

Werk

Titel: Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

Jahr: 1903

Kollektion: Mathematica

Digitalisiert: Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

Werk Id: PPN360709532

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

LOG Id: LOG_0438

LOG Titel: V. Ergänzung der Energie fläche durch die Teile, welche den festen Zuständen entsprechen.

LOG Typ: chapter

Übergeordnetes Werk

Werk Id: PPN360504019

PURL: <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

OPAC: <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain there Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen
Georg-August-Universität Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen
Germany
Email: gdz@sub.uni-goettingen.de

verschiedene Phasen darstellenden Blätter derselben kann durch *kritische Kurven* ermittelt werden ⁷⁷⁵).

c) Assoziierte Stoffe, in denen zwei ⁷⁷⁶) Molekülarten (Nr. 1b) auftreten, sind als binäre Gemische aufzufassen, bei denen aber die Komponenten in einander übergehen bis \mathfrak{F}_{VT} bei gegebenen T und V minimal wird. Es kommt also von der \mathfrak{F}_{vT} , v , x -Fläche für T nur die Schattenkurve ¹²⁹) für der x -Achse paralleles Licht in Betracht ⁷⁷⁷). Das thermodynamische Verhalten des assoziierten Stoffes wird über das ganze Temperaturgebiet durch den Komplex dieser Schattenkurven gegeben ⁷⁷⁸).

Ordnet man die auf der \mathfrak{F}_{vT} , v -Ebene durch der x -Achse paralleles Licht gebildeten Schlagschattenkurven ¹³⁰) nach T , so bekommt man eine aus *Gibbs'schen* Tangentialkurven (Nr. 14) aufgebaute \mathfrak{F}_{vT} , v , T -Fläche für einen assoziierten Stoff, die sich bei niedrigen und hohen Werten von T den \mathfrak{F}_{vT} -Flächen der beiden Molekülarten anschliesst. Zu derselben kommt man auf andre Weise als Enveloppe der \mathfrak{F}_{vTx} , v , T -Flächen für konstant gehaltenes x . In ähnlicher Weise kann eine *Gibbs'sche* \mathfrak{F}_{sv} -Fläche ⁷⁷⁹), im Allgemeinen eine $\mathfrak{F}_{\alpha\beta}$ -Fläche ⁷⁸⁰) (Nr. 10a), für einen assoziierten Stoff gebildet werden.

V. Ergänzung der Energiefläche durch die Teile, welche den festen Zuständen entsprechen.

70. Der glasig-amorphe ⁷⁸¹) Zustand. a) Der in Nr. 3b angegebenen und in Nr. 47b entwickelten Auffassung entsprechend können die

775) Vergl. weiter *F. A. H. Schreinemakers*, Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1907, p. 580, April 1908, p. 843, ZS. physik. Chem. 59 (1907), p. 641. Die Verallgemeinerung dieser Darstellungen für mehrkomponentige Systeme ist einleuchtend.

776) Wir beschränken uns in dieser Darstellung auf die Annahme zweier Molekülarten. Die Verallgemeinerung für mehrere Molekülarten (vergl. Fussn. 340) ist im Allgemeinen nach b zu führen.

777) Es muss hier die lineare x -Funktion (Nr. 66b) in Rechnung gezogen werden, vergl. *van der Waals* [b] p. 28.

778) *J. D. van der Waals* [b] p. 28.

779) Vergl. weiter *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 66, p. 14, die *Gibbs'sche* Fläche für Wasser denselben und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), für mögliche barotropische (Nr. 68b) Erscheinungen für einen assoziierten Stoff *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 15 (1907), p. 8, *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 18b (1907).

780) *G. Mouret*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 253. Die Zusammensetzung der Phasen muss bei diesen Flächen an den auf denselben gezogenen Isomignen abgelesen werden.

781) Vergl. *G. Tammann* [a] p. 4 und Nr. 78, auch *H. Kamerlingh Onnes*

Zustandsgleichungen für den fluiden und für den festen Zustand nicht mehr unabhängig von einander ergründet werden. Die Ansätze, welche bisher für die Erklärung des festen Zustandes gemacht sind (Nr. 74), genügen nicht, um die Zustandsgleichung des fluiden Zustandes zu einer auch die festen Zustände umfassenden zu erweitern. Wir dürfen aber davon ausgehen, dass die thermische Zustandsgleichung für den festen Zustand jedenfalls aus der entsprechenden *Gibbs'schen* Fundamentalfläche abgeleitet werden kann. Die Behandlung der Prozesse, die den festen Zustand bedingen (Nr. 47b), nach den Prinzipien der statistischen Mechanik, führt sogar notwendig dazu, zuerst die entsprechende *Gibbs'sche* Fundamentalgleichung aufzustellen (vergl. Nr. 58a)⁷⁸²). Demgemäss bringen wir die Behandlung derselben unter dem Gesichtspunkt, die *Gibbs'schen* Fundamentalflächen für den fluiden Zustand zu solchen zu ergänzen, welche sämtliche Aggregatzustände umfassen. Wir erlangen in dieser Weise zugleich die übersichtlichste Darstellung der Beziehungen zwischen dem fluiden und den verschiedenen festen Zuständen.

b) Bei sinkender reduzierter Temperatur nimmt die Viskosität der Flüssigkeiten stark zu, bei vielen setzt sich dieses soweit fort, dass dieselben durch einen syrupartigen Zustand kontinuierlich in einen glasig-amorphen übergehen, nämlich einen solchen, der, wenn man ihn einer gerichteten Spannung⁷⁸³) unterhalb einer gewissen Grenze (der Bruchgrenze) aussetzt,

und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), p. 12. Auf den *kolloidal-amorphen* Zustand von einfachen Körpern und Gemischen wird hier nicht eingegangen. Bei demselben spielt die Kapillarität eine bedeutende Rolle. Siehe für Kolloide: *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905; *A. Müller*, Allgem. Chemie der Kolloide (*Bredig's* Handbuch der angew. physik. Chemie Bd. 8), Leipzig 1907; und die *Kolloid-Zeitschrift*.

782) Zwar ist die Behandlung der statistischen Mechanik hier mit Hilfe der Gleichgewichtsgesetze der molekularen Schwingungen (Nr. 57f) zu ergänzen, denn letztere gehen in die Ableitung der spezifischen Wärme ein (Nr. 74c) und Eigentümlichkeiten der letzteren sind mit solchen der Zustandsgleichung (vergl. Nr. 43d) innig verknüpft.

Eine Fundamentalgleichung, bei welcher nicht zugleich das Entstehen Nr. 47b gemäss (vergl. Nr. 74a) der Elastizität für gerichtete Spannungen hervortritt, kann nur als eine rohe Skizze der anzustrebenden betrachtet werden. Wir müssen uns aber auf die von gerichteten Spannungen freien Zustände beschränken (vergl. Fussn. 60).

783) Für in alle Richtungen gleiche (hydrostatische) Zusammendrückung ist das Nachgeben für den festen Zustand gleich wie für den liquiden, wenn überhaupt auftretend, jedenfalls bei den bis jetzt erreichten Drucken noch nicht konstatiert. Bei unilateraler Zusammendrückung kann der kristallinische (Nr. 71) Stoff nach *W. Spring*, *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique* 23 (1904), p. 1, 187, teil-

eine Formänderung erleidet, die ganz oder teilweise als eine elastische Formänderung anzusehen ist, d. h. eine solche, welche bei Aufhebung der Spannung nach einer endlichen Zeit mit einer durch eine *Extinktionszeit* bestimmten Geschwindigkeit (entweder anfangs mit gedämpfter periodischer Bewegung oder von Anfang an gleich aperiodisch) wieder abstirbt⁷⁸⁴). Teilweise kann er auch noch mit einer sehr grossen inneren Reibung⁷⁸⁵) der Spannung nachgeben⁷⁸⁶)⁷⁸⁷). Mit dem kontinuierlichen

weise übergehen in einen mit kleinerer innerer Reibung behafteten *pseudo-liquiden* Zustand [vergl. auch *G. F. Beilby*, *Phil. Mag.* (6) 8 (1904), p. 258], wobei die Dichte nach Zurückkehr zum Nulldruck meistens kleiner geworden ist (vergl. Fussn. 787).

784) Für die Litteratur über elastische Nachwirkung verweisen wir auf *Chwolson*, Lehrbuch der Physik I, p. 752, *Guillaume*, *Rapports etc.* Paris 1900 t. 1, p. 432, *A. Joffé*, *Ann. d. Phys.* (4) 20 (1906), p. 919.

785) Für die innere Reibung plastischer und fester Körper verweisen wir auf *Winkelmann's* Handbuch der Physik I 2, Leipzig 1908, p. 1394, 1410.

786) Ob bei glasig-amorphen Stoffen immer ein teilweises Nachgeben stattfindet und daher für diese eine Elastizitätsgrenze nicht existirt oder umgekehrt, ist nicht sichergestellt. *Th. Schwedoff*⁷⁸⁸) meint, dass sogar bei einer Gelatinelösung, deren Rigidität er angibt als $1,8 \times 10^{-12} \times$ die des Stahls, das Nachgeben erst anfängt, wenn die Deformation eine gewisse Grenze überschreitet, sodass für kleinere Deformationen die genannte Lösung vollkommen elastisch sei (vergl. aber Fussn. 788). Man siehe auch die Versuche von *C. Rohloff* und *Shinjo*, *Physik. ZS.* 8 (1907), p. 442, über die Grenze zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand bei Gelatinelösungen, vergl. auch *R. Reiger*, *Physik. ZS.* 8 (1907), p. 537, und die Versuche von *A. O. Rankine*, *Phil. Mag.* (6) 11 (1906), p. 447, über die Abnahme der Torsionskraft in denselben.

787) Die Grösse der inneren Reibung (vergl. Fussn. 824) wird bedingen, ob ein regelmässiges Fliesen längs Stromlinien zur Beobachtung kommt oder ob das Nachgeben sich nur noch in dem Überbleiben einer geringen permanenten Deformation äussert. Ob bei vollkommen homogenen glasig-amorphen Stoffen diese permanente Deformation den Gesetzen des Fließens entsprechend mit der Zeit, während welcher die deformirende Kraft gewirkt hat, proportional ansteigt, oder ob dieselbe einem gewissen Grenzwert zustrebt, oder vielleicht bei denselben gar nicht auftritt, ist nicht entschieden.

Feste homogene kristallisierte Körper (Kristalle, Nr. 71) können einer gerichteten Spannung ohne Verlust des kontinuierlichen Zusammenhangs durch Gleiten längs Gleitflächen in eine andere Gleichgewichtslage hinein permanent nachgeben. *O. Faust* und *G. Tammann*, *ZS. physik. Chem.* 75 (1910), p. 108, nehmen dafür eine Elastizitätsgrenze als unteren Wert der nötigen Spannung an. Dagegen nimmt *W. Voigt*, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig und Berlin 1910, p. 192, als Folge jeder Einwirkung einer gerichteten Spannung eine permanente Deformation an.

Der Anfang des Nachgebens mikrokristallinischer Stoffe [Metalle, vergl. auch *G. Massol* und *A. Faucon*, *Paris C. R.* 153 (1911), p. 268, über Fettsäuren], die aus kleinen Kristallen in einer amorphen Masse eingebettet bestehen, geschieht nach *O. Faust* und *G. Tammann* l. c., der verschiedenen Festigkeit jener Modifikationen entsprechend, entweder dadurch, dass die Kristalle längs ihren Gleitflächen in andere Gleichgewichtslagen gleiten, oder dadurch, dass die amorphe Masse nach-

Anwachsen der Viskosität⁷⁸⁸) und Rigidität geht eine kontinuierliche Änderung sämtlicher thermodynamischen Grössen zusammen, es lässt sich demzufolge der glasige Zustand als eine kontinuierliche Fortsetzung des Liquidkammes (vergl. Nr. 63) auf der Energiefläche darstellen⁷⁸⁹). Dieser Kamm bleibt durch eine Falte mit dem entsprechenden zugehörigen Dampfgebiet zusammenhängen⁷⁹⁰). Die Liq.-Gaskonnodale setzt sich dabei

gibt. Vergl. auch *G. Tammann*, Gött. Nachr. 1914, p. 181. *E. Rasch*, Berlin Sitz.-Ber. 1908, p. 210, will das Fliessen der festen Körper (Metalle) durch die Annahme erklären, dass im Material eine zähflüssige Phase mit einer festen in Berührung steht, welche jede in die andere übergehen kann (vergl. Fussn. 783). Siehe über das Fliessen fester Körper noch *Spring*, Rappports etc. Paris 1900, t. 1, p. 402, *A. von Obermayer*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 113 (1904), p. 511, *R. Threlfall*, J. chem. soc. 93 (1908), p. 1333, *E. N. da C. Andrade*, Physik. ZS. 11 (1910), p. 709. Bei den eigentlichen Gläsern ist aber das Fliessen nicht konstatirt.

788) Die Fluidität (das Reziproke der Viskosität) wird auch aufgefasst als bedingt durch die *Relaxation* von rigiden Deformationen: *Poisson*, J. école polytechn. t. 13, 20ième cah. (1829), p. 1, *G. G. Stokes*, Cambr. Phil. Trans. 8 (1849), p. 312, *J. C. Maxwell*, Phil. Mag. (4) 35 (1868), p. 133. Ob die Versuche über die Doppelbrechung des Lichtes in bewegten Flüssigkeiten [*J. C. Maxwell*, Proc. Roy. Soc. 22 (1873), p. 46; *A. Kundt*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 110; *G. de Metz*, Ann. Phys. Chem. 35 (1888), p. 497, Paris C. R. 134 (1902), p. 1353, 136 (1903), p. 604, La double réfraction accidentelle dans les liquides, Paris 1906] sowie in deformirten halbflüssigen (plastischen) Körpern (*Mach*, optisch-akustische Versuche, Prag 1873, p. 25), oder die Torsionsversuche von *Th. Schwedoff*, J. de phys. (2) 8 (1889), p. 341, Rappports congrès intern. de phys. Paris 1900 t. 1, p. 478 [siehe auch J. de phys. (3) 1 (1892), p. 49 über die *Kundt'schen* Versuche mit Kolloidum; und die Versuche von *L. Lauer* und *G. Tammann*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 141, und von *O. Faust* und *G. Tammann*, ZS. physik. Chem. 71 (1910), p. 51, über Verschiebungselastizität bei Flüssigkeiten] das Auftreten und in einer messbaren Zeit Relaxiren rigider Deformationen in Flüssigkeiten [die Theorie der Bewegung dieser *plastiko-visköser* Körper wurde besonders ausgearbeitet von *L. Natanson*, Cracovie Bull. de l'Acad. des Sc. 1901, p. 97, 161; 1902, p. 19, 488, 494; 1904, p. 1, *Natanson—Zaremba* ibid. 1903/04 passim, *C. Zakrzewski* ibid. 1902, p. 235, 1904, p. 50] anzeigen, und demnach den Übergang von sehr grossen Relaxationszeiten der festen Körper zu den sehr kleinen der Flüssigkeiten aufweisen, oder ob jene der Relaxation zugeschriebenen Erscheinungen der optisch nicht-homogenen Struktur der Versuchskörper (Kolloide): *C. Zakrzewski* und *G. Kraft*, Cracovie Bull. de l'Acad. des Sc. (1905), p. 506, zuzuschreiben sind, bleibe noch dahingestellt.

