**5. Anomalien der spezifischen Wärme
gewisser Legierungen;
von Oskar Richter.**

Um den Einfluß der Elektronen auf die spezifische Wärme von Metallen bzw. Legierungen zu untersuchen, unternahm ich im Jahre 1906 im Physikalischen Institute der Universität zu Marburg eingehende kalorimetrische Beobachtungen an gewissen Legierungen. Ich ging dabei aus von den Untersuchungen, die A. Matthiessen¹⁾, C. Calvert und R. Johnson²⁾, sowie F. A. Schulze³⁾ über die elektrische und thermische Leitfähigkeit bestimmter Legierungen angestellt hatten, und kam zu dem Ergebnisse, daß die freien elektrischen Elementarquanten für die spezifische Wärme der Metalle wohl höchstens nur eine untergeordnete Rolle spielen. Ausführlich habe ich⁴⁾ über diese meine Beobachtungen berichtet in meiner Dissertation, in den Annalen der Physik und insbesondere über die Herstellung einer eigenen, sehr empfindlichen Apparatur in der Zeitschrift für Instrumentenkunde. Mit demselben Beobachtungsmaterial konnte man auch an die Untersuchung einer zweiten Frage herantreten, nämlich jener, ob die von F. Richarz⁵⁾ zur Begründung des Gesetzes von Dulong und Petit

1) A. Matthiessen, Pogg. Ann. **110**. p. 190. 1860.

2) C. Calvert u. R. Johnson, Phil. Trans. Roy. Soc. London **148**. p. 349. 1858.

3) F. A. Schulze, Ann. d. Phys. **9**. p. 555. 1902.

4) O. Richter, Marburger Diss. 1908; Ann. d. Phys. **39**. p. 1590. 1912; Zeitschr. f. Instrumentenk. **32**. p. 177, 234. 1912.

5) F. Richarz, Sitzungsber. d. Phys. Ges. zu Berlin, 24. Febr. 1893; Wied. Ann. **48**. p. 708. 1893; **67**. p. 704. 1899; Naturw. Rundsch. **9**. p. 221 u. 237. 1894; **15**. p. 221. 1900; Limpricht-Festschrift, Greifswald 100; Sitzungsber. d. Ges. z. Bef. d. ges. Naturw. zu Marburg 1904, p. 61; 1905, p. 100; Zeitschr. f. anorg. Chem. **58**. 1908; Marburger Sitzungsber. **3**. 1912; Ann. d. Phys. **39**. p. 1617. 1912.

gegebene „kinetische Theorie fester Elemente“ sowie deren Folgerungen auch auf *Gemische von Elementen* ausdehnbar seien. Die aus der genannten Theorie gefolgerte Regel, daß *ein Element in demjenigen Zustande die größere spezifische Wärme hat, in welchem es die geringere Dichte besitzt*, hat sich nämlich nach den zu ihrer Prüfung im Marburger Physikalischen Institute eigens angestellten Untersuchungen an chemisch isolierten Elementen, und zwar an Metalloiden mit allotropen Modifikationen durch A. Wigand¹⁾ und an Metallen in verschiedenem Bearbeitungszustande durch W. Schlett²⁾, ausnahmslos bestätigt gefunden.

