles von relativ größerer Beständigkeit ist.

Die zweite Ursache ist die Verunreinigung durch kleine feste Partikel. Von Tammann<sup>4</sup> und Schaum<sup>5</sup> ist sie als Ursache festgestellt worden; letzterer meint eine Analogie zur Auslösung von Tropfen durch Staubteilchen bei übersättigten Dämpfen gefunden zu haben. Dagegen stellt Tammann die mit dem Mikroskop beobachtete Tatsache fest, »daß die Kerne durchaus nicht die Pulverkörnchen während ihrer Bildung bevorzugen, sondern die Kernbildung hauptsächlich zwischen denselben vor sich ging«. Dies deutet darauf hin, daß der Einfluß der Verunreinigungen nur ein mittelbarer ist und nur die Bedingungen für die Bewegungen der Moleküle ändert.

Eine eingehende Untersuchung des Einflusses unlöslicher Teilchen ist auch noch von S. W. Young<sup>6</sup> angestellt worden, der findet, daß dieser Einfluß um so größer ist, je größer und zahlreicher die Teilchen sind, daß er aber durch einen Zusatz,

---

<sup>1</sup> Journ. Am. Chem. Soc., 33, 148—162 (1911), und mit van Sticklen zusammen: 35, 1067—1078 (1913).

<sup>2</sup> »Oftentimes with some substances, what seem to be wholly fortuitous cases of crystallisation, occur in liquids at rest, under such conditions that a very large mechanical shock would be required to accomplish the same result«.

<sup>3</sup> Earl of Berkeley, Phil. Mag. (6), 24, 254—268 (1912).

<sup>4</sup> Z. physik. Ch., 25, 441—479 (1898).

<sup>5</sup> Z. physik. Ch., 25, 722—728 (1898).

<sup>6</sup> S. W. Young und R. I. Cross, Journ. Am. Chem. Soc., 33, 1375 bis 1388 (1911).

der die Viskosität des unterkühlten Wassers vergrößert, herabgemindert wird. Young wirft dann noch die Frage auf, ob auch ohne einen solchen Anreiz, wie ihn unlösliche Teilchen anscheinend bieten, spontane Krystallisation erfolgen kann, und beantwortet sie bejahend. Die oft gefundene Tatsache aber, daß verschiedene Proben der gleichen unterkühlten Flüssigkeit unter identischen Bedingungen sich ganz verschieden verhalten, deutet er ebenfalls durch den Einfluß von Verunreinigungen bei den erstgenannten.

Zweck der vorliegenden Arbeit war nun, diese Deutung zu untersuchen und zu prüfen, ob tatsächlich, wie aus Führtbauer's Untersuchungen hervorgeht, eine jede Probe sich verschieden von den anderen verhält und diese Individualität dauernd beibehält oder aber, ob dieses verschiedene Verhalten lediglich durch den Zufall hervorgerufen wird und keinerlei Bevorzugung stattfindet. Am wahrscheinlichsten war von vornherein die dritte Möglichkeit, daß beide Einflüsse, Zufall und Bevorzugung, einander überlagern, wobei es dann Aufgabe war, festzustellen, welcher Einfluß überragt.

## II.

Als geeignetes Versuchsobjekt wurde, seiner großen Unterkühlungsfähigkeit wegen, das Salol gewählt. Dieses wurde, um dem Zufall genügend Spielraum zu geben, in eine große Anzahl von bezeichneten Röhrchen gefüllt, die zugeschmolzen und dann täglich beobachtet wurden. War der Inhalt eines Röhrchens erstarrt, so wurde er geschmolzen, die Nummer des Röhrchens notiert und letzteres dann wieder zu neuerlicher Beobachtung zu den anderen gegeben. Auf diese Weise konnte nach einem längeren Zeitraum festgestellt werden, wieviele Röhrchen bei einer großen Anzahl Krystallisationen gar nicht, wieviele einmal, wieviele zweimal usw. auskrystallisiert waren und inwieweit diese Verteilung einer wahrscheinlichen Verteilung durch den Zufall entsprach.<sup>1</sup> Ent-

---

<sup>1</sup> Eine Anwendung der statistischen Untersuchungsweise auf dieses Gebiet ist schon in der oben erwähnten Arbeit von Othmer enthalten, der untersuchte, inwieweit die Schwankungen der Kernzahl bei gleicher Temperatur den Gesetzen der Wahrscheinlichkeit entsprachen.

sprach sie dieser einigermaßen, so konnte wohl angenommen werden, daß die Krystallisation nicht durch besondere Verunreinigungen hervorgerufen wurde, sondern im Sinne der Theorien Pfaundler's und de Coppet's spontan erfolgte. Allerdings gab es noch eine zweite, mir aber nicht plausibel erscheinende Möglichkeit: daß die gleichmäßige Verteilung der Krystallisationen über alle Röhrrchen von der gleichmäßigen Verteilung unlöslicher Verunreinigungen über alle Röhrrchen herrührte, wobei dann der verschiedene Zeitpunkt der Krystallisationen rätselhaft war; man müßte zu seiner Erklärung entweder wiederum eine kinetische Theorie heranziehen<sup>1</sup> oder auf die bereits erwähnten Keime von unbegrenzter Wirkungs-dauer, die Jaffé vermutet hat, zurückgreifen.