789) Ob bei denselben *p* und *T* mehrere glasig-amorphe Zustände den Bedingungen des Gleichgewichts entsprechen können, ist nicht sichergestellt (vergl. *Bakhuys Roozeboom* [a] p. 181 und *Ostwald* [c] p. 456). Für die Limitdichte ohne Druck bei $T=0$ vergl. Nr. 39b.

790) Es ist keine Erscheinung bekannt, wodurch der Konnodale Gas-Glasig-amorph und mit dieser der betreffenden Falte nach niedrigen Temperaturen hin an der Gasseite eine Grenze gestellt wird (vergl. Fussn. 801). Der dem glasig-amorphen Zustand entsprechende Zweig dagegen wird, wie die ganze Energiefläche an dieser

kontinuierlich bis zu unmerklichen Dampfdichten fort (vergl. Nr. 71b). Umgekehrt sind viele keine merkbare Dampfspannung zeigende amorphe feste Stoffe bei steigender Temperatur kontinuierlich in Flüssigkeit überzuführen, dieselben sind als in einem glasigen Zustand sich befindend aufzufassen.

71. Der kristallinische Zustand. a) In anderen Fällen ⁷⁹¹⁾ tritt aber bei Erniedrigung der Temperatur ⁷⁹²⁾ plötzlich ⁷⁹³⁾ Übergang in den kristallinischen Zustand ein, die *Solidifikation*, während umgekehrt das Schmelzen der einmal gebildeten Kristalle bei derselben Temperatur stattfindet. Wie *James Thomson* ⁷⁹⁴⁾ zeigte, muss dies strenger so ausgesprochen werden, dass für jede Temperatur ein bestimmter Schmelzdruck für die gesättigte Koexistenz von Kristall und Flüssigkeit besteht ⁷⁹⁵⁾.

Die Zustände der Flüssigkeit, welche dem jeweiligen Schmelzdruck

Seite (vergl. Nr. 73e), nach den *Nernst-Planck*'schen Anschauungen (Nr. 74e) bei einem endlichen Wert von s zu Ende kommen. Ob man die Isothermen durch die Falte hindurch, ohne dass dieselben durch nicht als möglich denkbare Zustandsgebiete abgebrochen werden, verfolgen kann, bleibt dahingestellt (vergl. Nr. 23 und Fussn. 811).

791) Ob alle Stoffe entweder in den glasigen oder in den kristallinischen Zustand übergehen, ist durch die Eigenschaften des flüssigen Heliums, insbesondere durch das Auftreten eines Maximums der Dichte (vergl. Nr. 21b), wieder in Frage gestellt. Vergl. weiter Fussn. 814.

792) Die Temperatur, bei welcher dies geschieht, ist bei vielen Stoffen ungefähr $\frac{2}{5}$ (etwa 0,3—0,5) der kritischen Temperatur Liquid-Gas. Bei Stoffen mit tiefer kritischer Temperatur dürfte jener Bruchteil durchschnittlich etwas grösser sein als bei solchen mit höherer kritischer Temperatur.

793) *G. Quincke*, Proc. Roy. Soc. A 78 (1906), p. 60 [vergl. auch das Autoreferat Fortschr. d. Phys. 62, 1 (1906), p. 195], und verschiedene Artikel in Ann. d. Phys., nimmt für einen bestimmten Temperaturbereich beim Übergang vom kristallinischen festen in den flüssigen Zustand das Vorhandensein von ölartigen sichtbaren oder unsichtbaren Schaumwänden an.

794) *J. Thomson*, Edinb. Phil. Trans. 16 part 5 (1849), p. 575; experimentell am ersten an Wasser konstatiert von *Kelvin*, Phil. Mag. (3) 37 (1850), p. 123.

795) Kristallographisch verschiedene Kristallflächen an demselben Kristall (und auch Kanten und Ecken) haben bei derselben Temperatur einen verschiedenen Schmelzdruck: *R. Schenck*, Centralblatt f. Min., Geol. und Pal 1900, p. 313; *P. Pawlow*, ZS. f. Krist. 40 (1904/1905), p. 189, 555, 42 (1906), p. 120. [Die von *Pawlow* entwickelte thermodynamische Kristalltheorie wird wohl unberechtigt von *F. Pockels*, Centralblatt f. Min., Geol. und Pal. 1907, p. 737, vergl. *Keesom*, Beibl. 30 (1906), p. 1179, bestritten]. Auch der Dampfdruck ist für verschiedenartige Kristallflächen desselben Kristalls nicht derselbe, vergl. *P. Pawlow*, ZS.

und der jeweiligen Schmelztemperatur entsprechen, reihen sich auf dem uns schon bekannten Teil der Energiefläche (Nr. 63) zu einer Linie aneinander, welche wir als Teil einer Grenzlinie aufzufassen haben. Ist für eine Temperatur auch noch die *Schmelzwärme*, und die Dichte des Kristalls durch v_{sol} , für weitere Temperaturen die Dichte und die spezifische Wärme beide im Sättigungszustand (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 24) gegeben, so lassen sich die darauffolgenden Sättigungszustände des Kristalls in dem u, s, v -Diagramm als eine Linie, Teil des Solidzweiges der Grenzlinie SL , der *Schmelzlinie*, darstellen⁷⁹⁶). Die Isophasen bilden zusammen einen Teil des SL -Blattes der derivirten (Nr. 11b) Fläche, welche die Grenzlinien und in dem Liquidzweig der SL -Grenzlinie zugleich den Flüssigkeitskamm berührt. Es lassen sich aber noch andere homogen-aequilibrirte Zustände des Kristalles angeben als der S -Zweig der SL -Grenzlinie. Auf Grund der Kompressibilität des Kristalles ergänzt dieser S -Zweig sich zunächst nach den kleinen Werten von v mit einem bald steil abfallenden Flächenstreifen, auf dem die derivirte Fläche wie auf einer Kante (vergl. Fussn. 105) berührend aufliegt. Dann können wir nach der Seite der grösseren Werte von v Zustände der Kristalle realisiren oder wenigstens realisirt denken⁷⁹⁷).

f. Krist. 40 (1904), p. 205. Vergl. Fussn. 934. Es entspricht also jeder Kristallform ein Kamm der u, s, v -Fläche.

Es setzt dies voraus, dass Gleichgewicht *unendlich* ausgedehnter Flächen mit Dampf oder Flüssigkeit möglich ist. Wegen des Auftretens von Kanten und Ecken wird das Gleichgewicht eine Krümmung der Flächen bedingen (vergl. *J. W. Gibbs* [c] p. 494). Auch könnte die Frage aufgeworfen werden, ob nicht für jede Kristallform eine *Limitgrösse* bei Gleichgewicht mit Flüssigkeit (und eine andere Limitgrösse bei Gleichgewicht mit Dampf) existire. Es ist jedenfalls auffallend, dass nicht Kristalle in jeder Grösse vorkommen. Vergl. dazu *J. W. Retgers*, *ZS. physik. Chem.* 9 (1892), p. 278, *G. Wulff*, *ZS. f. Krist.* 34 (1901), p. 462. Käme einem Kristall gleichgewichtsmässig eine gewisse Grösse zu, so wären die vorigen Betrachtungen hinfällig.

796) Die von *G. Tammann* [a] p. 55 aufgestellte Regel, dass bei gleichen p und T die glasig-amorphen Silikate durchweg reaktionsfähiger sind als die kristallinen, besagt also, dass bei gleichen p und T die Berührungsebene am S -Kamm (vergl. weiter im Text) durchweg höher (in der Richtung von $-U$) liegt als die an der glasig-amorphen Fortsetzung des L -Kammes.

797) Wenn nach *G. Tammann* [a] p. 93 Kristalle sich überhaupt nicht überhitzen lassen sollten, eine metastabile Fortsetzung des S -Kammes unter dem fundamentalen Dreieck SLG (vergl. l) also nicht zu realisiren sein sollte, so würde dieser Teil der Energiefläche wenigstens nicht die einfache Form bezw. Bedeutung haben können wie der entsprechende Teil des Liquidkammes. *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 64, ist dagegen anderer Meinung. Vergl. auch die Beobachtungen von *F. M. Jaeger*,

welchen auch der obere nach der Flüssigkeitsseite abfallende Streifen des Kammes entspricht, sodass die S L-Grenzlinie als eine Konnodale auf der mit einem alleinstehenden Kamme ergänzten Energiefläche aufzufassen ist. Es lassen sich dieselben Betrachtungen über das Rollen der Berührungsebene über diese S L-Konnodale [deren einer Zweig auf dem L-, deren anderer auf dem S-Kamm⁷⁹⁸) liegt] anstellen wie bei der Konnodale der L G-Falte.

b) Können die drei Phasen wie bei CO₂ zugleich bestehen, so gibt es einen Druck und eine Temperatur, den *Tripelpunkt* (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 25), dem auf der Energiefläche ein dreiphasisches Dreieck entspricht⁷⁹⁹). Im Falle, dass nur ein S₁-Zustand bekannt ist, ist dies das *fundamentale Dreieck*⁸⁰⁰), dem sich die S₁ L- und L G-Blätter berührend anschliessen. In diesem Falle ist auch noch ein S₁ G-Blatt der derivirten Fläche zu realisiren, indem man von der S₁ G-Seite des dreiphasischen Dreiecks aus über die S₁- und G-Kämme die Berührungsebene weiter rollt. Es setzt sich auch dieses Blatt (vergl.

Amsterdam Akad. Versl. Okt. 1906, p. 345. A. L. Day und E. T. Allen, ZS. physik. Chem. 54 (1906), p. 1, schliessen aus ihren Bestimmungen der Schmelzpunkte der Feldspate, dass Kristalle von Albit und Orthoklas sich überhitzen lassen. Die von ihnen oberhalb der Schmelztemperatur realisirten Zustände stellen aber keine mit der Zeit unveränderlichen (Nr. 1a) Phasen dar [vergl. G. Tammann, ZS. physik. Chem. 68 (1909), p. 257]. Vergl. weiter W. Ostwald [a] p. 994, A. Berthoud, J. chim. phys. 8 (1910), p. 337.

Dass der S-Kamm einen metastabilen Teil an der Seite der grösseren Werte von v hat, geht wohl am besten aus der Möglichkeit einer allseitigen Tension hervor; sonst würde z. B. das Haften des Quecksilbers¹⁶⁰) bei Anwesenheit eines sogar kleinen Teiles einer kristallinischen Substanz unmöglich sein (Gleiches gilt für den glasig-amorphen Zustand).

In der Schlussfolgerung von P. Pawlow, ZS. physik. Chem. 65 (1908), p. 30, die grösseren Kristallfragmente seien in einem gewissen Temperaturbereich überhitzt gegen die kleineren, wird das Wort „überhitzt“ in andrem Sinne als hier verwendet: die von ihm realisirten Phasen stellen durch v und T charakterisirte Zustände dar, die in genügend grossen Dimensionen, sodass die Form und Grösse der Oberfläche nicht in Betracht kommen (vergl. Nr. 1a), stabil sind.

798) Nach G. Tammann [a] p. 70, ist die Kompressibilität des Kristalls immer kleiner als die seiner Schmelze; dieses sagt aus, dass der S-Kamm schärfer ist als der L-Kamm.

799) Manchmal wird der Druck des Tripelpunktes einfach Schmelzdruck, sogar der Tripelpunkt einfach Schmelzpunkt genannt (vergl. F. Kohlrusch, Lehrbuch der praktischen Physik, 11te Aufl., Leipzig und Berlin 1910, p. 173). Es ist dies, wenn man Verwirrung vermeiden will, nicht zu empfehlen.

800) Vergl. J. W. Gibbs [b] p. 394.

Nr. 70b) bis nach unmerklichen Dichten fort⁸⁰¹⁾. Fig. 65 zeigt die beiden Kämme von grossen Werten von V aus gesehen. Die verschiedene

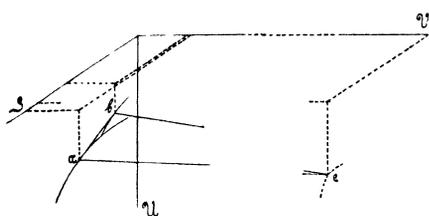


Fig. 65.

Krümmung derselben entspricht dem Unterschied der spezifischen Wärmen (vergl. Nr. 58c); b liegt auf dem S_1 -, c auf dem G-Teil. Von bc aus rollt die Berührungsebene nach den $-S$ das S_1G -Blatt ab. In dieser Weise wird die *Sublimationslinie (Rauhrostlinie)* beschrieben. Stellt man die Änderung von p mit T entlang der LG-, LS_1 -, S_1G -Konnodalen im p, T -Diagramm⁸⁰²⁾ vor (Projektion der Kanten der \mathfrak{F}_{pT} -Fläche auf die p, T -Ebene), so kommt man auf Fig. 5, Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 25.

72. Mehrere Kristallzustände. a) *Tammann* [a] p. 100 hat gezeigt, dass viele Stoffe, von denen bis jetzt nur eine kristallinische Aggregatsform bekannt war, durch höheren Druck in andere kristallinische Aggregatsformen übergehen. Besonders nach diesen Versuchen darf man annehmen, dass die Fähigkeit in verschiedenen Kristallformen aufzutreten, *Polymorphie*, eine allen⁸⁰³⁾ Stoffen gemeinsame Eigenschaft⁸⁰⁴⁾ ist. Fig. 66 Tafel V zeigt

801) *F. Kraft* und *L. Bergfeld*, Ber. d. D. chem. Ges. 38 (1905), p. 254, fanden Cd bei $156,5^\circ\text{C}$, K bei 90°C noch verdampfend. Nach *C. Zenghelis*, ZS. physik. Chem. 50 (1905), p. 219, wäre die Existenz des Dampfdrucks z. B. von schwer-schmelzbaren Metalloxyden, wie CuO u. s. w., bei gewöhnlicher Temperatur noch nachzuweisen. Wiewohl aus Extrapolation der Gl. (143) (vergl. Fussn. 953) wohl geschlossen werden dürfte, dass bei niedrigen t der Dampfdruck sehr rasch abnimmt. [*K. Scheel*, Physik. ZS. 6 (1905), p. 867, vergl. auch *Keesom*, Leiden Comm. Nr. 94f (1906), p. 60, *W. Nernst*, Verh. d. D. physik. Ges. 20 (1910), p. 569], so scheinen diese Versuche das Bestehen einer von $t = 0$ verschiedenen schroffen *Verdampfungsgrenze* (Nr. 88h) wohl wenig wahrscheinlich zu machen (vergl. Fussn. 790). Auch der Umstand, dass bei tiefer Temperatur das Aussterben der molekularen Schwingungen im festen (eventuell amorphen) Zustand (Nr. 74c) in die Koexistenzbedingungen hineinspielt, scheint das Auftreten einer solchen Verdampfungsgrenze nicht herbeizuführen.