Zur Untersuchung der Frage, wie sich zu der Richarzschen Regel wohl *Gemische von Elementen* stellen, schienen Metalllegierungen sehr geeignet zu sein, da man festgestellt hat, daß beim Zusammenschmelzen von Metallelementen zu Legierungen sich vielfach andere Dichteverhältnisse einstellen, als man nach der prozentualen Teilnahme der einzelnen Elemente erwarten sollte, und als man nach der sogenannten Mischungsregel, die auf der Auffassung beruht, daß Legierungen sich in physikalischer Hinsicht wie mechanische Gemenge ihrer Komponenten verhalten, berechnen würde. Gilt nämlich auch für solche Fälle die Richarzsche Regel, so müssen die beobachteten Werte der spezifischen Wärme der Legierung in *den* Mischungsverhältnissen größer sein als die nach der Mischungsregel berechneten, in welchen die beobachteten Werte der Dichte kleiner sind als die nach der Mischungsregel berechneten, und umgekehrt. Die Abweichung des physikalischen Verhaltens einer *Legierung* gegenüber dem gleichartigen Verhalten des *mechanischen Gemenges* aus denselben Komponenten — das letztere etwa in sehr fein pulverisiertem Zustande, für den die sogenannte Mischungsregel für physikalische Eigenschaften in jedem Falle gilt — könnte in bestimmten Fällen vielleicht mit einer „*Allotropierung*“ beim Zusammenschmelzen verglichen werden, so z. B. der Dichteunterschied zwischen mechanischem Gemenge und Legierung mit dem Dichteunterschied zwischen allotropen Modifikationen ein und desselben Elementes. Andere Abweichungen des

1) A. Wigand, Diss. Marburg 1905; Ann. d. Phys. **22**, p. 64 u. 99. 1907.

2) W. Schlett, Diss. Marburg 1907; Ann. d. Phys. **26**, p. 201. 1908.

physikalischen Verhaltens der Legierungen von der Mischungsregel, so vor allem die starken Schmelzpunktserniedrigungen bei ganz geringen Beimengungen einer Komponente, haben dazu geführt, die Legierungen als *feste Lösungen* zu betrachten, während man aus wiederum anderen Eigentümlichkeiten der Legierungen gegenüber ihren Komponenten auf die Bildung von *chemischen Verbindungen* in ihnen nach einfachen Atomverhältnissen schließen zu müssen geglaubt hat.¹⁾ Da all diese Eigentümlichkeiten durch die für die einzelnen Fälle charakteristischen Molekularkonstitutionen bedingt sind, so muß eine Untersuchung der betreffenden Legierungen auf die Richarzsche Theorie und Regel von Interesse sein. Ein erhöhtes Interesse aber muß die kalorimetrische Untersuchung jener Legierungen bieten, bei denen sich unter Beibehalt der Zusammensetzung, aber durch eine veränderte thermische Behandlung *während* des Gusses oder *nach* demselben eine Verschiedenheit in der Molekularstruktur bildet, die sich besonders auch in der *Magnetisierbarkeit* bestimmter Legierungen bemerkbar macht. Seit einer Reihe von Jahren werden im Marburger Physikalischen Institute ununterbrochen Umwandlungs- und Alterungsstudien an Heuslerschen Legierungen gemacht, unter denen diejenigen von E. Take²⁾ wohl besondere Erwähnung verdienen; es sind hier bereits auch im Anschluß an meine kalorimetrischen Untersuchungen Beobachtungen ausgeführt worden, die bei gewissen Legierungen einen Zusammenhang zwischen spezifischer Wärme und Magnetisierbarkeit sowie eine Abhängigkeit beider von der „thermischen Vorgeschichte“ der betreffenden Legierungen dartun.³⁾

Im folgenden sollen nun die Legierungsreihen Wismut-Zinn und Wismut-Blei zunächst auf ihr Verhalten zur Richarzschen Regel untersucht werden. Für die spezifische Wärme verwende ich dabei die Werte, welche ich aus meinen Beobachtungen für die Untersuchung über den Einfluß der freien Elektronen auf die spezifische Wärme bei Metallen er-

1) Z. B. F. Richarz, F. Heusler, E. Haupt u. W. Starck, Marburger Sitzungsber. 5. p. 237. 1914.

2) E. Take, Abhandl. d. Kgl. Ges. d. Wissensch. zu Göttingen. Math.-Physik. Klasse. Neue Folge 8. Nr. 2, 127 p. 1911; Naturw. Rundsch. 26. p. 505—508 u. 521—524. 1911.

3) E. Dippel, Dissert. Marburg 1910.

hielt, und die ich vor kurzem in diesen Annalen¹⁾ mitteilte, während ich für das spezifische Gewicht dieser Legierungen die von Carty und Maey²⁾ gefundenen Werte heranzog.

