

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_0441

LOG Titel: 72. Mehrere Kristallzustände

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

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

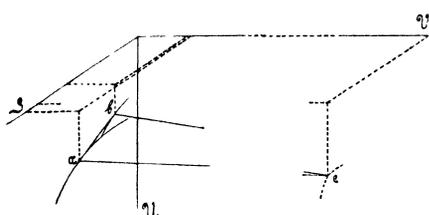


Fig. 65.

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 (Rauhfröstlinie)* 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

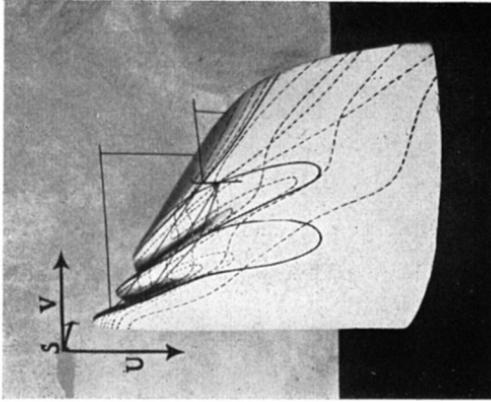


Fig. 67.

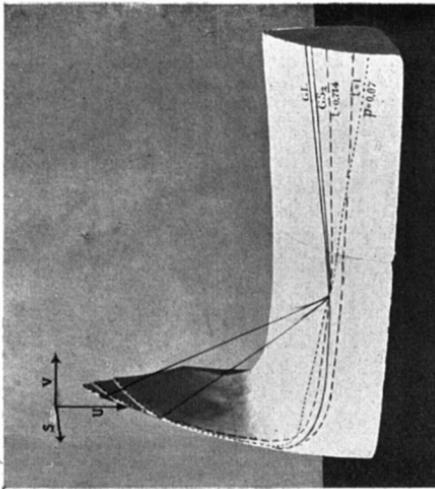


Fig. 66.

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

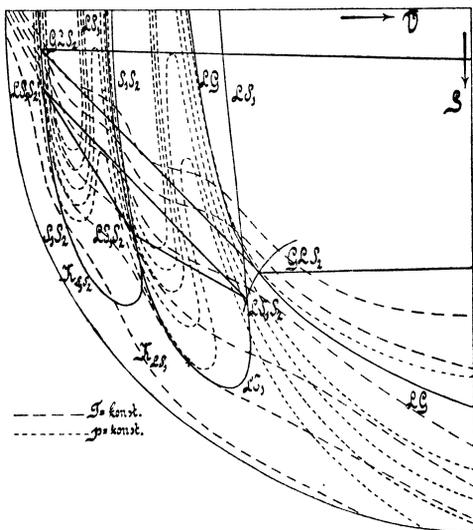


Fig. 68.

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

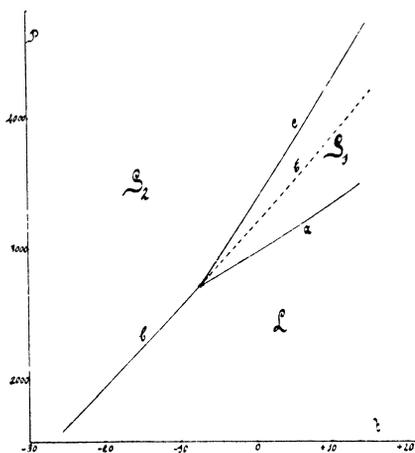


Fig. 69.

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).

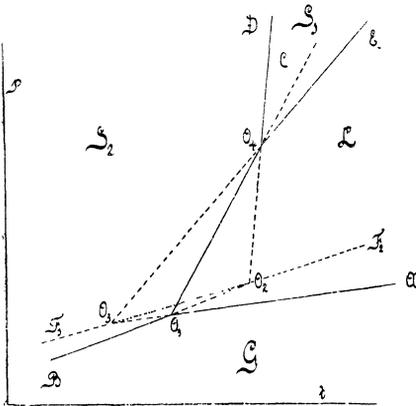


Fig. 70.

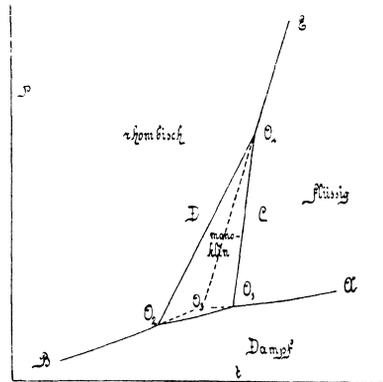


Fig. 71.

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 Molekülararten 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).