802) Über die Bedeutung der durch den Tripelpunkt hindurch verlängerten *virtuellen* p, T -Kurven sehe man *H. W. Bakhuis Roozeboom* [a] p. 96.

803) Ausnahmen könnten durch besonders einfachen Bau bedingt sein (vergl. übrigens Helium Nr. 21b).

804) Nach *O. Lehmann*, Molekularphysik I, Leipzig 1888 (zitirt nach Beibl. 13, p. 251), unterscheidet man *Enantiotropie* und *Monotropie*. Im ersten Fall existirt ein absolut stabiler Tripelpunkt $S_1 S_2 G$, die den beiden Kristallformen entsprechenden Blätter der \mathfrak{F}_{pT} , p, T -Fläche hängen dann durch eine stabile Umwandlungslinie

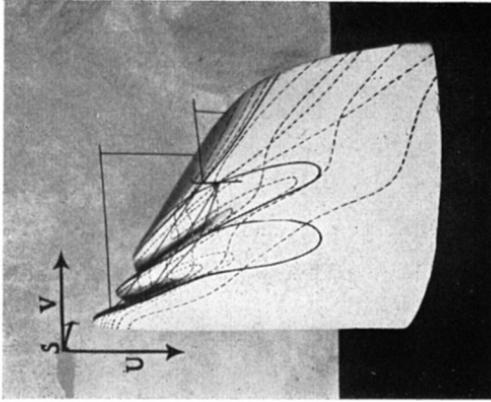


Fig. 67.

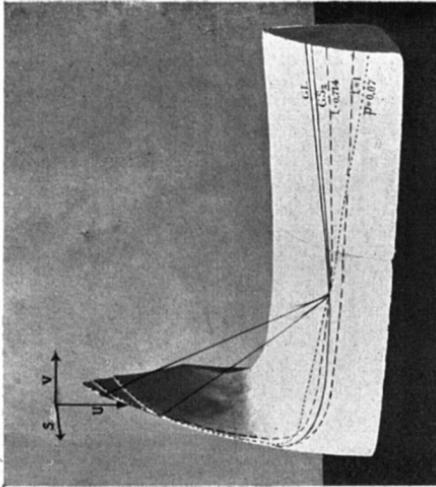


Fig. 66.

den experimentell durchforschten Teil der *Gibbs'schen* Energiefläche für den Fall von CO_2 ⁸⁰⁵), von dem zwei kristallinische Formen bekannt sind. Es existirt also ausser S_1 noch ein zweiter S_2 -Kamm. Fig. 67 Tafel V gibt die drei Kämme in besonders nach V stark vergrössertem Maassstab, Fig. 68 dieselben in Projektion auf die S, V -Ebene (für die kontinuierliche Verbindung der S - und L -Kämme vergl. Nr. 73a, für das Enden der S_1 -, S_2 - und L -Kämme nach der Seite der abnehmenden S Fussn. 790 und Nr. 73e). Von den vier dreiphasischen Dreiecken, welche bei zwei festen Aggregatsformen des Stoffes möglich sind (vergl. Enc. V 3, Art. *Bryan*, Nr. 25), sind bei CO_2 zwei *absolut stabil* ⁸⁰⁵). Von diesen zeigt Fig. 66 $G L S_2$, Fig. 67 und 68 $S_1 S_2 L$ und einen Teil von $L S_2 G$. Das Dreieck $G S_1 L$, sowie $S_1 S_2 G$ ist relativ stabil nach Fussn. 108.

(siehe weiter im Text) derart zusammen, dass bei gegebenem Druck oberhalb der Umwandlungstemperatur die eine, unterhalb derselben die andre Form absolut stabil ist. Bei Monotropie existirt kein absolut stabiler Tripelpunkt $S_1 S_2 G$, dementsprechend ist auch die Umwandlungskurve $S_1 S_2$, wenn überhaupt existirend, wenigstens für ein bestimmtes Druckgebiet, nur relativ stabil. Vergl. Fig. 71 (Enantiotropie) und Fig. 70 (Monotropie, für Drucke unterhalb dessen von O_4 ist stets S_1 nur relativ stabil; besteht kein stabiler Tripelpunkt von S_1 mit S_2 , vergl. Fig. 43 von *Bakhuis Roozeboom* [a], so ist S_2 über das ganze Gebiet relativ stabil). Für ausführlichere Besprechung dieses Gegenstandes verweisen wir auf *H. W. Bakhuis Roozeboom* [a] p. 109 u. f.

Ein bestimmtes Maass der relativen Stabilität von zwei verschiedenen Aggregatsformen gegen einander ist schwer zu geben. Beiderseits der Umwandlungstemperatur vergrössert sich nämlich wohl stets die treibende Kraft jeder Umwandlung, für diese könnte der Unterschied in $\mathfrak{F}_p T$ als ein Maass angesehen werden, vergl. *G. Tammann*, Gött. Nachr. 1911, p. 325; bei Temperaturerniedrigung nehmen aber auch alle hemmenden Wirkungen stark zu, und deren Grösse wechselt mit den Umständen (*H. W. Bakhuis Roozeboom* [a] p. 123). Dies ist so zu sagen eine Erweiterung der Auffassung über das Maximum der Kristallisationsgeschwindigkeit. (Siehe *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 79). Nach *Tammann* [a] p. 156 wäre die Anzahl der *Kristallisationskerne*, die bei sinkender Temperatur unterhalb der Schmelztemperatur ebenfalls ein Maximum zeigt, ein umgekehrtes Maass der Stabilität. [Dieses Maximum ergibt sich wohl infolge des Umstandes, dass bei sinkender Temperatur die grössere Wahrscheinlichkeit (vergl. die Wahrscheinlichkeit von örtlichen Verdichtungen Nr. 48f), dass Moleküle, die unter für die Bildung von Kristallisationszentren geeigneten Bedingungen zusammentreffen, zur stabilen Existenz dieser Zentren Anlass geben, mehr und mehr aufgehoben wird durch die abnehmende Wahrscheinlichkeit eines derartigen Zusammentreffens infolge der geringeren Beweglichkeit].

805) *H. Kamerlingh Onnes* und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903). Das Existiren von zwei kristallinischen Modifikationen wurde den Beobachtungen von *G. Tammann*, Ann. Phys. Chem. 68 (1899), p. 553, [a] p. 296, entnommen. Die Polymorphie des CO_2 wird jetzt von *G. Tammann*, Gött. Nachr. 1911, p. 357, angezweifelt (vergl. Fussn. 807).

Die U, S, V -Fläche und auch schon das S, V -Diagramm ist besonders geeignet, den Unterschied und die Beziehungen zwischen den

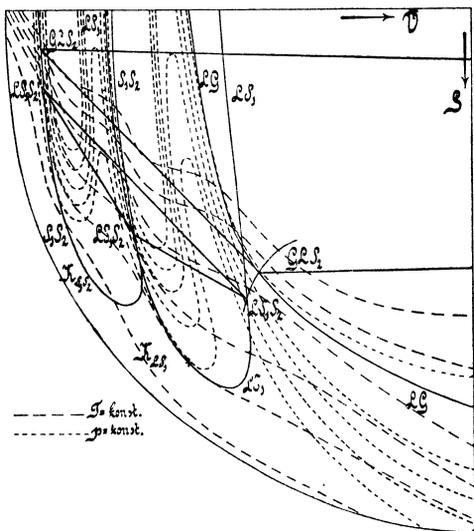


Fig. 68.

verschiedenen Modifikationen zum Ausdruck zu bringen. Die experimentellen Bedingungen nach p und T , nach welchen sich die Zustände und Gleichgewichte realisieren lassen, treten besser hervor in der p, T -Projektion der \mathcal{F}_{pT} -Fläche. Fig. 69 zeigt nach den früheren Beobachtungen Tammann's⁸⁰⁵) den der abgeleiteten (Nr. 11b) U, S, V -Fläche entsprechenden Teil dieser Projektion für CO_2 . Man nennt die Konnodalen bei zwei festen Aggregatzuständen *Umwandlungslinien*;

diese begrenzen also mit der Schmelz- und der Sublimationslinie (Nr. 71a und b) die Gebiete der verschiedenen festen Zustände. Fig. 70 (schematisch) gibt auch die letztgenannten

Linien in p, T -Projektion (vergl. Fig. 42 von Bakhuis Roozeboom [a]). Dieselben schneiden sich (Nr. 14c) in den Tripelpunkten (vergl. Enc. V 3, Art. Bryan, Nr. 25). Die Ebene der Diagramme wird in verschiedene Zustandsgebiete geteilt; die Namen derselben sind in der Figur durch Buchstaben angedeutet. Man kann die Umwandlungslinie fortsetzen, entsprechend dem Weiterrollen der Berührungsebene auf der u, s, v -Fläche an der Lage des dreiphasischen Dreiecks vorbei in metastabile Lagen hinein. Die Berührungsebene der u, s, v -Fläche rollt dann auf einem Teil eines Kammes, der sich unter der abgeleiteten

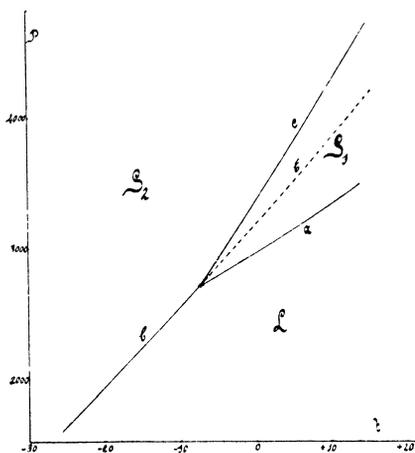


Fig. 69.

metastabile Lagen hinein. Die Berührungsebene der u, s, v -Fläche rollt dann auf einem Teil eines Kammes, der sich unter der abgeleiteten

Fläche senkt. Diese Verlängerung der Schnittlinie zweier Blätter der \mathfrak{F}_{pT} -Fläche in die Teile hinein, welche dem nicht zur abgeleiteten Fläche gehörenden Teil der Primitivfläche entsprechen (vergl. Fussn. 108), ist in unseren Figuren gestrichelt (vergl. Fussn. 802). Die Zustandsgebiete setzen sich bis zu diesen Linien metastabil fort⁸⁰⁶).

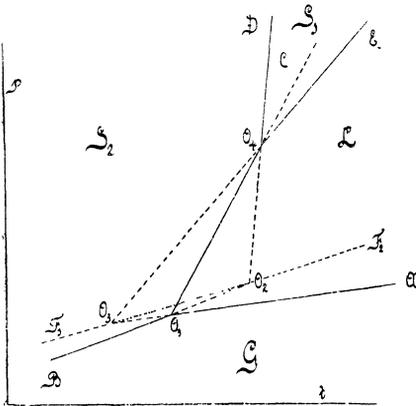


Fig. 70.

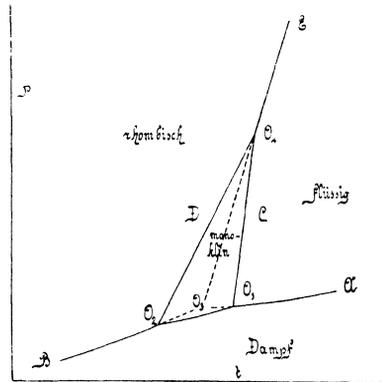


Fig. 71.

Ähnliche p, T -Diagramme, wie Fig. 69 für CO_2 gibt, kann man für andere Fälle entwerfen. Im Allgemeinen wird die Diagrammebene von Systemen von Umwandlungslinien durchschnitten, welche sich in Tripelpunkten schneiden und die Ebene der Diagramme in Zustandsgebiete teilen. Bei einigen Stoffen werden dieselben sehr kompliziert; dies weiter zu verfolgen, würde uns zu weit in das Gebiet des Studiums der individuellen Eigenschaften verschiedener Stoffe führen⁸⁰⁷). Wir geben noch die *Bakhuus Roozeboom* [a] entlehnte Fig. 71, welche sich auf

806) Wir haben hier im ebenen p, T -Diagramm also eine Übereinanderlagerung (vergl. Fussn. 72) von stabilen und metastabilen Blättern.

807) Eine Übersicht davon gibt *Bakhuus Roozeboom* [a].

G. Tammann, Gött. Nachr. 1911, p. 325, teilt die verschiedenen Kristallformen eines Stoffes in Gruppen ein, derart, dass die \mathfrak{F}_{pT} -Fläche der verschiedenen Individuen einer Gruppe über ihr ganzes Existenzgebiet sich nicht schneiden; dieselben zeigen also keine Umwandlungskurven. Die \mathfrak{F}_{pT} -Flächen von Individuen verschiedener Gruppen können einander schneiden, und diese also Umwandlungslinien mit einander bilden. Weiter findet Tammann, vergl. auch ZS. f. Elektrochem. 16 (1910), p. 717, die Existenz verschiedener Gruppen mit dem Auftreten von Assoziation in dem Flüssigkeitszustand verknüpft und folgert daraus, dass die Elemente der Raumgitter verschiedener Individuen derselben Gruppe aus denselben, diejenigen verschiedener

Schwefel bezieht⁸⁰⁸). Auf Grund der Richtung der Umwandlungslinien in dieser Figur sagte *Bakhuis Roozeboom* den Tripelpunkt O_4 vorher, der dann von *Tammann* gefunden wurde.

b) Ausser den in *a* behandelten Umwandlungen unter Bedingungen, bei denen beide Phasen koexistieren können, sind auch Umwandlungen unter anderen Bedingungen, von weniger zu mehr stabilen (Nr. 2) Zuständen zu betrachten. Die Umwandlungen bei konstanten p und T werden im p, T -Diagramm bei gleich bleibender Lage des vorstellenden Punktes durch das Übergehen von einem auf das andere der einander überlagernden Blätter (Fussn. 72, vergl. Fussn. 806) angegeben. Im Allgemeinen tritt bei einer Umwandlung eine Änderung des Volumens Δv und der Entropie Δs auf. Diese Änderungen sind Funktionen der Temperatur und des Druckes. Nach *Tammann* gibt es nun in der p, T -Projektion zwei Linien, auf welchen Δv , bzw. Δs gleich Null ist. Er nennt diese Kurven *neutrale Kurven* (zur Unterscheidung von den Nr. 89c erwähnten kann man nötigenfalls hinzufügen: für die Umwandlung *kristallinisch-amorph*, bzw. *kristallinisch-kristallinisch*) und eine Umwandlung, bei welcher eine dieser Bedingungen erfüllt ist, eine *neutrale Umwandlung*⁸⁰⁹). Die neutrale Kurve $\Delta v = 0$ schneidet nach *Tammann*

Gruppen aus verschiedenen Molekülarten bestehen. Enantiotropie⁸⁰⁴) wäre demnach nur bei im Flüssigkeitszustand assoziierten Stoffen möglich. Andererseits wird bei nicht assoziierten Stoffen nur die Möglichkeit von Monotropie⁸⁰⁴) angenommen.