### Versuchsordnung.

Die ursprünglich geplante Anzahl der Röhrrchen war 1000. Es wurden 1000 Glasröhrrchen, die an einem Ende zugeschmolzen waren und deren innere Weite etwa 0·3 *cm* betrug, zunächst mit schwefelsaurer Bichromatlösung gereinigt, dann bis zum Verschwinden der sauern Reaktion mit Wasser gespült, schließlich in destilliertem Wasser ausgekocht und im Exsikator (mit der Öffnung nach unten) getrocknet. Die Röhrrchen waren mit den Buchstaben *A, B, C, D, E, F, H, J, K, L* bezeichnet, und zwar umfaßte jeder Buchstabe die Zahlen 1 bis 100. Das Salol (Schmelzpunkt 41°) wurde im Wasserbad geschmolzen, und zwar nicht über 56°, filtriert und annähernd gleiche Mengen mit einer Kapillarpipette eingefüllt. Die Röhrrchen wurden gleich zugeschmolzen, wobei die Schmelzstelle in solchem Abstand vom Inhalt des Röhrrchens gewählt wurde, daß dieser nicht merklich erwärmt wurde. Noch muß ein Versehen erwähnt werden, das bewirkte, daß nicht 1000, sondern zweimal 500 Röhrrchen von verschiedenem Verhalten zur Beobachtung kamen: Vor dem Einfüllen der Röhrrchen *F* bis *L* stieg nämlich die Temperatur des Wasserbades auf etwa 70°, was zur Folge hatte, daß die Unterkühlungsfähigkeit bei den

<sup>1</sup> Young, Journ. Am. Chem. Soc., 33, 1375—1388 (1911).

erwähnten Röhrrchen vergrößert wurde<sup>1</sup> und sie daher gesondert beobachtet werden mußten.

Nach dem Schmelzen wurden die Röhrrchen eine halbe Stunde im Wasserbad (zwischen 49 und 51°) erwärmt und dann zur Beobachtung bei Zimmertemperatur hingelegt. Da die Schwankungen der Temperatur aber zu groß waren, um ein einheitliches Bild zu geben, wurden die Röhrrchen in Drahtgestellen in einen elektrisch einregulierten Glasthermostaten von 25° gehängt. Einmal täglich, und zwar stets ungefähr zur selben Stunde, wurden die erstarrten Röhrrchen herausgenommen, notiert, eine halbe Stunde im Wasserbad zwischen 49 und 51° geschmolzen und wieder in den Thermostaten gehängt. Röhrrchen, die etwa inzwischen erstarrt waren, wurden notiert und erst am nächsten Tag geschmolzen. Die Beobachtung dauerte 32 Tage.

Die Schicksale jedes Röhrrchens, dessen Inhalt auskristallisierte, sind in den folgenden Tabellen (1 bis 4, 8 bis 10) verzeichnet, und zwar bedeuten die einzelnen Tagesangaben die Tage des Erstarrens vom Beginn der Beobachtung gerechnet. (1) hinter dem Datum bedeutet, daß das Röhrrchen am selben Tage notiert und geschmolzen wurde, (2) bedeutet, daß das Röhrrchen an diesem Tage bloß notiert, aber erst am nächsten geschmolzen wurde. Nach dem Schmelzen verhielten sich die Röhrrchen zweifellos anders als die isotherm aufbewahrten. War daher ein Röhrrchen am Tage nach dem Schmelzen wieder erstarrt, so wurde dieses Auskristallisieren nicht gezählt, sondern mit dem vom vorigen Tage zusammengezogen, was in den Tabellen durch die Klammer um die beiden Daten ausgedrückt wurde.

### Die Ergebnisse und ihre Erörterungen.

Es sei zunächst die Serie *A* bis *E* betrachtet. Von den ursprünglichen 500 Stück waren 16 im Laufe der Untersuchung

---

<sup>1</sup> De Coppet hat ebenfalls beim Salol diese Beobachtung gemacht, die auch bei anderen Substanzen gemacht wurde; beim Salol, das in der Hitze nicht beständig ist, erscheint die Erklärung sehr naheliegend, daß die Zersetzungsprodukte nicht nur den Schmelzpunkt herabsetzen, sondern auch die Unterkühlungsfähigkeit steigern, was ja erwiesenermaßen viele lösliche Zusätze tun.

zerbrochen, so daß nur **484** zur Beobachtung blieben. Davon waren bei  $25^{\circ}$  in 32 Tagen **244** gar nicht, **127** einmal, **69** zweimal, **24** dreimal und **20** mehr als dreimal auskrystallisiert. Schaltet man nun diese letztere Gruppe von vornherein als »bevorzugt« aus, nimmt also bei diesen Röhrcn die Wirkung von unlöslichen Partikeln an, so bleiben noch **464** Stück, bei denen **337** Krystallisationen in der oben angeführten Weise verteilt waren.

Tabelle 1.

