

## 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\_0442

**LOG Titel:** 73. Die Ergänzung der experimentellen Fundamentalfläche durch Extrapolation. Die Frage der Kontinuität des kristallinen und des fluiden bzw. glasigen Aggregatzustandes

**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](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

(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 Spinodale<sup>810</sup>) begrenzten] labile Zwischenzustände<sup>811</sup>) 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 kann<sup>812</sup>). 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, nötig<sup>813</sup>). 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 ist<sup>814</sup>).

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*<sup>815</sup>, *Planck*<sup>816</sup> und gestützt auf die angeführten Gründe von *Kamerlingh Onnes* und *Happel*<sup>813</sup>) 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 ist<sup>817</sup>), 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 <sup>818)</sup> <sup>819)</sup>.

---

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 (1914), 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*<sup>813</sup>). 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  $SL$  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, schneiden<sup>820</sup>). 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

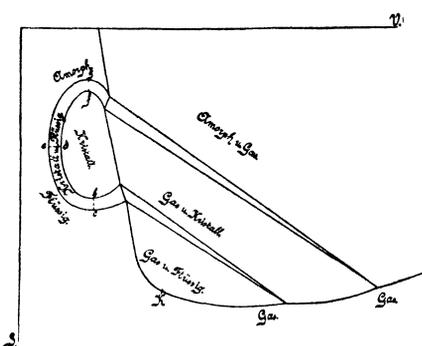


Fig. 72.

den kontinuierlichen Übergang kristallisiert-flüssig (amorph) verneint, und ebenso nach *van Laar*<sup>869</sup>) 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 assoziierten<sup>821</sup>) 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. 1914, 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 <sup>822)</sup> 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 <sup>823)</sup> 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  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  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