808) Die Figur bezieht sich nur auf die *Mitscherlich*'schen α - und β -Schwefel-Modifikationen. Wenn, wie *R. Brauns*, Neues Jahrbuch f. Min. u.s.w., Beilage-Band 13 (1899—1901), p. 39, vergl. *H. W. Bakhuis Roozeboom* [a] p. 181, annimmt, acht verschiedene kristallisierte Formen existieren, so wird die vollständige Figur für Schwefel besonders kompliziert sein (vergl. auch Fussn. 789). Dazu kommt noch, dass im fluiden Zustande *dynamische Isomerie* (*chemische Metamerie* nach *K. Schaum*, Habilitationsschr. Marburg 1897) von S_λ und S_μ [*A. Smith* und *W. B. Holmes*, ZS. physik. Chem. 54 (1905), p. 257] mit bei nicht zu hohen Temperaturen geringer Reaktionsgeschwindigkeit auftritt. Wir verweisen hierfür auf *H. R. Kruyt*, Diss. Utrecht 1908, ZS. physik. Chem. 64 (1908), p. 513, wohin auch für die frühere Litteratur dieses Gegenstandes verwiesen sei, 65 (1909), p. 486, 67 (1909), p. 321, *A. Wigand*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 273, 65 (1909), p. 442, 72 (1910), p. 752, 75 (1910), p. 235, Ann. d. Phys. (4) 29 (1909), p. 1—64, *L. Rotinjanz*, ZS. physik. Chem. 62 (1908), p. 609, *G. Quincke*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 625, *A. Smits*, Amsterdam Akad. Versl. Sept. 1911, p. 231, *A. Smits* und *H. L. de Leeuw*, *ibid.* p. 400.

809) Wenn man einen amorphen Stoff erwärmt, so kann eine *Entglasung* eintreten (*Tammann* [a] p. 49 u. f.). Dieses Kristallisieren tritt nach ihm ein bei einer Temperatur, bei der die Dichten des amorphen und des kristallisierten Stoffes einander gleich sind, und ist dann eine neutrale Umwandlung. Der Übergang des durchsichtigen, wohl mikrokristallinischen, also pseudoglasigen Sauerstoffs in den un-

(vergl. Nr. 73b) die Schmelzkurve in den Punkten der höchsten (ein solcher Punkt wurde von *Tammann* in der Schmelzkurve von Glaubersalz konstatiert, vergl. aber Fussn. 822) und eventuell der niedrigsten Temperatur. Die neutrale Kurve $\Delta s = 0$ ebenso in den Punkten des grössten und niedrigsten Druckes (*Tammann* [a] p. 26 u. f., p. 32; siehe über die Form der Schmelzlinie Nr. 73).

73. Die Ergänzung der experimentellen Fundamentalfäche durch Extrapolation. Die Frage der Kontinuität des kristallinen und des fluiden, bzw. glasigen Aggregatzustandes. a) Bis jetzt sind nur bestimmte Teile der SG-, bzw. SL-Konnodalen des Solidkammes, sowie ein kleiner Teil der beiden Abhänge desselben experimentell erforscht worden. Aus der Übereinstimmung, die im grossen und ganzen besteht zwischen Ausdehnung, Zusammendrückbarkeit, spezifischer Wärme, u. s. w. des festen und des flüssigen Zustandes, folgt, dass der feste Kamm etwa dieselbe Form haben muss wie der Flüssigkeitskamm. Es liegt dann auf der Hand, anzunehmen, dass die Fortsetzung der Isothermen nach den grösseren v 's auf dem festen Kamm in derselben Weise gebildet ist wie auf dem Liquidkamm, und dass der experimentell festgelegte Isothermenteil auf dem Solidkamm mit dem Liquid-Gasteil derselben Isotherme durch einen kontinuierlichen, metastabile und eventuell [alsdann von einer Spinodale⁸¹⁰) begrenzten] labile Zwischenzustände⁸¹¹) dar-

durchsichtigen kristallinen scheint von einer Volumänderung begleitet zu sein, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *Alb. Perrier*, Leiden Comm. Nr. 122a (1911), p. 9 Fussn. 1.

810) Dass die hier angeführte Vorstellung über den Bau der Solid- und Liquid (amorph)-Kämme und deren kontinuierliche Verbindung nicht mit dem Verhältnis zwischen dem Temperaturbereich der möglichen Unterkühlung (vergl. Fussn. 804) der Flüssigkeit (amorph) und dem von *C. Barus*, Amer. J. of Sc. (3) 42 (1891), p. 125, beobachteten Druckbereich des Kristallisationsverzuges bei isothermer Zusammendrückung verträglich sein sollte, wurde von *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 77 nicht mit Recht geschlossen. Der diesem Teile der Spinodale auf der Energiefläche entsprechende Teil der Stabilitätslinie im p, T -Diagramm wird von höheren nach niedrigeren Drucken gehend sich von der Schmelzkurve abneigen, könnte sogar bei tieferer Temperatur ein Druckminimum zeigen, um bei noch tieferer Temperatur nach unendlich hohen oder jedenfalls die experimentell realisierbaren überschreitenden Drucken zu verlaufen, entsprechend der Aussage *Tammann's*, Gött. Nachr. 1911, p. 240, „die Isotherme einer Flüssigkeit sei, wenn nur das spontane Kristallisationsvermögen der Flüssigkeit gering sei, bis zu beliebig hohen Drucken zu verfolgen.“

811) Es ist mit dem Kontinuitätsprinzip sogar noch sehr gut verträglich, dass bestimmte Zwischenzustände imaginäre Werte der Energie geben würden und also nicht realisiert gedacht werden können (vergl. Nr. 28).

stellenden Kurvenzug verbunden werden kann⁸¹²). Für das Entstehen eines festen Kammes ist dann nur eine geringfügige, einer Änderung in b_w entsprechende (vergl. Nr. 74g), am deutlichsten in der s, v -Projektion hervortretende Änderung im Gebiet der kleinen v 's der *van der Waals'schen* Isothermen, die in Nr. 63 schon den Liquidkamm auftreten liessen, nötig⁸¹³). Es bedingt diese Vorstellung eine Fortsetzung des Solidkammes nach der Seite der $+s$, bis derselbe sich bei den höheren T 's im allseitig konvexen Teil der Fläche auflöst. Es endet dann die Solid-Liquid-Falte in einen Faltenpunkt, der als kritischer Punkt Solid-Liquid aufzufassen ist⁸¹⁴).

Wir werden so durch einfache Extrapolation der experimentellen Tatsachen auf die Möglichkeit eines kontinuierlichen Überganges zwischen kristallisierten und flüssigen (amorphen) Zuständen geführt, welche Möglichkeit von *Ostwald* [c] p. 389, 432, *Poynting*⁸¹⁵, *Planck*⁸¹⁶ und gestützt auf die angeführten Gründe von *Kamerlingh Onnes* und *Happel*⁸¹³) angenommen wurde. Diese Möglichkeit wurde von *Tammann* [a] und auch von *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 80 verneint. Nach demselben ist der kristallinische Zustand ein von dem fluiden im Grunde verschiedener. Es ist aber zu bemerken, dass es mit unseren molekularkinetischen Vorstellungen sehr gut vereinbar ist⁸¹⁷), dass die Eigen-

812) Es ist dies das Analogon zum Ziehen der Verbindungskurve für Liquid-Gas durch *J. Thomson* (Nr. 16c), ist hiervon aber verschieden, insoweit *Thomson* vom Bestehen des kritischen Punktes Liquid-Gas ausgehen konnte, während hier aus der angenommenen Form der Isothermen zum kritischen Punkt Solid-Liquid bzw. Solid-Gas geschlossen wird.

813) Vergl. weiter *H. Kamerlingh Onnes* und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903).

814) Es könnte der Solidkamm sich in der Richtung von $+s$ soweit fortsetzen, dass die Solid-Liquid-Falte entweder ganz unter der derivierten Fläche Solid-Gas bleibt, oder bei den höheren Werten von T wieder darunter verschwindet. In diesem Fall würde ein stabiler kritischer Punkt Solid-Gas auftreten, und würde man bei Verflüssigungsversuchen (wie entsprechend dieser Auffassung irrthümlich von *Kamerlingh Onnes* einen Augenblick beim Helium vermutet wurde, vergl. Fussn. 213) zuerst auf den festen Zustand geführt werden. Dass dieses nie beobachtet wurde, muss besondern Bedingungen der möglichen Änderungen von a_w und b_w bei kleinen Werten von v entsprechen.

815) *J. H. Poynting*. Phil. Mag. (5) 12 (1881), p. 32.

816) *M. Planck*. Ann. Phys. Chem. 15 (1882), p. 446. Vorl. über Thermodynamik, Leipzig 1897, p. 18, 152, [a] p. 20, 166. Vergl. weiter *P. P. von Weimarn*, Kolloid ZS. 6 (1910), p. 307, *P. Paulow*, ZS. physik. Chem. 76 (1911), p. 450.

817) *O. Lehmann*, Ann. d. Phys (4) 20 (1906), p. 77 u. f., 22 (1907), p. 469 u. f. bestreitet die Kontinuität zwischen kristallisiert und flüssig auf Grund der Existenz

schaften des kristallisierten Zustandes lediglich durch die entsprechenden Werte von v und T bedingt werden, indem bei dichterem Annäherung der Moleküle dieselben durch die dann in den Vordergrund tretenden *Boltzmann'schen* Kräfte (vergl. Nr. 47b) den Prinzipien der statistischen Mechanik (Nr. 46), eventuell auch dem *Planck-Einstein'schen* Gleichgewichtsgesetze der molekularen Schwingungen gemäss mehr oder weniger regelmässig gerichtet und geordnet, bezw. durch den kinetischen Druck (vergl. Nr. 43) in bestimmten Richtungen zusammengedrückt werden. Bei zunehmendem T werden dann diese von dem *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetz (Nr. 46a) beherrschten mittlere Vorzugsorientation und -Anordnung, bezw. -Zusammendrückung durch die zunehmende Bewegungsenergie verwischt, wobei es schliesslich sehr gut möglich ist, dass für die Eigenschaften der betreffenden Zustände die Unterschiede nach verschiedenen Richtungen gegen die Unterschiede nach v und T (bzw. s) allmählich ganz in den Hintergrund treten und vielleicht sogar schon verschwunden sind, bevor letztere Null werden ⁸¹⁸⁾ ⁸¹⁹⁾.

der flüssigen (fliessenden) Kristalle bzw. der [vergl. *G. Friedel* und *F. Grandjean*, Paris C. R. 151 (1910), p. 988 und *O. Lehmann*, Heidelberg Sitz.-Ber. 1911, 22, auch *H. Pick*, ZS. physik. Chem. 77 (1911), p. 577] anisotropen Flüssigkeiten. Er will den Flüssigkeitsmolekülen andere Eigenschaften zuschreiben wie den Molekülen des kristallisierten Zustandes. *F. M. Jaeger*, Amsterdam Akad. Versl., Okt. 1906, p. 345 u. f., Nov., p. 389 u. f., Febr. 1907, p. 721, adoptirt diese Annahme (p. 348), aber nimmt sie als sehr gut vereinbar mit dem Kontinuitätsprinzip an. Ob also die flüssigen Kristalle den direkten Beweis geliefert haben, dass ein kontinuierlicher Übergang zwischen kristallisiert und flüssig möglich sei, bleibe noch dahingestellt. Jedenfalls hat ihre Existenz gezeigt, dass anisotrope Körper in allen denkbaren Graden von Festigkeit auftreten können. Man wird sich vorstellen müssen, dass in anisotropen Flüssigkeiten das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz die Bildung von Gruppen gerichteter Moleküle bedingt von solcher Grösse und in solcher Zahl, dass die Erscheinungen der Doppelbrechung wahrzunehmen sind, dass bei isotropen Flüssigkeiten hingegen die entsprechenden Gruppen zu klein oder in zu geringer Zahl sind. Es liegt ausserhalb des Rahmens dieses Artikels, auf diesen Gegenstand tiefer einzugehen; wir verweisen daher auf *O. Lehmann*, Flüssige Kristalle, Leipzig 1904, *D. Vorländer*, Chem. Ber. 41 (1908), p. 2033, *H. W. Bakhuys Roozeboom* [a] p. 142 u. f., *E. Bose*, Physik. ZS. 8 (1907), p. 513, 9 (1908), p. 708, 10 (1909), p. 32, 230, 12 (1911), p. 60, *R. Schenck*, Kristallinische Flüssigkeiten und flüssige Kristalle, Leipzig 1905, und die oben erwähnten Arbeiten von *Lehmann* und *Jaeger*. Nach *P. P. von Weimarn*, Kolloid ZS. 3 (1908), p. 168, wäre jede Substanz in den kristallinisch-flüssigen Zustand zu bringen.

818) In dieser Weise wäre z.B. das Übergehen eines Raumgitters in das andere, wie es der kontinuierliche Übergang $S_1 S_2$ erfordert, zu erklären.

819) Vergl. auch *M. Thiesen*, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 414.

b) Die Fig. 67 und 68 (Nr. 72) erläutern die Gestalt der ergänzten Energiefläche nach *Kamerlingh Onnes* und *Happel*⁸¹³). Es sind K_{LS_1} der kritische Punkt LS_1 , $K_{S_1 S_2}$ der kritische Punkt $S_1 S_2$, für den ganz analoge Betrachtungen wie in *a* für den kontinuierlichen Übergang $S L$ angestellt werden können.