## Gruppe A bis E.

Röhrcn, die einmal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation
A 5	29. (1)	A 76	10. (1)	B 76	10. (1)
A 6	28. (1)	A 79	17. (1)	B 77	22. (1)
A 8	22. (1)	A 81	12. (1)	B 80	15. (1)
A 13	12. (2)	A 93	4. (1)	B 91	3. (1)
A 17	17. (1)	A 94	5. (1)	B 94	9. (2)
A 23	7. (2)	B 1	3. (1)	B 99	16. (1)
A 24	26. (1)	B 5	21. (1)	C 18	31. (1)
A 29	26. (1)	B 12	3. (1)	C 20	31. (1)
A 32	25. (1)	B 17	[29. (1), 30. (1)]	C 22	1. (1)
A 37	8. (1)	B 18	1. (1)	C 24	22. (1)
A 38	11. (2)	B 19	10. (2)	C 25	1. (1)
A 44	26. (1)	B 20	8. (1)	C 32	5. (1)
A 45	32. (1)	B 21	10. (1)	C 34	7. (2)
A 46	21. (1)	B 23	19. (1)	C 37	23. (1)
A 48	7. (1)	B 28	24. (1)	C 38	8. (1)
A 55	4. (1)	B 30	5. (1)	C 45	13. (1)
A 56	5. (1)	B 34	7. (1)	C 47	5. (1)
A 58	3. (1)	B 37	29. (1)	C 50	3. (1)
A 59	22. (1)	B 40	18. (1)	C 53	8. (1)
A 67	21. (1)	B 42	6. (1)	C 54	14. (1)
A 70	20. (1)	B 45	13. (1)	C 55	16. (1)
A 71	15. (1)	B 51	6. (2)	C 56	30. (2)
A 73	27. (1)	B 55	4. (1)	C 61	15. (1)
A 74	7. (1)	B 59	2. (1)	C 71	4. (1)
A 75	5. (1)	B 71	17. (1)	C 73	19. (1)

Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation
<i>C</i> 75	17. (1)	<i>D</i> 34	10. (1)	<i>E</i> 49	10. (1)
<i>C</i> 76	1. (1)	<i>D</i> 50	17. (1)	<i>E</i> 50	1. (1)
<i>C</i> 81	15. (1)	<i>D</i> 55	29. (1)	<i>E</i> 53	28. (1)
<i>C</i> 86	15. (1)	<i>D</i> 81	12. (1)	<i>E</i> 59	23. (1)
<i>C</i> 88	3. (1)	<i>D</i> 84	8. (1)	<i>E</i> 63	28. (1)
<i>C</i> 89	23. (2)	<i>D</i> 88	2. (1)	<i>E</i> 66	16. (1)
<i>C</i> 94	7. (2)	<i>D</i> 97	28. (1)	<i>E</i> 70	17. (1)
<i>C</i> 95	30. (1)	<i>E</i> 1	5. (1)	<i>E</i> 73	2. (1)
<i>C</i> 99	23. (1)	<i>E</i> 2	13. (1)	<i>E</i> 76	24. (1)
<i>D</i> 5	4. (1)	<i>E</i> 3	6. (1)	<i>E</i> 77	30. (1)
<i>D</i> 8	4. (1)	<i>E</i> 9	14. (2)	<i>E</i> 79	12. (1)
<i>D</i> 10	32. (1)	<i>E</i> 18	22. (2)	<i>E</i> 83	24. (1)
<i>D</i> 16	1. (1)	<i>E</i> 24	8. (1)	<i>E</i> 85	1. (1)
<i>D</i> 23	9. (1)	<i>E</i> 31	20. (1)	<i>E</i> 92	18. (1)
<i>D</i> 29	20. (1)	<i>E</i> 35	7. (1)	<i>E</i> 94	2. (1)
<i>D</i> 30	19. (1)	<i>E</i> 37	9. (1)	<i>E</i> 99	15. (1)
<i>D</i> 31	22. (2)	<i>E</i> 42	19. (1)		
<i>D</i> 33	14. (1)	<i>E</i> 44	23. (1)		

Tabelle 2.

Gruppe *A* bis *E*.

Röhrchen, die zweimal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der		Nr.	Tag der	
	1. Krystallis.	2. Krystallis.		1. Krystallis.	2. Krystallis.
<i>A</i> 3	12. (1)	30. (2)	<i>A</i> 47	12. (1)	21. (1)
<i>A</i> 9	1. (1)	26. (1)	<i>A</i> 49	1. (2)	21. (1)
<i>A</i> 12	2. (2)	7. (1)	<i>A</i> 50	2. (1)	9. (1)
<i>A</i> 15	2. (1)	12. (1)	<i>A</i> 53	8. (1)	31. (1)
<i>A</i> 25	12. (1)	20. (1)	<i>A</i> 57	12. (1)	29. (1)
<i>A</i> 26	7. (2)	13. (1)	<i>A</i> 61	6. (1)	21. (2)
<i>A</i> 27	2. (1)	12. (1)	<i>A</i> 72	5. (1)	31. (1)
<i>A</i> 30	6. (1)	32. (1)	<i>A</i> 83	12. (2)	25. (1)
<i>A</i> 34	18. (1)	27. (1)	<i>A</i> 95	7. (2)	16. (1)
<i>A</i> 36	11. (1)	21. (1)	<i>A</i> 98	5. (1)	9. (1)
<i>A</i> 39	9. (1)	31. (1)	<i>A</i> 99	12. (1)	28. (2)
<i>A</i> 43	12. (2)	20. (2)	<i>A</i> 100	3. (1)	8. (1)