Die theoretische Berechnung der spezifischen Wärme und des spezifischen Gewichtes binärer Legierungen geschieht nach der auf der Mischungsregel beruhenden Formel

$$S = \frac{m_1 s_1 + m_2 s_2}{m_1 + m_2};$$

darin bedeuten S die spezifische Wärme bzw. das spezifische Gewicht der Legierung, s_1 und s_2 die gleichen spezifischen Eigenschaften der Komponenten, und m_1 und m_2 die Mengenprocente, mit denen sich die beiden Komponenten an der Zusammensetzung der Legierung beteiligen, wobei allerdings zu beachten ist, daß bei Bestimmung der spezifischen Wärme Gewichtsprocente und bei Bestimmung des spezifischen Gewichtes Volumenprocente in Rechnung zu setzen sind.³⁾ Die berechneten und beobachteten Werte für die spezifische Wärme und für das spezifische Gewicht sind in den folgenden Tabellen zusammengestellt und durch die zugehörigen Kurven graphisch veranschaulicht. Bei letzteren bedeuten die Abszissen, von links nach rechts gehend, die Zugaben von Zinn bzw. Blei zu Wismut. Die Ordinaten stellen die für die betreffenden Mischungsverhältnisse erhaltenen Werte der spezifischen Wärme

Fig. 1.

Die spezifische Wärme der Wismut-Zinnlegierungen.

1) O. Richter, Ann. d. Phys. **39**, p. 1590. 1912.

2) Landolt u. Börnstein, Physik.-chem. Tabellen; Carty, Pogg. Ann. **110**, p. 34. 1860; Maey, Zeitschr. f. physik. Chemie **38**, p. 269. 1901.

3) O. Richter, Diss. Marburg 1908; Ann. d. Phys. **39**, p. 1599. 1912.

bzw. des spezifischen Gewichtes dar. Die für diese beiden physikalischen Eigenschaften theoretisch *berechneten* Werte sind je durch eine Gerade dargestellt, die die beiden Punkte verbindet, welche der betreffenden Eigenschaft der beiden reinen Komponenten entsprechen.

Tabelle I.

Die spezifische Wärme der Wismut-Zinnlegierungen.

Nr.	Gewichts- prozent		Gewicht in g	Temp.	Korrigierte Quecksilber- aufnahme	Spezifische Wärme beobachtet	Spezifische Wärme berechnet
	Bi	Sn					
1	100	0	53,179	100,00	2,4655	0,029928	[0,029928]
2	99	1	47,147	100,00	2,2103	0,030260	0,030181
3	97	3	53,376	100,00	2,5972	0,031413	0,030686
4	94	6	35,611	99,00	1,7489	0,032030	0,031444
5	90	10	47,512	99,30	2,4410	0,033399	0,032457
6	85	15	50,275	99,80	2,6616	0,034244	0,033719
7	50	50	48,774	100,10	3,2828	0,043406	0,042563
8	25	75	41,292	100,00	3,1915	0,049895	0,048850
9	15	85	40,283	100,00	3,2515	0,052106	0,051408
10	7	93	40,128	99,60	3,3083	0,053434	0,053319
11	3	97	38,710	99,65	3,2358	0,054151	0,054440
12	0	100	39,212	98,80	3,3127	0,055198	[0,055198]

Tabelle II.

Das spezifische Gewicht der Wismut-Zinnlegierungen.

Vol.-Prozent		Spezifisches Gewicht	Vol.-Prozent		Spezifisches Gewicht
Bi	Sn		Bi	Sn	
0	100	7,294	87,8	12,2	9,435
7,0	92,5	7,438	93,5	6,5	9,614
31,0	69,0	7,943	95,6	4,4	9,675
37,5	62,5	8,112	97,3	2,7	9,737
47,5	52,5	8,339	99,1	0,9	9,774
64,2	35,8	8,772	100	0	9,823
78,2	21,8	9,178			

Betrachten wir zunächst die Werte für die Legierungen der Wismut-Zinnreihe. Wir sehen, daß die beobachteten

Werte für das spezifische Gewicht kleiner, daß dagegen diejenigen für die spezifische Wärme größer sind als die berechneten. — Daß dabei die Werte mit ganz geringem Wismutgehalt etwas abweichen, ist eine Erscheinung, die sich gerade

Zugabe von Sn zu Bi in Volumenprozenten.