Tammann [a] denkt sich die experimentelle Zustandsfläche fortgesetzt, bis das der Flüssigkeit und das dem Kristall entsprechende Blatt der p, v, T - bzw. der p, T, s -Fläche sich in einer Linie, deren p, T -Projektion die neutrale Kurve $\Delta v = 0$ bzw. $\Delta s = 0$ (vergl. Nr. 72b) ist, schneiden⁸²⁰). Statt bei dieser Extrapolation die Schmelzkurve im p, T -Diagramm in einen kritischen Punkt enden zu lassen, schreibt er derselben eine geschlossene Form zu mit der p - bzw. T -Achse parallelen Tangenten in den Schnittpunkten mit den neutralen Kurven, oder eine, die aus dieser geschlossenen Kurve durch Fortlassung eines $T < 0$ entsprechenden Abschnittes hervorgeht. Nach *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 93, der ebenfalls

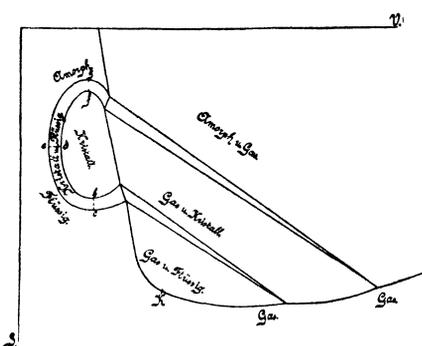


Fig. 72.

den kontinuierlichen Übergang kristallisiert-flüssig (amorph) verneint, und ebenso nach *van Laar*⁸⁶⁹) wäre nur letzterer Fall realisierbar. Fig. 72 gibt schematisch das entsprechende allgemeinste S, V -Diagramm nach *Tammann*. Es stellen bc, de, fg die den Schnittpunkten der neutralen Kurven mit der Schmelzkurve im p, T -Diagramm entsprechenden neutralen Umwand-

lungen dar. Gegen die Hypothese *Tammann's* spricht sofort, dass er die Schmelzlinie des schon im Flüssigkeitszustande mit Volumzunahme assoziierten⁸²¹) Wassers verbindet mit der Schmelzlinie von im Flüssigkeitszustande nicht assoziierten Stoffen, es sei denn, dass ein Grund aufgefunden würde, wodurch, auch wenn Assoziation nicht notwendig vorliegt, bei hohen Drucken die zur Kristallisation führende Richtung und Anordnung der Moleküle ein grösseres Volumen bedingt.

c) Aus der ringförmigen Gestalt des Solid-Kammes in dem allge-

820) *G. Tammann* [a] p. 117.

821) Für die ergänzte Energiefläche des Wassers vergl. *H. Kamerlingh Onnes* und *H. Happel* Fussn. 813. Vergl. auch *G. Tammann*, ZS. anorg. Chem. 63 (1909), p. 285, ZS. physik. Chem. 72 (1910), p. 609, Gött. Nachr. 1911, p. 335.

74. Theoretische Ansätze über die Zustandsgleichung für d. festen Zustand. 879

meisten Falle nach *Tammann*, würde weiter hervorgehen, dass es einen zweiten Tripelpunkt bei niedriger Temperatur geben könnte, wo die Schmelzung von Wärmeentbindung begleitet ist. Dieser Punkt soll bei so niedriger Temperatur liegen, dass die Flüssigkeit dort die Eigenschaften eines amorphen Stoffes hat. Ein solcher zweiter Tripelpunkt ist aber niemals beobachtet worden; gleichfalls ist die Wahrscheinlichkeit des Auftretens negativer Schmelzwärmen, welche aus *Tammann's* allgemeinsten Figur hervorgehen würde, sehr gering (vergl. *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 92).

d) Da die *Tammann's*che Hypothese der geschlossenen Schmelzkurve oder des Endens derselben in der p -Achse ebenfalls auf Extrapolation ausserhalb des erforschten Gebietes beruht ⁸²²⁾ und die Unmöglichkeit der Existenz eines kritischen Punktes fest-flüssig oder fest-gasig keineswegs erwiesen ist (vergl. *Bakhuis Roozeboom* [a] p. 83), so hat die einfachere Hypothese der Möglichkeit des kontinuierlichen Übergangs (vergl. Nr. 74g) wohl grössere Wahrscheinlichkeit.

e) Achtet man darauf, dass für den glasig-amorphen wie für die kristallinen Zustände die Entropie nach der *Planck's*chen Formulierung des *Nernst's*chen Wärmetheorems (Nr. 74e) bei tiefer Temperatur einem endlichen Grenzwert zustrebt, so muss man der Energiefläche nach der Seite der $-S$ bei den kleinen Werten von v eine entsprechende Grenze zuschreiben. Zieht man dabei weiter den Umstand, dass schon oberhalb $T=0$ $\gamma_v=0$ wird (Nr. 74c), in Betracht, so folgt, dass die Isothermen, für welche dieses gilt, jene Grenze berührend zusammenkommen.

74. Theoretische Ansätze über die Zustandsgleichung für den festen Zustand. a) Die verschiedenen vorliegenden Ansätze ⁸²³⁾ zu einer Theorie des festen Aggregatzustandes beziehen sich im Allgemeinen

822) Der von *Tammann* beobachtete angebliche neutrale Punkt von Glaubersalz bezieht sich nicht auf einen Stoff mit nur einem Bestandteil (Nr. 1b), da Glaubersalz beim Schmelzen sich teilweise spaltet in wasserfreies Na_2SO_4 und Wasser.

823) Für die älteren molekulartheoretischen Begründungsansätze der Elastizitätstheorie, bei denen die Moleküle als ruhende ausdehnungslose Kraftzentra angenommen wurden, vergl. Enc. IV 23, Art. *Müller* und *Timpe*; für die elastische Nachwirkung vergl. *Fussn.* 784. Vergl. auch *M. Reinganum*, Ann. d. Phys. (4) 10 (1903), p. 334, 354, welcher das Aufwecken einer Gegenkraft durch eine Zugkraft dadurch erklärt, dass die mit positiven und negativen Ladungen behafteten Moleküle sich derart richten, dass in der Zugrichtung ungleichnamige Ladungen

auf spezielle Eigenschaften des festen Stoffes. Dieselben werfen bis jetzt kein Licht auf die Beziehung der Formfestigkeit zu der Kohäsion im fluiden Zustand ⁸²⁴). Auch nicht auf die Frage, wie bei Molekülen, deren Potential nach bestimmten Kugelfunktionen entwickelt werden kann ⁸²⁵), das Bevorzugen eines speziellen Raumgitters für die Anordnung der Moleküle aus dem *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetz (Nr. 46a) bei Vergleichung des wiederum nach Kugelfunktionen entwickelten gesamten Potentials für verschiedene Gitter hervorgeht.

Mehrere theoretische Betrachtungen haben sich angeknüpft an das Gesetz von *Dulong* und *Petit*, dass das Produkt aus Atomgewicht und spezifischer Wärme bei konstantem Volumen konstant = ungefähr 6 ist. *Boltzmann* ⁸²⁶) leitete dieses Gesetz ab, indem er die Kraft, welche das Atom nach seiner Gleichgewichtslage zurücktreibt, proportional der Entfernung aus derselben setzt, so dass die auf die innere Arbeitsleistung verwendete Wärmemenge gleich der auf Erhöhung der mittleren kinetischen Energie verwendeten ist. Nur für feste Körper, die das *Dulong-* und *Petit'sche* Gesetz befolgen, soll die genannte Proportionalität gelten. *Richarz* ⁸²⁷) zeigte näher, dass das Gesetz von *Dulong*

einander zugewandt werden (vergl. Fussn. 539). Sind alle Moleküle auf diese Weise völlig gerichtet, so ist die Festigkeitsgrenze erreicht (vergl. Nr. 32). Diese Ausführung von *Reinganum* bringt eine Beziehung zwischen der Theorie des festen Zustandes und seiner wichtigen Erklärung der Kohäsionskraft durch die Anziehung molekularer Bipole, deren Bedeutung wir in Nr. 32 und 48c erörterten. Vergl. auch *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (6) 7 (1904), p. 417.

A. Dupré, *Théorie mécanique de la chaleur*, Paris 1869, p. 147 u. f., leitete aus einer molekulartheoretischen Betrachtung die Beziehung

$$\alpha_v T = \text{konst. } \beta_T \rho^2$$

ab zwischen dem Ausdehnungskoeffizienten, dem Kompressibilitätskoeffizienten und der Dichte.

824) Die Theorie, welche diese Beziehung auf Grund des *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetzes ableiten wird, wird wahrscheinlich auch die innere Reibung der fluiden ²⁷⁸), der glasig-amorphen und der kristallisierten ⁷⁸⁵) ⁷⁸⁷) Zustände umfassen.

825) Vergl. *W. Voigt*, *Lehrbuch der Kristallphysik*, Leipzig und Berlin 1910, p. 616.

826) *L. Boltzmann*, *Wien Sitz.-Ber.* [2] 63 (1871), p. 712 = *Abh.* I, p. 288. *H. Staigmüller*, *Ann. Phys. Chem.* 65 (1898), p. 670. *C. Puschl*, *Wien Sitz.-Ber.* [2a] 112 (1903), p. 1230, will den ganzen Wärmehalt eines festen Körpers der zwischen den Molekülen befindlichen Strahlungsenergie zuschreiben.

827) *F. Richarz*, *Ann. Phys. Chem.* 48 (1893), p. 708, 67 (1899), p. 702; *Limpricht* *Festschrift*, Greifswald 1900; *ZS. anorg. Chemie* 58 (1908), p. 356, 59 (1908), p. 146; *Marburg Sitz.-Ber.* 1905, p. 100; 1906, p. 187. Auch findet *Richarz* einen Zusammenhang zwischen der Abweichung vom Gesetz von *Dulong* und *Petit* und der

74. Theoretische Ansätze über die Zustandsgleichung für d. festen Zustand. 881

und *Petit* in aller Strenge erfüllt sein soll, wenn nur die Verrückungen des Atoms aus der Gleichgewichtslage klein sind gegen die Abstände von den benachbarten Atomen. Dementsprechend lassen die Abweichungen von jenem Gesetze, sowie die Abhängigkeit der spezifischen Wärme von der Temperatur, die sich besonders bei C, Si und B, wie *H. F. Weber*⁸²⁸), und für C auch *Dewar*⁸²⁸) konstatirten, aber in weiteren Temperaturintervallen auch bei den andren Elementen erheblich geltend macht⁸²⁹), sich daraus erklären, dass diese Bedingung bei weitem nicht erfüllt ist. *Richarz* nimmt dann bei seinen Ableitungen das nächste Glied in der Entwicklung des Potentials der das Atom an seine Gleichgewichtslage bindenden Kräfte in die Betrachtungen auf. Es ergibt sich die schon von *Lothar Meyer*⁸³⁰) gefundene Regel, dass die Abweichungen vom Gesetz von *Dulong* und *Petit* besonders in den Vordergrund treten, wenn kleines Atomvolumen und kleines Atomgewicht zusammenreffen.

b) Bei diesen Betrachtungen ist von einer Drehung der Moleküle

Neigung zur Komplexbildung, z. B. in dem Sinn, dass Elemente, die in verschiedenen allotropischen Zuständen vorkommen, die grössten Abweichungen aufweisen, und zwar dass die Modifikationen mit kleinerem spezifischem Volumen auch kleinere spezifische Wärme haben, was *A. Wigand*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 64, *P. Oberhoffer*, Diss. Aachen 1907, experimentell bestätigten, oder dass dieselben, wie schon *H. F. Weber* (Fussn. 828) fand, grössere Änderung der spezifischen Wärme mit T zeigen. Einen ähnlichen Einfluss des Bearbeitungszustandes des Metalls fand *W. Schlett*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 201. Vergl. weiter noch *A. Wigand*, Physik. ZS. 8 (1907), p. 344, *U. Behn*, Fussn. 838, *F. Streintz*, Ann. d. Phys. (4) 8 (1902), p. 847 (Zusammenhang zwischen den Abweichungen vom *Dulong* und *Petit*'schen Gesetz und dem Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes, vergl. Fussn. 262 und 846), *M. Thiesen*, Verh. d. D. phys. Ges. 10 (1908), p. 410 (Ableitung einer Zustandsgleichung für Metalle mit Hilfe der von *Grüneisen*, Fussn. 856, gefundenen experimentellen Beziehung zwischen α_p und γ_v , vergl. aber ebenda p. 604), *O. Richter*, Diss. Marburg 1908. Für eine Ausführung eines Unterteils der *Richarz*'schen Ableitung siehe *H. Happel*, Ann. d. Phys. (4) 13 (1904), p. 340, vergl. *A. Wigand*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 65 Fussn. 4.

828) *H. F. Weber*. Phil. Mag. (4) 44 (1872), p. 251, Ann. Phys. Chem. 154 (1875), p. 367, 553. *J. Dewar*, Phil. Mag. (4) 44 (1872), p. 461. Die Atomwärme von C in Form von Diamant und Graphit bei tiefen Temperaturen: *J. Dewar*, Proc. Roy. Inst. March 25, 1904, Proc. Roy. Soc. A 76 (1905), p. 325. Die Bestimmungen der spezifischen Wärme des Diamants von *H. F. Weber* und von *Dewar* sind Ausgangspunkt einer weiteren Gruppe von Folgerungen geworden (vergl. c).

829) Dass dadurch die Tragweite des *Dulong*- und *Petit*'schen Gesetzes beeinträchtigt wird, wurde besonders betont von *R. Laemmel*, Ann. d. Phys. (4) 16 (1905), p. 551.

830) *Lothar Meyer*. Moderne Theorien der Chemie, Breslau 1884, p. 167.

(Atome) abgesehen. *Weiss*⁸³¹) macht bei seiner Theorie der spezifischen Wärme der ferromagnetischen Stoffe die Annahme, dass die die Abhängigkeit der Magnetisierung von der Temperatur bedingenden Bewegungen drehende (wenn auch vielleicht nur pendelnde) sind, die, abgesehen von den Drehmomenten, welche durch das molekulare Feld hervorgerufen werden, ebenso frei sind wie in einem Gas. Die durch das *Boltzmann'sche* Verteilungsgesetz (Nr. 46a) beherrschten, bei Temperaturerhöhung wachsenden Orientierungsabweichungen der Elektronenbahnen im Molekül gegen das molekulare Feld bedingen einen messbaren Aufwand von Energie und daher einen grösseren Wert der spezifischen Wärme, die sich durch eine plötzliche Verminderung derselben beim Austreten aus dem spontan magnetischen Zustande kund gibt

c) *Einstein*⁸³²) fasst die Wärmebewegung der kristallisierten und amorphen festen Stoffe als Schwingungen von Vibratoren auf, die, wie die von *Planck* in seiner Strahlungstheorie⁸³³) eingeführten Resonatoren, die Energie nur in einer ganzen Zahl ihrer Eigenfrequenz proportionaler Elemente aufnehmen bzw. abgeben können (vergl. Nr. 57f). Er setzt dementsprechend

$$u = 3 R \Sigma \frac{\beta_P \nu}{e^{\frac{\beta_P \nu}{T}} - 1}; \quad (118)$$

Σ bezieht sich auf die verschiedenen Arten von im Molekül anwesenden Vibratoren, deren Eigenfrequenz (Zahl der Schwingungen in 1 sk) $\nu_1, \nu_2 \dots$ ist, während β_P mit dem *Planck'schen* Wirkungselement⁸³⁴)

831) *P. Weiss*, Paris C. R. 145 (1907), p. 1417. Physik. ZS. 9 (1908), p. 358. *P. Weiss* und *P. N. Beck*. J. de phys. (4) 7 (1908), p. 249.