Nr.	Tag der		Nr.	Tag der	
	1. Krystallis.	2. Krystallis.		1. Krystallis.	2. Krystallis.
<i>B</i> 3	4. (1)	19. (1)	<i>C</i> 19	14. (1)	[30.(1),31.(1)]
<i>B</i> 7	11. (1)	16. (1)	<i>C</i> 40	2. (1)	29. (1)
<i>B</i> 10	[11.(1),12.(1)]	17. (1)	<i>C</i> 43	13. (1)	24. (1)
<i>B</i> 14	2. (1)	[3.(2), 5.(1)]	<i>C</i> 72	14. (2)	24. (1)
<i>B</i> 32	5. (1)	[24.(2),26.(2)]	<i>C</i> 79	1. (1)	13. (1)
<i>B</i> 33	11. (1)	20. (1)	<i>C</i> 92	4. (1)	25. (1)
<i>B</i> 41	18. (2)	32. (1)	<i>C</i> 93	7. (1)	21. (1)
<i>B</i> 50	6. (1)	20. (1)	<i>D</i> 2	1. (1)	24. (1)
<i>B</i> 54	3. (1)	25. (1)	<i>D</i> 7	5. (1)	10. (1)
<i>B</i> 57	5. (1)	30. (1)	<i>D</i> 18	12. (1)	15. (1)
<i>B</i> 58	[17.(1),18.(1)]	24. (1)	<i>D</i> 42	8. (1)	10. (1)
<i>B</i> 64	5. (1)	9. (1)	<i>D</i> 52	1. (1)	17. (1)
<i>B</i> 66	5. (1)	9. (1)	<i>D</i> 63	8. (1)	13. (1)
<i>B</i> 72	2. (1)	28. (1)	<i>D</i> 66	14. (1)	24. (1)
<i>B</i> 74	15. (2)	26. (1)	<i>E</i> 8	5. (1)	25. (1)
<i>B</i> 82	1. (1)	17. (1)	<i>E</i> 32	15. (1)	20. (1)
<i>B</i> 86	10. (1)	32. (1)	<i>E</i> 38	16. (1)	20. (1)
<i>B</i> 87	5. (1)	12. (1)	<i>E</i> 47	11. (1)	32. (1)
<i>B</i> 89	5. (1)	9. (1)	<i>E</i> 51	16. (1)	22. (1)
<i>C</i> 2	1. (1)	15. (1)	<i>E</i> 74	6. (2)	25. (1)
<i>C</i> 3	15. (1)	24. (1)	<i>E</i> 84	6. (1)	13. (1)
<i>C</i> 6	5. (1)	19. (1)	<i>E</i> 91	15. (1)	26. (1)
<i>C</i> 9	12. (1)	[29.(1),30.(1)]			

Tabelle 3.

Gruppe *A* bis *E*.

Röhrchen, die dreimal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der		
	1. Krystallisation	2. Krystallisation	3. Krystallisation
<i>A</i> 11	16. (1)	20. (1)	22. (1)
<i>A</i> 16	5. (1)	25. (1)	31. (1)
<i>A</i> 20	8. (1)	16. (1)	22. (1)

Nr.	Tag der		
	1. Krystallisation	2. Krystallisation	3. Krystallisation
A 33	7. (1)	15. (1)	27. (1)
A 42	4. (2)	10. (1)	26. (1)
A 60	10. (1)	13. (1)	21. (2)
A 63	1. (1)	3. (1)	5. (1)
A 89	2. (1)	16. (1)	30. (1)
B 8	6. (2)	18. (1)	30. (1)
B 15	6. (2)	15. (1)	32. (1)
B 35	1. (1)	14. (1)	27. (1)
C 12	1. (1)	14. (1)	21. (1)
C 51	10. (1)	25. (1)	30. (1)
C 57	7. (1)	9. (1)	24. (1)
C 66	1. (1)	4. (1)	[8. (1), 9. (1)]
C 70	5. (2)	13. (1)	30. (1)
D 4	1. (1)	14. (2)	20. (1)
D 79	[1. (1), 2. (1)]	24. (1)	28. (1)
D 85	4. (1)	8. (1)	17. (1)
E 10	6. (1)	16. (1)	27. (1)
E 36	4. (1)	14. (1)	24. (1)
E 40	8. (1)	11. (1)	26. (1)
E 61	9. (1)	19. (1)	[23. (1), 24. (1), 25. (1)]
E 98	4. (1)	13. (1)	22. (1)

Tabelle 4.

Gruppe A bis E.

Röhrchen, die mehr als dreimal während der Beobachtungszeit  
krystallisierten.

Nr.	Tag der 1. Krystallisation	Tag der 2. Krystallisation
A 2	1. (1)	12. (1)
A 4	2. (1)	8. (1)
A 10	1. (1)	10. (1)
A 52	3. (1)	12. (1)

Nr.	Tag der 1. Krystallisation	Tag der 2. Krystallisation
A 65	6. (1)	8. (1)
A 92	[3. (1), 4. (1), 5. (1)]	[9. (1), 10. (1), 11. (1), 12. (1)]
A 96	1. (1)	4. (1)
B 4	3. (1)	14. (2)
B 13	5. (1)	10. (1)
B 84	5. (1)	16. (1)
B 85	[1. (1), 2. (1)]	9. (1)
C 30	2. (1)	5. (1)
C 67	3. (1)	11. (1)
D 12	6. (1)	9. (1)
D 36	6. (1)	11. (1)
E 5	6. (1)	14. (1)
E 7	6. (1)	10. (1)
E 68	9. (1)	15. (1)
E 69	3. (1)	8. (1)
E 82	2. (1)	4. (1)

Nr.	Tag der 3. Krystallisation	Tag der 4. Krystallisation
A 2	19. (1)	[20. (1), (2)]
A 4	19. (1)	30. (1)
A 10	16. (1)	21. (1)
A 52	15. (1)	18. (1)
A 65	[11. (1), 12. (1), 13. (1)]	29. (1)
A 92	[14. (1), 15. (1), 16. (1), 17. (1), 18. (1)]	19. (2)
A 96	8. (1)	21. (1)
B 4	19. (1)	21. (1)
B 13	24. (1)	32. (1)
B 84	18. (1)	22. (1)
B 85	14. (1)	21. (1)
C 30	8. (1)	19. (2)
C 67	19. (1)	25. (1)
D 12	12. (1)	22. (1)
D 36	19. (1)	29. (1)
E 5	19. (1)	30. (1)
E 7	18. (1)	30. (1)
E 68	23. (1)	[25. (1), 26. (1), 27. (1)]
E 69	15. (1)	24. (1)
E 82	[7. (1), 8. (1), 9. (1), 10. (1)]	13. (1)

