

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_0440

LOG Titel: 71. Der kristallinische Zustand

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 these 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

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

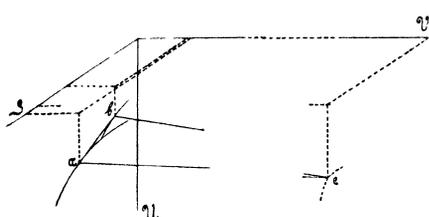


Fig. 65.

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° 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