832) *A. Einstein*. Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 180, *M. Thiesen*, Verh. d. D. physik. Ges. 10 (1908), p. 947. Vergl. *P. Rohland*, Physik. ZS. 7 (1906), p. 832.

833) *M. Planck*. Ann. d. Phys. (4) 1 (1900), p. 69, [b]. Die neuere Hypothese *Planck's*, Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 138, Berlin Sitz-Ber. Juli 1911, p. 723, dass nur die Emission, nicht die Absorption quantenhaft stattfindet, bringt in die Ergebnisse für die spezifische Wärme keine Änderung.

834) Nach *M. Planck* [b] p. 161, folgt aus der Konstanten des *Wien'schen* Verschiebungsgesetzes $\beta_P = 4,86 \cdot 10^{-11}$. Hieraus und aus dem in Fussn. 174 gegebenen Wert für k_P ergibt sich das *Planck'sche* Wirkungselement zu $h_P = 5,88 \cdot 10^{-27}$ [Erg. sk].

Die Bezeichnung Frequenz für Zahl der Schwingungen in 1 sk ist gewählt in Übereinstimmung mit dem Vorschlag des Ausschusses für Einheiten und Formelgrössen, Verh. d. D. physik. Ges. 11 (1909), p. 552.

h_P durch $\beta_P = h_P/k_P$ (vergl. Fussn. 174) zusammenhängt. Die spezifische Wärme

$$\gamma_v = 3 R \Sigma \frac{\left(\frac{\beta_P \nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta_P \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta_P \nu}{T}} - 1\right)^2} \quad (119)$$

wird dann für Vibratoren mit genügend kleiner Eigenfrequenz (bei $T = 300$ etwa Wellenlänge $> 48 \mu$, also weit im Ultrarot) mit dem *Dulong-* und *Petit'schen* Gesetz für Elemente, dem *Neumann-Kopp'schen* für Verbindungen in Übereinstimmung gefunden; für grössere Eigenfrequenzen (Wellenlänge zwischen 48μ und $4,8 \mu$ bei $T = 300$) ergibt sich eine bestimmte Temperaturabhängigkeit, die bei Annahme einer [entweder aus der Strahlung bzw. der Absorption nachweisbaren oder nicht auf dieser Weise nachweisbaren⁸³⁵⁾] Eigenfrequenz bei 11μ mit den Beobachtungen von *H. F. Weber*⁸²⁸⁾ über die spezifische Wärme von Diamant etwa oberhalb -50°C gut stimmt; Vibratoren mit noch grösseren Frequenzen z. B. Verschiebungselektronen in Isolatoren mit Frequenzen im Ultraviolett tragen zu der spezifischen Wärme bei diesen Werten von T nicht merklich bei⁸³⁶⁾.

Man hat versucht, für Elemente mit der Annahme einer einzigen Frequenz in Gl. (119) auszukommen⁸³⁷⁾. Für niedrigere Temperaturen

835) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 800. *O. Reinkober*, Diss. Berlin (Leipzig) 1910, fand für Diamant keine selektive Reflexion zwischen 1 und 19μ , sodass für diesen Stoff die für die spezifische Wärme anzunehmenden Vibratoren im Ganzen als nicht geladen angenommen werden müssen. Auffallend schön ist die Bestätigung der die spezifische Wärme [nach Gl. (120)] bestimmenden Eigenfrequenz bei Sylvin (vergl. *W. Nernst* und *F. A. Lindemann*, Fussn. 839) durch die auf optischem Wege von *H. Rubens* und *H. Holmgel*, Berlin Sitz.-Ber. 1910, p. 26, Verh. d. D. physik. Ges. 12 (1910), p. 83, *H. Holmgel*, Diss. Berlin 1910, gemessenen.

836) Zu einer anderen Formel für γ_v gelangte *M. Reinganum*, Physik. ZS. 10 (1909), p. 351.

837) *O. Sackur*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 455, führt den Begriff des *idealen festen Körpers* für einen dieser Annahme entsprechenden ein. Für denselben wäre

$$\mathfrak{F}_{vT} = 3 RT \ln \left(1 - e^{-\frac{\beta_P \nu}{T}} \right)$$

die einfachste fundamentale Zustandsgleichung. Vergl. auch *F. Jüttner*, ZS. f.

(z. B. -180°C) stimmt dann aber die *Einstein'sche* Formel nicht gut mit den Beobachtungsergebnissen von *Dewar* ⁸²⁸⁾ über die spezifische Wärme des Diamants, indem sie viel zu kleine γ gibt und dasselbe zeigte sich beim Hinuntergehen bis dicht an die Siedetemperatur des Wasserstoffs heran für verschiedene Metalle ⁸³⁸⁾ ⁸³⁹⁾. Diesem entspricht, dass nach *Nernst* und *Lindemann* ⁸⁴⁰⁾

$$\gamma_v = \frac{3R}{2} \left\{ \frac{\left(\frac{\beta_P \nu}{T}\right)^2 e^{\frac{\beta_P \nu}{T}}}{\left(e^{\frac{\beta_P \nu}{T}} - 1\right)^2} + \frac{\left(\frac{\beta_P \nu}{2T}\right)^2 e^{\frac{\beta_P \nu}{2T}}}{\left(e^{\frac{\beta_P \nu}{2T}} - 1\right)^2} \right\} \quad (120)$$

für viele Elemente eine gute Darstellung gibt ⁸⁴¹⁾ ⁸⁴²⁾.

Elektrochem. 17 (1911), p. 139. Die von *Sackur* ebenda gegebene Beweisführung für das *Nernst'sche* Wärmethorem (Nr. 83i) ist nicht zwingend.

838) Vergl. besonders die Messungen von *W. Nernst*, *F. Koref* und *F. A. Lindemann*, Berlin Sitz.-Ber. 1910, p. 247, *W. Nernst*, *ibid.* p. 262, 306, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 395, *F. Pollitzer*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 5, *F. Koref*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 49. Von diesen heben wir als die interessanteste Messung die von *Nernst* hervor, welche dem *Dewar'schen* Resultat, dass die mittlere spezifische Wärme des Diamants zwischen -180° und -252°C sehr gering ist, hinzufügte, dass sie bei -230°C schon verschwindet. Vergl. weiter die Messungen der spezifischen Wärmen bei tiefen Temperaturen von *U. Behn*, Ann. Phys. Chem. 66 (1898), p. 237; Ann. d. Phys. (4) 1 (1900), p. 257, *Dewar*, Fussn. 828, vergl. Fussn. 849, *A. Wigand*, Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 64 u. 99, *Th. W. Richards* und *F. G. Jackson*, ZS. physik. Chem. 70 (1910), p. 414, *H. Schimpff*, Diss. Göttingen (Leipzig) 1909.

839) *A. Einstein*, Ann. d. Phys. (4) 35 (1911), p. 679, führt dieses darauf zurück, dass in Gl. (118) nur diejenige Energie des Resonators berücksichtigt wird, welche von Schwingungen herrührt, die sehr nahe den Eigenschwingungen des Vibrators entsprechen. Der Dämpfung desselben wegen kann aber auch Energie von Schwingungen anderer Frequenz aufgenommen werden, was besonders bei niedrigen Temperaturen in Betracht kommen würde. Schwer wiegende Bedenken gegen diese *Einstein'sche* Auffassung erhoben aber *Nernst* und *Lindemann*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 817, *H. Rubens*, vergl. die Beratungen des Kongresses *Solvay*, Fussn. 668. Vergl. Fussn. 841.

840) *W. Nernst* und *F. A. Lindemann*. Berlin Sitz.-Ber. 1911, p. 494. Auch für einige Verbindungen, für welche die den verschiedenen Atomen entsprechenden Eigenfrequenzen einander genügend nahe sind, wie bei KCl , NaCl , KBr , kommt man mit einer Frequenz in Gl. (120) aus. Von den Elementen erfordern Schwefel und Graphit die Annahme mehrerer Eigenfrequenzen.

841) Die Frequenz der Vibratoren, wenn ungedämpft schwingend gedacht, sollte dann nach *Einstein* (vergl. Fussn. 839) zwischen ν und $\frac{\nu}{2}$ liegen. *Nernst* und *Linde-*

Die Eigenfrequenzen, die hier in Betracht kommen, können teilweise nach *Einstein*⁸³²⁾ optisch ermittelt werden. Nachdem *Madelung*⁸⁴³⁾ eine Beziehung zwischen den optischen Frequenzen und den elastischen Eigenschaften aufgefunden hatte, indem er die Frequenz longitudinaler elastischer Schwingungen mit der halben Wellenlänge gleich dem Molekülabstand der in der Dispersionstheorie angenommenen Frequenz gleich fand, wies *Einstein*⁸⁴⁴⁾ nach, dass man die die spezifische Wärme darstellende Frequenz auch angenähert aus der Betrachtung der Schwingungen des Moleküls unter der Anziehung der benachbarten³⁷⁸⁾ mit Heranziehung des Wertes der Kompressibilität bekommen kann. *Linde-*

*mann*⁸⁴⁰⁾ deuten das zweite Glied in der Klammer dahin, dass das schwingende Molekül die potentielle Energie in halb so grossen Quanten aufnimmt als die kinetische. *Rubens*⁸³⁹⁾ denkt sich z. B. bei NaCl ausser den Schwingungen der elektrisch geladenen Atome Na und Cl noch Schwingungen des neutralen Moleküls NaCl. Bei Elementen würde man dann auch Schwingungen von Atomgruppen annehmen müssen. Nach *Kamerlingh Onnes*, Beratungen des Kongresses *Solvay*, Fussn. 668, wäre zu untersuchen, ob nicht der Molekularverband Schwingungen zweierlei Art von benachbarten Molekülen zulässt, etwa in derselben Weise wie beim bei elastischen Schwingungen vorherrschenden grosszahligen Molekularverband die transversalen und die longitudinalen Schwingungen. Wegen noch einer anderen Auffassung vergl. *Lindemann*, dieselben Beratungen.

842) *A. Magnus* und *F. A. Lindemann*, ZS. für Elektrochemie 16 (1910), p. 269, fassen den Wert von $\gamma_p - \gamma_v$ [vergl. *F. Pollitzer*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 9 Fussn. 2, *W. Nernst*, Ann. d. Phys. (4) 36 (1911), p. 425] und den eventuellen Einfluss der Leitungselektronen in ein nur bei hohen Temperaturen in Betracht kommendes additives Glied $aT^{3/2}$ zusammen. Die Versuche von *O. Richter* liessen keinen Einfluss der Leitungselektronen auf die spezifische Wärme eines Metalles erkennen. Bei niedrigen Temperaturen wird ein solcher Einfluss dennoch von *Thiesen*⁸³⁹⁾ als denkbar erachtet, wodurch bei denselben γ etwa proportional T^3 werden sollte. *J. Koenigsberger*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 289, ist der Meinung, dass die freien Elektronen die Atomwärme der Metalle bei hohen Temperaturen von 6 auf 9 bringen. Vergl. weiter die Annahme von *Jeans*, Phil. Mag. (6) 17 (1909), p. 773, welche die spezifische Wärme fast ganz den freien Elektronen bzw. der Energie zuschreibt, die nötig ist, um dieselben loszulösen. Der völlig analoge Verlauf der spezifischen Wärme für Leiter und Nichtleiter, wenigstens bei nicht hohen Temperaturen, spricht aber gegen die Annahme, dass den Leitungselektronen bei jenen Temperaturen ein beträchtlicher Teil der spezifischen Wärme zukommt.

843) *E. Madelung*. Gött. Nachr. 1909, p. 100. Vergl. auch Gött. Nachr. 1910, p. 43, Physik. ZS. 11 (1910), p. 898.

844) *A. Einstein*. Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 170. k_E in Gl. (121) für die Darstellung von γ_v mittels *einer* Frequenz in Gl. (119) ist $2,8 \cdot 10^7$. Für den Einfluss des Druckes auf die Eigenfrequenz vergl. *E. Grüneisen*, ZS. f. Elektrochem. 17 (1911), p. 737.

*mann*⁸⁴⁵) bringt die Eigenfrequenz mit der Schmelztemperatur T_s , dem Molekulargewicht und dem Molekularvolumen in Beziehung⁸⁴⁶). In

$$\nu = k_E \beta_T^{-1/2} M^{-1/2} v_M^{1/6} = k_L T_s^{1/2} M^{-1/2} v_M^{-1/3} \quad (121)$$

sind die *Einstein*'sche und die *Lindemann*'sche Beziehung vereinigt.

d) Ein ähnliches *Verschwinden von Freiheitsgraden*, wie sich in der *Einstein*'schen Theorie (c) den Eigenfrequenzen entsprechend ergibt, folgt auch aus der Annahme, dass bei tiefer Temperatur eine atomfeste (Nr. 57b) Bindung zwischen den verschiedenen Atomen auf-trete, die schliesslich bis zur Agglomeration des ganzen Körpers zu einem atomfesten Molekül bei $T = 0$ gehen könnte (vergl. Fussn. 836).

e) Bei der ersten Aufstellung seines Wärmethorems (vergl. Nr. 83i) nahm *Nernst*⁸⁴⁷) an, dass bei sehr tiefer Temperatur die Atomwärme im flüssigen (glasig-amorphen) Aggregatzustande und in den verschiedenen allotropischen kristallisierten Zuständen denselben Wert hat (für den gasförmigen Zustand vergl. Nr. 56b), und auch unabhängig von der Natur der andern Elemente, mit denen das Atom verbunden ist, was dem *Neumann-Kopp*'schen Gesetz entsprechen würde. Er setzte behufs Ableitung der chemischen Konstante (Nr. 83i) die Atomwärme bei $T = 0$ für alle Elemente gleich, und zwar 1,5 (vergl. Nr. 56b und Fussn. 661). Neuerdings bringt aber *Nernst*⁸⁴⁸) sein Wärmethorem mit der *Einstein*'schen Theorie (vergl. c) in Verbindung, nach der bei tiefen Temperaturen im Wärmegleichgewicht die Atome nur in geringer Zahl in Schwingung versetzt werden, und daher die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen asymptotisch Null zustrebt⁸⁴⁹).