Nr.	Tag der			
	5. Krystallisation	6. Krystallisation	7. Krystallisation	8. Krystallisation
A 2	31. (1)	—	—	—
A 4	—	—	—	—
A 10	—	—	—	—
A 52	22. (1)	—	—	—
A 65	—	—	—	—
A 92	[22.(1), 23.(1), 24.(1)]	[26.(1), 27.(1), 28.(1)]	30. (1)	32. (1)
A 96	—	—	—	—
B 4	32. (1)	—	—	—
B 13	—	—	—	—
B 84	—	—	—	—
B 85	25. (1)	—	—	—
C 30	—	—	—	—
C 67	—	—	—	—
D 12	26. (1)	—	—	—
D 36	—	—	—	—
E 5	—	—	—	—
E 7	—	—	—	—
E 68	31. (1)	—	—	—
E 69	—	—	—	—
E 82	15. (1)	2. (1)	24. (1)	26. (1)

Es galt nun zu prüfen, ob diese Verteilung der durchschnittlichen Wahrscheinlichkeit entspricht, wenn man alle Röhrrchen als gleichberechtigt ansieht. Dann ist die Wahrscheinlichkeit  $w$  für den Fall, daß von  $N$  Röhrrchen bei  $k$  Krystallisationen  $p$  Röhrrchen überhaupt nicht, dagegen alle  $N-p$  Röhrrchen krystallisieren (wobei es sich nicht etwa um  $p$  bestimmte handelt):

$$w = \binom{N}{p} \left(\frac{N-p}{N}\right)^k \sum_{\lambda=0}^{\lambda=N-p} (-1)^\lambda \binom{N-p}{\lambda} \left(\frac{N-p-\lambda}{N-p}\right)^k \quad 1$$

und der wahrscheinliche Durchschnittswert  $D$  für  $p$  ergibt sich daraus:

<sup>1</sup> Diese und die folgende Formel wurden mir von Herrn Prof. Frank angegeben; ihm und Herrn Assistenten Winternitz bin ich für ihre überaus wertvolle Hilfe bei diesen Überlegungen zu großem Dank verpflichtet.

$$D = \sum_{p=N-k}^{p=N-1} p \binom{N}{p} \left(\frac{N-p}{N}\right)^k \sum_{\lambda=0}^{\lambda=N-p} (-1)^\lambda \binom{N-p}{\lambda} \left(\frac{N-p-\lambda}{N-p}\right)^k$$

Bei den großen Zahlen, die hier für  $N$  und  $k$  einzusetzen sind ( $N = 464$  und  $k = 337$ ), wäre es jedoch sehr umständlich, die Formel, insbesondere die Summation nach  $(-1)^\lambda$ , tatsächlich auszurechnen, und da ferner auch keine genügend genaue Näherungsformel gefunden wurde, schien es am besten, den wahrscheinlichen Durchschnittswert auf experimentellem Wege zu ermitteln.

Es wurden zu diesem Zwecke **464** gleiche Kupfermünzen (Zweihellerstücke) mit gravierten Zahlen bezeichnet, in einen Beutel gegeben und geschüttelt. Dann wurde eine Münze gezogen, notiert und wieder zurückgegeben, darauf wurde wieder geschüttelt, wieder gezogen usw. Nachdem **337** Züge in dieser Weise ausgeführt waren, hatte man eine der erwähnten Krystallisationsserie vergleichbare Serie erhalten. Zur Erlangung von Durchschnittswerten wurden **10** derartige Serien veranstaltet, also im ganzen **3370** Züge getan. Die Resultate dieser **10** Serien finden sich in Tabelle 5 verzeichnet. Daß **10** Serien zur Gewinnung der Durchschnittszahlen hier genügten, erhellt daraus, daß aus den ersten **5** Serien allein fast die gleichen Durchschnittswerte sich ergeben. Vergleicht man nun die maximalen Abweichungen von diesen Durchschnittswerten mit den Abweichungen, die die bei den Röhren gefundenen Werte von den Durchschnittszahlen aufweisen, so zeigt es sich, daß letztere Abweichungen nur wenig größer sind. Immerhin könnte man aus der etwas zu großen Zahl der niemals auskrystallisierten und der zu kleinen Zahl der nur einmal auskrystallisierten schließen, daß noch irgend welche »bevorzugte« Röhren darunter sind. Nimmt man aber an, daß unter den dreimal auskrystallisierten Röhren etwa **10** bevorzugte sind, so werden sofort die Abweichungen entsprechend, ja teilweise kleiner als die maximalen Abweichungen der Versuchsserien. Es sind somit von **484** Röhren (da man die gleich als »bevorzugt« abgelehnten **20** Röhren dazuzählen muß) **240** Stück, also fast genau die Hälfte,

ausgefallen und nur 30 Stück, also ein Sechzehntel, haben sich als bevorzugt erwiesen. Die übrigen Röhrchen sind als gleichberechtigt anzusehen, obzwar sie, wie aus den Tabellen 1 bis 4 erhellt, innerhalb der 32 Tage zu den verschiedensten Zeiten ausgefallen sind. Bei dem weiteren Versuch, eine Übersicht darüber zu gewinnen, wie die Zahl der Krystallisationen der Zeit nach verteilt war, wieviel Krystallisationen also täglich vorkamen, mußten die bevorzugten Röhrchen weggelassen werden, also alle, die mehr als dreimal auskrystallisiert waren und von denen, die dreimal auskrystallisiert waren, 10 Stück. Da aber nicht festzustellen war, welche dies waren, wurden alle weggelassen, die dreimal ausgefallen waren. Es sind dann 337 — dreimal 24 Krystallisationen auf 32 Tage zu verteilen, die tägliche Durchschnittszahl beträgt also  $\frac{265}{32} = 8 \cdot 3$ .<sup>1</sup> Wie aus Tabelle 6 hervorgeht, sind die täglichen Abweichungen von dieser Zahl sehr groß; es ist also wohl anzunehmen, daß bei der kleinen Anzahl der täglichen Krystallisation die Zahl der zum Krystallisieren angesetzten Röhrchen noch vielmal größer hätte sein müssen, um täglich eine der Durchschnittszahl ähnliche Zahl zu erhalten.

Es ist auch möglich, daß noch ein variabler Einfluß tätig war, wie etwa die Belichtung. An mechanische Störungen von außen ist hier nicht zu denken, denn das Salol befindet sich bei 25° in einem Gebiet, wo offenbar nur durch sehr starke Stöße eine Krystallisation bewirkt werden kann — noch so heftiges Schütteln mit der Hand hatte gar keinen Effekt. Es muß übrigens bemerkt werden, daß das Sinken der täglichen Durchschnittszahl mit der Zeit, wie es in Tabelle 6 ausgedrückt ist, wohl nur zufällig war, denn am 34. Tag (der hier nicht mehr vermerkt ist, da die Rechnung nach dem 32. eingesetzt hatte) war die Zahl wieder 14, also so hoch, wie sie nach

<sup>1</sup> Im Sinne der Auffassung von Tammann (l. c.) ist diese Zahl als Geschwindigkeit der Kernbildung aufzufassen; denn da diese und die Fortpflanzungsgeschwindigkeit der Krystallisation beim Salol in der Größenordnung verschieden sind, kommt die letztere bei dieser Versuchsanordnung gar nicht zum Ausdruck.

<sup>2</sup> Diese Beobachtung ist auch bereits von de Coppet gemacht worden.

dem 12. Tag überhaupt nicht mehr gewesen war. Gleich nachher wurde noch eine 16tägige Beobachtung bei 30° (siehe Tabelle 7) angeschlossen, um zu sehen, ob die Temperatur in dem Gebiet einen merklichen Einfluß hat. Dies muß verneint werden, denn die tägliche Durchschnittszahl 6·3, die sich aus Tabelle 7 ergibt, muß in Anbetracht der großen täglichen Schwankungen als ähnlich der aus Tabelle 6 sich ergebenden Zahl 8·3 angesehen werden.

Tabelle 5.

Serien zu 337 Zügen N = 464	0mal	1 mal	2 mal	3mal	4 mal	5 mal
I.	218	173	58	12	3	0
II.	224	156	73	9	2	0
III.	227	155	67	12	3	0
IV.	219	171	57	16	1	0
V.	222	168	58	12	3	1
VI.	211	179	65	8	1	0
VII.	225	165	54	16	4	0
VIII.	236	151	51	21	4	1
IX.	213	178	62	9	2	0
X.	234	145	68	13	3	1
Summe.....	2229	1651	613	128	26	3
Durchschnitt.....	223	165	61	13	2 bis 3	0 bis 1
Maximale Abweichung davon.....	+13	-20	+12	+ 7		
Röhrchenserie A bis E...	244	127	69	24		
Abweichung vom Durch- schnitt.....	+21	-38	+ 8	+11		

Tabelle 6.

Gruppe *A* bis *E*.

Beobachtung bei 25°.

Tag	Zahl der Krystallisa- tionen	Tag	Zahl der Krystallisa- tionen	Tag	Zahl der Krystallisa- tionen
1.	14	12.	16	23.	5
2.	11	13.	7	24.	10
3.	9	14.	7	25.	6
4.	8	15.	12	26.	5
5.	18	16.	7	27.	2
6.	8	17.	11	28.	6
7.	11	18.	4	29.	7
8.	10	19.	6	30.	7
9.	9	20.	8	31.	6
10.	9	21.	7	32.	6
11.	6	22.	7		

Tabelle 7.

Gruppe *A* bis *E*.

Beobachtung bei 30°.

Tag	Zahl der Krystallisationen	Tag	Zahl der Krystallisationen
1.	2	9.	4
2.	10	10.	13
3.	5	11.	8
4.	8	12.	6
5.	2	13.	8
6.	4	14.	10
7.	3	15.	4
8.	10	16.	4