845) *F. A. Lindemann*. Physik. ZS. 11 (1910), p. 609. Vergl. auch *A. Stein*, Physik. ZS. 11 (1910), p. 1209. Für die Darstellung von γ_ν durch Gl. (120) wird von *Nernst* und *Lindemann*⁸⁴⁰) $k_L = 2,80 \cdot 10^{12}$ gefunden.

846) Für eine Beziehung zur Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 119 (1911), *W. Nernst*, Berlin Sitz.-Ber. 1911, p. 306, *F. A. Lindemann*, *ibid.* p. 316. Bei der Wahl der Frequenz des Quecksilbers, welche zur Vorhersagung des Verschwindens des Widerstandes desselben im Gebiet der Heliumtemperaturen führte, ging *Kamerlingh Onnes* davon aus, dass seinem Ähnlichkeitssatz entsprechend ν^{-1} proportional der in Nr. 27 eingeführten, einem jedem Stoff eigenen Zeiteinheit ist, vergl. *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 123 (1911), p. 7 Fussn. 2, wo derselbe auch hervorhebt, dass er sich einfach der schon vorliegenden *Lindemann*'schen Formel hätte bedienen können.

847) *W. Nernst* [b] p. 121.

848) *W. Nernst* [c] p. 700. J. chim. phys. 8 (1910), p. 228. Vergl. weiter *W. Nernst*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 976.

849) Dabei wird dann bei Anwendung auf den flüssigen Zustand die Temperatur so tief gedacht werden müssen, dass derselbe in den glasig-amorphen Zustand über-

Dieser bei tiefen Temperaturen geringen Zahl der schwingenden Atome würde weiter entsprechen, dass bei tiefer Temperatur auch der Ausdehnungskoeffizient⁸⁵⁰⁾ von amorphen oder kristallisierten Substanzen der Null zustrebt (vergl. *f*, vergl. auch *Thiesen* Fussn. 832). Aus Gl. (156) Enc. V 3, Art. *Bryan*, folgt dann, dass *s* bei $T = 0$ vom Druck unabhängig ist. Kombiniert mit dem *Nernst'schen* Wärmetheorem in der ursprünglichen Fassung, nach der die Entropie in verschiedenen festen, bzw. glasig-amorphen Aggregatsformen bei gleichem Druck und $T = 0$ gleich sei (Nr. 83i), und dem experimentellen Ergebnis über das Verschwinden der spezifischen Wärme bei tiefer Temperatur führt dieses zu der von *Planck*⁸⁵¹⁾ gegebenen erweiterten Fassung des *Nernst'schen* Wärmetheorems, nach der bei $T = 0$ die Entropie unabhängig vom Druck und vom Aggregatzustand der Substanz (gasförmig ausgeschlossen) einen bestimmten endlichen Wert annimmt, der dann als geeigneter Nullpunkt für dieselbe anzusehen ist⁸⁵²⁾.

f) Was die thermische Zustandsgleichung betrifft, so hat, ausgehend von denselben Annahmen wie *Richarz* (vergl. *a*), *Mie*⁸⁵³⁾ eine kinetische

gegangen ist. Die Tatsache dass, wie *Dewar*, Proc. Roy. Inst. March 25, 1904, fand, die spezifische Wärme des flüssigen H_2 gleich der des in Palladium okkludierten ist, liegt dann also ausserhalb des Gültigkeitsbereichs der dem *Nernst'schen* Wärmetheorem zu Grunde liegenden Annahme betreffs der spezifischen Wärme.

850) *W. Nernst*. J. chim. phys. 8 (1910), p. 228. Physik. ZS. 12 (1911), p. 976. Aus dem obengenannten additiven Verhalten der spezifischen Wärme und der *Grüneisen'schen* Beziehung (vergl. *f*) würde folgen, dass der Ausdehnungskoeffizient bei $T = 0$ auch eine rein additive Eigenschaft ist, vergl. *Nernst* [b] p. 122.

851) *M. Planck* [a] p. 266.

852) Das *Nernst'sche* Wärmetheorem, schon in der ursprünglichen Fassung, ermöglicht es, durch die Gleichung

$$\lambda_{\text{umw koex}} = T_{\text{koex}} \int_0^{T_{\text{koex}}} \frac{1}{T} \left(\frac{\partial \lambda_{\text{umw}}}{\partial T} \right)_p dT$$

die Temperatur T_{koex} , bei der die betrachteten festen bzw. glasig-amorphen Phasen (z.B. monokliner und rhombischer Schwefel, vergl. *W. Nernst* [c] p. 703, *M. Planck*, Fussn. 851) unter dem Druck p koexistieren können, aus Messungen der Umwandlungswärme λ_{umw} zwischen $T = 0$ und T_{koex} , oder wenn $\gamma_p'' - \gamma_p'$ statt $\left(\frac{\partial \lambda_{\text{umw}}}{\partial T} \right)_p$ geschrieben wird, die Umwandlungswärme bei der Koexistenztemperatur aus Messungen der spezifischen Wärmen zu berechnen.

853) *G. Mie*. Ann. d. Phys. (4) 11 (1903), p. 657. Vergleiche auch *K. F. Slotte*, Öfv. Finsk. Vet. Soc. Förh. 35 (1892), p. 16, 38 (1896), p. 64, Acta Soc. scient. Fenn. 26 (1900), Nr. 5, 40 (1914) Nr. 8, Öf. Finska Vet. Soc. Förh. 53 (1910) Nr. 1,

Theorie der einatomigen Körper entwickelt, in welcher u. A. aus dem *Clausius*'schen Virialsatze und bei Annahme eines *van der Waals*'schen Kohäsionsdrucks als angenäherte Zustandsgleichung für die festen einatomigen Körper die Gleichung

$$pv = \frac{r+2}{2} RT + \frac{r}{3} b_{\text{MIE}} v^{-\frac{r}{3}} - a_w v^{-1} \quad (122)$$

abgeleitet wird. Dabei ist das Potential der elastischen Abstossungskraft der Atome der r^{ten} Potenz des Abstandes umgekehrt proportional gesetzt. *Mie* leitet aus Gl. (122) die Beziehung.

$$\alpha_p \beta_T^{-1} v = \frac{r+2}{2} R \quad (123)$$

ab⁸⁵⁴), findet dieselbe für viele Metalle annähernd erfüllt, wenn für die Metalle, welche der Theorie am besten folgen, $r = 5$ angenommen wird⁸⁵⁵). Auch *Grüneisen*, nachdem er früher⁸⁵⁶) experimentell für

der theoretisch verschiedene Eigenschaften der Metalle (z. B. Wärmedruck und Elastizität) ableitet, wie auch *W. Sutherland*, *Phil. Mag.* (5) 32 (1894), p. 215 u. 524, welcher ebenfalls mögliche Änderungen der Moleküle mit der Temperatur in Betracht zu nehmen versucht.

Gl. (122) beansprucht nur Gültigkeit für solche Temperaturen, bei denen $\gamma_v = 3R$ (vergl. c). Eine Weiterentwicklung dieser Theorie für Temperaturen, bei denen dieses nicht mehr gilt, zugleich eine Verknüpfung mit den *Einstein-Nernst*'schen Vorstellungen (vergl. c) gibt *E. Grüneisen*, *Verh. d. D. physik. Ges.* 13 (1911), p. 836, *Physik. ZS.* 12 (1911), p. 1023. Derselbe ersetzt dabei das Glied $\frac{r+2}{2} RT$ in Gl. (122) durch

$$\frac{r+2}{6} \int_0^T \gamma_v dT, \text{ findet } a_w \text{ für Elemente mit sehr verschiedenem Atomgewicht relativ}$$

wenig verschieden und leitet bei der weiteren Annahme, dass die relative Ausdehnung vom absoluten Nullpunkt bis zum Schmelzpunkt für verschiedene einatomige Stoffe gleich ist, eine angenäherte Beziehung zwischen der Änderung des Schmelzpunktes durch Druck und der Kompressibilität ab.

854) Dieselbe ergibt sich schon aus der allgemeinen Form

$$pv = \frac{r+2}{2} RT + f(v).$$

855) Im Gegensatz zu der *van der Waals*'schen Auffassung (Atomkerne und freie Räume um die Kerne) denkt *Th. W. Richards*, *Proc. Am. Soc. of Arts and Sc.* 37 (1901), p. 1 und 397, 38 (1902), p. 293, 39 (1904), p. 581 = *ZS. physik. Chem.* 49 (1904), p. 15, sich die Atome als aneinanderschliessende zusammendrückbare Kraft-

Metalle α_p/γ_v nahezu unabhängig von T gefunden hatte, findet⁸⁵⁷⁾ eine Gl. (123) entsprechende Beziehung zwischen $\alpha_v = v\alpha_p/\beta_T$ und γ_v angenähert erfüllt.

Die weiteren Beobachtungen und Rechnungen *Grüneisen's*⁸⁵⁸⁾ über den Ausdehnungskoeffizienten bei tiefen Temperaturen weisen tatsächlich in der in e erörterten Richtung, dass nämlich dieser Koeffizient für tiefe Temperaturen sehr klein wird. Andererseits kann für Temperaturen, bei denen $\gamma_p - \gamma_v$ nicht in Betracht kommt (vergl. Fussn. 842), die experimentell bestätigte Beziehung $\alpha_p/\gamma_v =$ unabhängig von der Temperatur (vergl. oben) ganz aus dieser der *Planck's*chen Erweiterung des *Nernst's*chen Wärmetheorems entsprechenden Annahme über das Verschwinden von α_v bei $T = 0$ und aus Gl. (120) für γ_v abgeleitet werden⁸⁵⁹⁾. Weitere experimentelle Bestimmungen sind erwünscht, um zu einer genaueren Kenntnis der schon von *Nernst* [b] p. VIII vermuteten Gesetzmässigkeiten bei tiefen Temperaturen in Anschliessung an das *Nernst's*che Wärmetheorem zu kommen. Siehe weiter für Untersuchungen von Elastizität, Kohäsion, Dilatation bei tiefen Temperaturen: *Dewar*⁸⁶⁰⁾, *Travers, Senter* und *Jaquerod*⁸⁶⁵⁾, *Kamerlingh Onnes*

felder, die zwei attraktive, etwas unbestimmt definierte Eigenschaften besitzen, chemische Affinität und Gravitation (= Kohäsion), „welche in irgend einer reziproken Verwandtschaft zu einander stehen“. Zur Prüfung seiner Theorie sind wertvolle experimentelle Untersuchungen gemacht von *Richards* und *W. N. Stull, F. N. Brink, F. Bonnet Jr., J. H. Matthews*, ZS. physik. Chem. 61 (1907), p. 77, 100, 174, 183, 449.

Eine Theorie von *W. Barlow* und *W. J. Pope*, J. Chem. Soc. 89 (1906), p. 1675, 91 (1907), p. 1150, 93 (1908), p. 1528, 97 (1910), p. 2308, vergl. *W. J. Pope*, Nature 84 (1910), p. 187, trachtet durch dichte Aufeinanderpackung von Kugeln, deren jede einem Atom zugeordnet ist, und deren Radius mit der Valenz zusammenhängt, bestimmte kristallographische Eigenschaften zu erklären, und setzt ebenfalls das Atomvolumen variabel.

856) *E. Grüneisen*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 211, 33 (1910), p. 65.

857) *E. Grüneisen*, Ann. d. Phys. (4) 26 (1908), p. 393. Vergl. aber *M. Thiesen*, Fussn. 832, wozu *E. Grüneisen*, Fussn. 858.

858) *E. Grüneisen*, Ann. d. Phys. (4) 33 (1910), p. 33. Verh. d. D. physik. Ges. 13 (1911), p. 426, 491. Vergl. auch Fussn. 853. Auf die beschleunigte Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten des Platins bei tiefen Temperaturen wurde zuerst hingewiesen von *H. Kamerlingh Onnes* und *J. Clay*, Fussn. 865.

859) Vergl. *E. Grüneisen*, Fussn. 844. Beim Auftreten mehrerer Eigenfrequenzen (vergl. Fussn. 840) würde jene Beziehung nicht mehr gelten. Die bis in flüssigem Wasserstoff ausgedehnten Messungen der Ausdehnungskoeffizienten einiger Metalle durch *Ch. L. Lindemann*, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1197, geben eine Bestätigung der *Grüneisen's*chen Beziehung.

860) *J. Dewar*, London Proc. Roy. Soc. 70 (1902), p. 237.

und *Heuse*⁸⁶⁵), sowie denselben und *Clay*⁸⁶⁵), *Scheel*⁸⁶¹), *Scheel* und *Heuse*⁸⁶²), *Henning*⁸⁶³), *Kamerlingh Onnes* und *Braak*⁸⁶⁴), u.s.w.⁸⁶⁶).

g) Die Begründung einer thermischen Zustandsgleichung für alle drei Aggregatzustände⁸⁶⁷) hängt selbstverständlich auf das engste zusammen mit der Kontinuitätsfrage (vergl. Nr. 73, 32a und 47b) und wird von den Prinzipien der statistischen Mechanik (Nr. 46), eventuell mit Heranziehung der Gleichgewichtsgesetze der molekularen Schwingungen (vergl. c und e und Fussn. 517) beherrscht (vergl. Nr. 70a). Siehe auch die in Fussn. 827 genannte Arbeit von *Thiesen* sowie die von *Mie*⁸⁵³) und *Sutherland*⁸⁵³). Man kann bei passender Bestimmung der Funktionen a_w , b_w , und R_w die *van der Waals'sche* Hauptzustandsgleichung auch auf die verschiedenen festen Aggregatzustände anwenden. *Kamerlingh Onnes* und *Happel*⁸¹³) haben den wesentlichen Unterschied dieser Zustände in Hinsicht auf die Dichte gesucht in einer weiteren unter dem *Boltzmann'schen* Verteilungsgesetz (Nr. 46a) stehenden Volumänderung des Moleküls von ähnlicher Art wie die, welche in Nr. 43 eingeführt wurde, und deren Bedeutung für die Bildung des Solidkammes in Nr. 73a angegeben wurde. Es kommt Ref. nicht unwahrscheinlich vor, dass eine derartige Volumänderung näher in dem Aussterben von Schwingungen begründet ist von derselben Art, wie in Nr. 43d erwähnt wurde.