Was nun die zweiten 500 Röhrcchen anbelangt, von denen oben angenommen wurde, daß ihre Unterkühlungsfähigkeit durch die Anwesenheit löslicher Zersetzungsprodukte gesteigert wurde, so war die Zahl der Krystallisationen während der 32 Tage bedeutend kleiner. Von den ursprünglichen 500 Stück waren 9 zerbrochen, so daß nur **491** in Betracht kamen; weiter mußten hier schon eben wegen der viel kleineren Zahl der Krystallisationen die dreimal auskrystallisierten von vornherein als »bevorzugt« ausgeschieden werden. Es waren dies 11 Stück (6 waren dreimal und 5 mehr als dreimal auskrystallisiert), so daß für den Berechnungsversuch **480** Stück blieben; davon waren **68** einmal und **27** zweimal auskrystallisiert, es waren also **122** Krystallisationen vorgekommen, demgemäß beim Münzenversuch **122** Züge zu tun. Das Resultat, das die 10 Serien lieferten, erhellt aus Tabelle 11. Wieder muß man vorsichtshalber annehmen, daß von den zweimal auskrystallisierten noch etwa 12 bevorzugt waren; mit den 11 früher bereits ausgeschalteten sind das **23** Stück von **480** Stück, also ein Zweiundzwanzigstel, die sich als bevorzugt gezeigt haben, während **106** Stück, also mehr als ein Fünftel, auskrystallisiert waren. Für die Berechnung der täglichen Durchschnittszahl wurden hier auch alle, die zweimal auskrystallisiert waren, weggelassen. Sie ergibt sich zu  $\frac{122-54}{32} = 2.1$ . Die Abweichungen von dieser Zahl ergeben sich aus Tabelle 12. Aus Tabelle 13 ergibt sich bei 30° die Durchschnittszahl **2.2**, wiederum ein Beweis dafür, daß die Temperatur in diesem Gebiet keinen bedeutenden Einfluß hat.<sup>1</sup>

Erwähnt mag noch werden, daß die Krystallisationen, die zufällig gerade beobachtet wurden, teils am Boden des Röhrcchens, teils an der Grenze gegen den Luftraum und teils auch in der Mitte der Flüssigkeit begannen.

---

<sup>1</sup> Dabei ist ihre Konstanz vorausgesetzt. Schwankungen der Temperatur scheinen einen ziemlich bedeutenden Einfluß zu haben, wie beim Abstellen des Thermoregulators beobachtet wurde.

## Tabelle 8.

Gruppe *F* bis *L*.

Röhrchen, die einmal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation	Nr.	Tag der Krystallisation
<i>F</i> 1	17. (1)	<i>H</i> 100	10. (1)	<i>L</i> 42	2. (1)
<i>F</i> 2	12. (1)	<i>J</i> 9	5. (1)	<i>L</i> 47	16. (1)
<i>F</i> 6	32. (1)	<i>J</i> 45	9. (1)	<i>L</i> 53	3. (1)
<i>F</i> 11	15. (1)	<i>J</i> 50	3. (1)	<i>L</i> 56	3. (1)
<i>F</i> 17	[16. (1), 17. (1)]	<i>J</i> 89	5. (1)	<i>L</i> 59	10. (2)
<i>F</i> 19	7. (1)	<i>J</i> 94	24. (1)	<i>L</i> 62	24. (1)
<i>F</i> 24	22. (1)	<i>K</i> 13	1. (1)	<i>L</i> 68	11. (1)
<i>F</i> 27	11. (1)	<i>K</i> 19	5. (1)	<i>L</i> 72	5. (1)
<i>F</i> 36	19. (1)	<i>K</i> 26	2. (1)	<i>L</i> 73	4. (1)
<i>F</i> 40	1. (1)	<i>K</i> 30	1. (1)	<i>L</i> 78	2. (1)
<i>F</i> 48	15. (1)	<i>K</i> 39	3. (1)	<i>L</i> 90	[21. (1), 22. (1)]
<i>F</i> 52	16. (1)	<i>K</i> 47	3. (1)	<i>L</i> 94	15. (1)
<i>F</i> 57	32. (1)	<i>K</i> 51	12. (1)		
<i>F</i> 58	4. (1)	<i>K</i> 56	28. (1)		
<i>F</i> 62	13. (1)	<i>K</i> 60	4. (1)		
<i>F</i> 65	23. (1)	<i>K</i> 82	6. (1)		
<i>F</i> 67	24. (1)	<i>K</i> 84	18. (1)		
<i>F</i> 68	2. (1)	<i>K</i> 89	13. (1)		
<i>F</i> 74	[5. (2), 6. (2)]	<i>K</i> 93	23. (1)		
<i>F</i> 90	5. (1)	<i>L</i> 6	3. (1)		
<i>H</i> 2	24. (1)	<i>L</i> 11	19. (1)		
<i>H</i> 19	21. (1)	<i>L</i> 16	3. (1)		
<i>H</i> 25	20. (1)	<i>L</i> 22	15. (1)		
<i>H</i> 28	2. (1)	<i>L</i> 26	11. (1)		
<i>H</i> 45	13. (1)	<i>L</i> 29	24. (1)		
<i>H</i> 46	16. (1)	<i>L</i> 31	32. (1)		
<i>H</i> 73	10. (1)	<i>L</i> 35	23. (1)		
<i>H</i> 97	14. (1)	<i>L</i> 40	21. (1)		

Tabelle 9.  
Gruppe *F* bis *L*.

Röhrchen, die zweimal während der Beobachtungszeit krystallisierten.

Nr.	Tag der	
	1. Krystallisation	2. Krystallisation
<i>F</i> 4	19. (1)	25. (1)
<i>F</i> 10	5. (1)	12. (1)
<i>F</i> 43	11. (1)	24. (1)
<i>F</i> 55	6. (1)	11. (1)
<i>F</i> 59	18. (1)	32. (1)
<i>F</i> 78	13. (1)	24. (1)
<i>F</i> 80	2. (1)	15. (1)
<i>F</i> 88	[1. (1), 2. (1)]	16. (1)
<i>H</i> 9	28. (2)	31. (1)
<i>H</i> 18	1. (1)	12. (1)
<i>H</i> 69	[14.(1), 15.(1)]	32. (1)
<i>H</i> 76	2. (1)	[16.(1), 17.(1)]
<i>H</i> 90	7. (1)	19. (1)
<i>J</i> 8	2. (1)	5. (1)
<i>J</i> 41	20. (1)	32. (1)
<i>J</i> 49	3. (1)	15. (1)
<i>J</i> 97	8. (1)	14. (1)
<i>J</i> 98	2. (1)	30. (1)
<i>J</i> 99	12. (1)	21. (1)
<i>K</i> 9	1. (1)	10. (1)
<i>K</i> 14	6. (1)	31. (1)
<i>K</i> 22	[14.(1), 15.(1)]	20. (1)
<i>K</i> 94	3. (1)	18. (1)
<i>L</i> 18	2. (1)	21. (1)
<i>L</i> 23	24. (1)	29. (1)
<i>L</i> 52	18. (1)	19. (2)
<i>L</i> 81	5. (2)	20. (1)

Tabelle 10.  
Gruppe *F* bis *L*.

Röhren, die mehr als zweimal während der Beobachtungszeit kristallisierten.

Nr.	Tag der								
	1. Krystallisation	2. Krystallisation	3. Krystallisation	4. Krystallisation	5. Krystallisation	6. Krystallisation	7. Krystallisation	8. Krystallisation	9. Krystallisation
<i>F</i> 3	7. (1)	14. (1)	28. (1)	—	—	—	—	—	—
<i>F</i> 83	10. (1)	11. (2)	21. (1)	—	—	—	—	—	—
<i>F</i> 85	1. (1)	7. (1)	9. (1)	—	—	—	—	—	—
<i>H</i> 32	1. (1)	14. (1)	16. (1)	18. (1)	20. (1)	23. (1)	25. (1)	20. (1)	32. (1)
<i>H</i> 44	4. (1)	8. (2)	19. (1)	23. (1)	—	—	—	—	—
<i>H</i> 79	8. (1)	13. (1)	20. (1)	—	—	—	—	—	—
<i>H</i> 82	7. (1)	29. (1)	32. (1)	—	—	—	—	—	—
<i>J</i> 30	4. (1)	10. (1)	29. (1)	—	—	—	—	—	—
<i>J</i> 59	6. (1)	[16. (1), 17. (1)]	20. (1)	22. (1)	—	—	—	—	—
<i>K</i> 11	13. (1)	18. (1)	[21. (1), 22. (1)]	25. (1)	[27. (1), 28. (1)]	—	—	—	—
<i>K</i> 59	1. (2)	4. (1)	21. (1)	[24. (1), 25. (1)]	—	—	—	—	—

Tabelle 11.

Serien zu 122 Zügen $N = 480$	0 mal	1 mal	2 mal	3 mal	4 mal
I.	373	94	12	0	1
II.	372	94	14	0	0
III.	371	96	13	0	0
IV.	373	94	11	2	0
V.	375	90	14	0	1
VI.	368	102	10	0	0
VII.	375	89	15	1	0
VIII.	377	84	19	0	0
IX.	373	92	15	0	0
X.	377	86	15	2	0
Summe.....	3734	921	138	5	2
Durchschnitt.....	373 bis 374	92	14	1	0 bis 1
Maximale Abweichung davon.....	-5·4   +3·6	+10   -6	+ 5		
Röhrchenserie <i>F</i> bis <i>L</i> ..	385	68	27		
Abweichung vom Durch- schnitt.....	+ 11	- 24	+13		

Tabelle 12.

Gruppe *F* bis *L*.

Beobachtung bei 25°.

Tag	Zahl der Krystallisa- tionen	Tag	Zahl der Krystallisa- tionen	Tag	Zahl der Krystallisa- tionen
1.	3	12.	2	23.	3
2.	5	13.	2	24.	4
3.	7	14.	1	25.	0
4.	3	15.	4	26.	0
5.	6	16.	5	27.	0
6.	1	17.	2	28.	1
7.	1	18.	0	29.	0
8.	0	19.	2	30.	0
9.	1	20.	1	31.	1
10.	3	21.	3	32.	3
11.	3	22.	1		

Tabelle 13.

Gruppe *F* bis *L*.

Beobachtung bei 30°.

Tag	Zahl der Krystallisationen	Tag	Zahl der Krystallisationen
1.	1	9.	0
2.	1	10.	3
3.	2	11.	5
4.	5	12.	1
5.	1	13.	2
6.	6	14.	4
7.	1	15.	0
8.	1	16.	2

### Zusammenfassung.

Es war vielfach angenommen worden, daß die spontane Krystallisation unterkühlter Schmelzen und übersättigter Lösungen in Temperaturgebieten, wo nicht immer Erstarrung eintritt, gar nicht als solche aufzufassen sei, sondern nur durch unlösliche Partikel hervorgerufen werden könne. Als Stütze für diese Annahme war die Tatsache angeführt worden, daß verschiedene Proben der gleichen unterkühlten Schmelze unter identischen Bedingungen zu ganz verschiedenen Zeiten erstarren und sich also nicht gleichartig verhalten. Es wurde nun in dieser Arbeit versucht, festzustellen, ob diese Ungleichartigkeit nicht nur scheinbar sei und nur durch den Zufall hervorgerufen werde.

Tatsächlich hat sich gezeigt, daß bei längerer Beobachtung einer sehr großen Anzahl Proben weitaus die meisten sich gleichartig verhalten, obzwar sie zu ganz verschiedenen Zeiten auskrystallisieren und daß nur bei einem sehr kleinen Bruchteil die erwähnten Verunreinigungen mitzuwirken scheinen.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. Rothmund für sein reges Interesse an dieser Arbeit und seine liebenswürdige Förderung meinen herzlichsten Dank abzustatten.

---