Bei der von *Traube*⁸⁶⁸) gemachten Anwendung der *van der Waals's-*

861) *K. Scheel*. Verh. d. D. physik. Ges. 9 (1907), p. 3 u. 717.

862) *K. Scheel* und *W. Heuse*. Verh. d. D. physik. Ges. 9 (1907), p. 449.

863) *F. Henning*. Ann. d. Phys. (4) 22 (1907), p. 631.

864) *H. Kamerlingh Onnes* und *C. Braak*. Leiden Comm. Nr. 106 (1908).

865) *M. W. Travers*, *G. Senter* und *A. Jaquerod*, Phil. Trans. A 200 (1902), p. 138. *H. Kamerlingh Onnes* und *W. Heuse*. Leiden Comm. Nr. 85 (1903). *H. Kamerlingh Onnes* und *J. Clay*. Leiden Comm. Nr. 95b (1906) und Suppl. Nr. 17 (1907).

866) *H. G. Dorsey*, Phys. Rev. 25 (1907), p. 88, 27 (1908), p. 1, 30 (1910), p. 271. *E. Cohen* und *J. Olie Jr*, Leiden Comm. Nr. 113 (1909). Weiter noch über Wärmeleitfähigkeit *Ch. H. Lees*, Phil. Trans. A 208 (1908), p. 381, *A. Eucken*, Ann. d. Phys. (4) 34 (1911), p. 185, Physik. ZS. 12 (1911), p. 1005, über innere Reibung der Metalle *C. E. Guye* und *V. Freederickz*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 26 (1908), p. 679, 29 (1910), p. 49, 261, *C. E. Guye* und *H. Schapper*, Arch. sc. phys. et nat. (4) 30 (1910), p. 133.

867) Schon *C. M. Guldberg*⁸²²) bemerkte, dass die wahre Zustandsgleichung, die nicht unwahrscheinlich aus einer unendlichen Reihe bestehe, die drei Aggregatzustände umfassen soll.

868) *I. Traube*, ZS. anorg. Chem. 34 (1903), p. 413, Jahrb. f. Radioakt. u. Elektronik 3 (1907), p. 168, Verh. d. D. physik. Ges. 11 (1909), p. 231, vergl.

sehen Hauptzustandsgleichung auf den festen Zustand wird (vergl. Nr. 86h) dieselbe mit besonderen, dem festen Zustand eigenen Konstanten a_w , b_w und R_w zur Berechnung dieser Grössen aus einem Volumen und dem dazu gehörenden Ausdehnungskoeffizienten unter 1 Atm einfach

$$\frac{a_w}{v^2} = \frac{R_w T}{v - b_w} \quad (124)$$

geschrieben. Die Verdampfungswärme wird dann für einige Metalle mit $\frac{a_w}{v} + R_w T$ stimmend gefunden. In roher Annäherung stimmt mit jenem Ansatz auch die von *Traube* gefundene angenäherte Beziehung (vergl. Nr. 86h), dass für verschiedene Metalle bei derselben Temperatur

$$\frac{a_w}{v^2} \cdot \sqrt{v\beta_T} = \text{konst.} \quad (125)$$

Bei der geringen Änderung von v der wahrscheinlich grossen von $v - b_w$ gegenüber scheint es nicht möglich aus den Versuchen auf die Richtigkeit der Darstellung des Kohäsionsdrucks bei konstanten a_w , b_w , R_w zu schliessen.

*Van Laar*⁸⁶⁹⁾ hat eine Theorie des Festwerdens auf Grund der Annahme von Assoziation gegeben. Diese Theorie beruht ebenso wie die obengenannte graphische Darstellung von *Kamerlingh Onnes* und *Happel* darauf, dass eine Änderung von b_w angenommen wird. Der Betrag dieser Änderung unter verschiedenen Umständen wird auf Grund der Vorstellung, dass dieselbe durch die Assoziation ausgelöst wird, berechnet und eingehend diskutiert.

h) Während seit der theoretischen Ableitung des Gesetzes der korrespondirenden Zustände von *van der Waals* (vergl. Nr. 26) schon viele Untersuchungen vorliegen, welche sich auf dieses Gesetz, insoweit es fluide Phasen anbelangt, beziehen (Abschn. IIb, c), sind nur noch wenige Versuche gemacht, auch den festen Zustand in dem Gesetz zu umfassen. Eine erste Andeutung finden wir in der zuerst von *de*

auch Fussn. 498. *Traube's* Begründung der Aussage, dass der kubische Ausdehnungskoeffizient des Kovolumens¹⁷³⁾ $\frac{1}{273}$ ist, unterliegt nach *C. Benedicks*, ZS. anorg. Chem. 47 (1905), p. 455, sehr ernsten Bedenken. Tatsächlich wird dieselbe erst einigermaßen gestützt durch die anderen im Text genannten Anwendungen von *Traube*.

869) *J. J. van Laar*, Amsterdam Akad. Versl. Febr. 1909—Mai 1911, p. 828, 956, 27, 97, 405, 675, 3, [e].

*Heen*⁸⁷⁰), später von *Lémeray*⁸⁷¹) aufgefundenen Beziehung, dass das Produkt der Schmelztemperatur und des Ausdehnungskoeffizienten (bei gewöhnlicher Temperatur genommen) für verschiedene Stoffe, wie *de Heen* fand innerhalb verschiedener Gruppen, dasselbe ist oder in der von *Carnelley*⁸⁷²) ausgesprochenen allgemeinen Regel, dass, je niedriger der Schmelzpunkt eines Elementes, desto grösser sein Ausdehnungskoeffizient ist. Nach *Wiebe*⁸⁷³) ist das mit der Schmelztemperatur multiplizierte Produkt der Molekularwärme und des Ausdehnungskoeffizienten (beide bei gewöhnlicher Temperatur genommen) für verschiedene Stoffe dasselbe. Daraus geht mit Hilfe des für die betrachteten Stoffe bei der genannten Temperatur gültigen Gesetzes von *Dulong* und *Petit* der *de Heen*'sche Satz hervor. *Walden*⁸⁷⁴) findet die molekulare Schmelzwärme, dividirt durch die Schmelztemperatur, konstant (vergl. Nr. 87*b*). Man kann dies Alles dadurch ausdrücken, dass die Schmelzpunkte, somit auch gleiche Fraktionen derselben, übereinstimmende Temperaturen des festen Zustandes sind⁸⁷⁵).

Die Betrachtung der durch die *Einstein-Nernst*'sche Theorie der spezifischen Wärme in den Vordergrund des Interesses gerückten molekularen Eigenfrequenzen ergibt, dass in Gebieten, in denen Abweichungen vom *Dulong-Petit*'schen Gesetz merklich werden, die Gültigkeit des Korrespondenzgesetzes an die Bedingung gebunden ist, dass in der Bestimmung dieser Zustände nur *eine* Zeitgrösse eingeht, und diese also auch jene Frequenzen bestimmt. Die Schätzung der Eigenfrequenz des Quecksilbers, die für das elektrische Leitvermögen in Betracht kommt, durch *Kamerlingh Onnes*⁸⁴⁶), sowie die von ihm⁸⁷⁶) gegebene Ableitung der *Lindemann*'schen Formel Gl. (121) beruhen auf der Annahme, dass dieses der Fall ist.

Wenn zwei Stoffe auch im festen Zustande dem Gesetze der korrespondierenden Zustände unterliegen⁸⁷⁷), so werden bei korrespondirender

870) *P. de Heen*. Bruxelles Bull. de l'Acad. des Sc. (2) 41 (1876), p. 1019.

871) *Lémeray*, Paris C. R. 131 (1900), p. 1291.

872) *Th. Carnelley*. Ber. d. D. chem. Ges. 11 (1878), p. 2289; 12 (1879), p. 439. Auch *J. v. Panayef*, Ann. d. Phys. (4) 18 (1905), p. 210.

873) Siehe *H. F. Wiebe*, Verh. d. D. physik. Ges. 8 (1906), p. 91.

874) *P. Walden*. ZS. f. Elektrochem. 14 (1908), p. 713.

875) Auch von *V. Kourbatow*, J. chim. phys. 6 (1908), p. 337, und *W. Broniewski*, J. chim. phys. 4 (1906), p. 285, 5 (1907), p. 57 u. 609, ausgesprochen.

876) *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 123 (1911), p. 8. Vergl. auch *A. Einstein*, Fussn. 839.

877) Eine Anwendung, bei welcher übereinstimmende Zustände für den festen Zustand auch als solche für den Fluidzustand angesehen werden, ist die Voraus-

spezifischer Wärme auch ihre reduzierten vervollständigten *Gibbs'schen* Energieflächen (vergl. Nr. 63 und 72a) einander gleich sein⁸⁷⁸). Abweichungen dieser Flächen untereinander geben ebenso zusammen mit Unterschieden in den reduzierten Isothermen. Wenn man ohne Zweifel auch höhere Virialkoeffizienten als in Nr. 36 herbeiziehen muss, so wird man die verschiedenen Stoffe in allen drei Aggregatzuständen wahrscheinlich doch wohl durch dasselbe Isothermpolynom vorstellen können. Abweichungen des Gesetzes der übereinstimmenden Zustände werden sich vielleicht dann auch zeigen in Unterschieden zwischen den reduzierten Virialkoeffizienten von niedriger Ordnung, und die Abweichungen der Stoffe im fluiden Zustand werden dann schon empirisch in Verbindung gebracht werden können mit den Eigentümlichkeiten des festen Zustandes (vergl. Nr. 47b und Fussn. 878). In der Theorie werden diese Abweichungen sich vielleicht auch als dadurch beherrscht herausstellen, dass an Stelle der für die Bestimmung der übereinstimmenden Zustände im fluiden Zustand maassgebenden Zeitgrösse Z die für den festen Zustand charakteristische Zeitgrösse Z' (vergl. oben und Fussn. 846) hervortritt.

75. Berücksichtigung der festen Phasen in den Fundamentalflächen für Gemische. α) Zur Ableitung der Koexistenzbedingungen binärer Gemische⁸⁷⁹) bei Temperaturen, bei denen feste Phasen auftreten können, ist wieder die *van der Waals'sche* \mathfrak{F}_{vTx} , x, v -Fläche am meisten geeignet⁸⁸⁰). Am leichtesten übersehbar ist der Fall, dass nur eine feste Phase auftritt; dabei trifft es sehr häufig zu, dass die mit andren koexistirende feste Phase insoweit nachweisbar aus nur einer Komponente besteht. Die \mathfrak{F}_{vTx} , v, x -Fläche für T hat dann an den Solidteil der \mathfrak{F}_{vT} -Isotherme dieser Komponente anschliessend eine Solidspitze, die, besonders in der x -Richtung äusserst schnell abfallend, dennoch Nr. 73 entsprechend als mit dem Liquidkamm kontinuierlich verbunden aufzufassen sein wird⁸⁸¹). Es tritt dabei die Möglichkeit einer vier-

berechnung des kritischen Punktes Gas-Liquid aus Eigenschaften des festen Zustandes Fussn. 322.

878) Siehe *H. Kamerlingh Onnes* und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903).

879) Wir werden uns auf diese beschränken. Wie für mehrkomponentige Stoffe zu verallgemeinern ist, ist durch Vergleichung mit Nr. 69 einleuchtend.

880) *J. D. van der Waals* [e] Okt., Nov. 1903, vergl. weiter die v, x -Diagramme: *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b] p. 359 u. f., *A. Smits*, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1903, Juni 1904, *J. P. Kuenen* [b] p. 184.

881) Eine wenn auch äusserst geringe Löslichkeit auch in der festen Phase wird wohl immer angenommen werden müssen. Dennoch wird in vielen Fällen

punktigen Berührungsebene auf, entweder bei beschränkter Mischbarkeit im flüssigen Zustande (Nr. 68a) die Koexistenz von einer Gas-, zwei Flüssigkeits- und einer festen Phase darstellend, oder wenn zwei den beiden Komponenten entsprechende Solidspitzen auftreten, von einer Gas-, einer Flüssigkeits- und zwei festen Phasen.

Bakhuis Roozeboom, [b] Tafel I und II, hat die Koexistenzbedingungen binärer Gemische, auch für Temperaturen, bei denen feste Phasen auftreten, in einem p, T, x -Modell zur Darstellung gebracht⁸⁸²); dabei wurde angenommen, dass in den \mathfrak{F}_{vTx} -Flächen nur die zwei den Komponenten entsprechenden Solidspitzen auftreten, dass die Komponenten im flüssigen Zustande unbeschränkt mischbar sind, und dass bei den Faltenpunkttemperaturen Liquid-Gas feste Phasen nicht auftreten. Der vierfachen Berührungsebene entspricht in dieser Figur der *Quadrupelpunkt*. Das Zusammentreten von festen Phasen mit den kritischen Erscheinungen Liquid-Gas behandelte zuerst *Smits*⁸⁸³).

Es können die Verhältnisse sehr verwickelt werden, besonders wenn auch die verschiedenen allotropischen Zustände sowie das Auftreten von festen Lösungen, Mischkristallen oder Verbindungen zwischen den Komponenten (z. B. Kristallwasser u. s. w.) in Betracht gezogen werden. Auf diese Verhältnisse, an denen sich die neuere Metallographie anknüpft, weiter einzugehen verbietet der für diesen Art. vorgesehene Raum.

b) *Van Laar*⁸⁸⁴) leitete aus \mathfrak{F}_{pTx} unter Zugrundelegung der *van der Waals'schen* Hauptzustandsgleichung, Gl. (14), für binäre Gemische, die Gleichung der *Schmelzkurve* im T, x -Diagramm (für $p = \text{konst.}$) ab für den Fall, dass nur die eine Komponente als feste Phase auftritt.

davon abgesehen werden können und der Solidkamm der \mathfrak{F}_{vTx} , v, x -Fläche für T als eine isolirte Spitze (Fussn. 105) behandelt werden können.

882) Es sind diese Figuren zum Klassifiziren und Übersehen der Experimentalergebnisse, besonders bei sich ändernder Temperatur, sehr geeignet (vergl. Nr. 67b). Zur Ableitung der besondern Verhältnisse wird man aber immer zu den Fundamentalfächen zurückgreifen müssen (vergl. *van der Waals* Fussn. 880, vergl. auch Fussn. 731).

883) *A. Smits*. Amsterdam Akad. Versl. Sept., Dez. 1903, Juni 1904, Sept. 1909. *H. W. Bakhuis Roozeboom* und *E. H. Büchner*, Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1905. *F. E. C. Scheffer*, Amsterdam Akad. Versl. Juni 1910.

884) *J. J. van Laar*, Amsterdam Akad. Versl. Dez. 1902, Jan. 1903, Jan. 1904, vergl. auch *H. W. Bakhuis Roozeboom* [b] p. 274.