Fig. 2.

Das spezifische Gewicht der Wismut-Zinnlegierungen.

an den Enden solcher Bestimmungsreihen für das physikalische Verhalten von Legierungen oft bemerkbar macht und offenbar ihren Grund in einer eigenartigen Molekularstruktur bei den betreffenden Mischungsverhältnissen hat; besonders typisch hierfür sind die bereits erwähnten starken Schmelzpunktserniedrigungen. — Bei den Wismut-Zinnlegierungen

Zugabe von Pb zu Bi in Gewichtsprozenten.

Fig. 3.

Die spezifische Wärme der Wismut-Bleilegierungen.

entspricht also einer Erniedrigung des spezifischen Gewichtes eine Erhöhung der spezifischen Wärme, für sie scheint also die Richarzsche Regel zu gelten.

Die Ergebnisse meiner kalorimetrischen Bestimmungen an den Wismut-Bleilegierungen zeigen überraschende Abweichungen von der Mischungsregel, wie schon ein Blick auf die Tabelle III und auf die Kurven in Fig. 3 mit ihrem ausgeprägten Maximum und Minimum erkennen läßt.

Tabelle III.

Die spezifische Wärme der Wismut-Bleilegierungen
(unter Graphit gegossen).

Nr.	Gewichts- prozent		Gewicht in g	Temperatur	Korrigierte Quecksilber- aufnahme	Spezifische Wärme	Spezif. Wärme bei niedrigerer Temperatur	
	Bi	Pb					Temp.	
1	100	0	50,005	99,5	2,2879	0,029925	32,15	0,029381
2	96,5	3,5	43,240	99,2	2,0025	0,030152		
3	94	6	54,0113	99,1	2,5096	0,030267		
4	91	9	41,698	99,6	1,9595	0,030457		
5	85	15	47,970	100,4	2,303	0,030368	32,0	0,030415
6	60	40	57,3733	99,8	2,8438	0,032069		
7	50	50	56,2415	98,4	2,770	0,032310	32,0	0,031858
8	45	55	56,4744	99,4	2,8275	0,032515		
9	40	60	56,5503	99,9	2,8227	0,032255		
10	15	85	57,424	99,2	2,7433	0,031088	31,85	0,030517
11	7	93	59,455	99,1	2,8095	0,030782	32,0	0,030472
12	3,5	96,5	50,2271	99,9	2,4070	0,030966	32,1	0,030610
13	0	100	43,368	100	2,0862	0,031053	31,98	0,030657

Es fragt sich nun: Können wir auch bei diesen Legierungen die Abweichungen durch die Richarzsche Regel erklären? Die Tabelle IV und die Kurve in Fig. 4 lehren, daß das spezifische Gewicht dieser Legierungen von der Mischungsregel zwar abweicht, aber in gerade entgegengesetzter Richtung, als es der Versuch einer Ausdehnung der Richarzschen Regel auf Legierungen verlangt hätte: der größeren spezifischen Wärme entspricht nämlich im vorliegenden Falle das größere spezifische Gewicht. Die Richarzsche Regel hat also für die Wismut-Bleilegierungen keine Geltung. Von zwei Bestimmungsreihen spricht also die eine für, die andere gegen die Richarzsche Regel; nach diesen Ergebnissen könnte man versucht sein, vorläufig den Schluß zu ziehen, daß die von Richarz gegebene Theorie fester Elemente auf Legie-

rungen nicht ausdehnbar ist. Dieser Schluß in solcher Allgemeinheit scheint mir indessen zum Schaden der genannten Theorie übereilt. Das negative Verhalten der Wismut-Bleilegierungen zur Richarzschen Theorie steht vielleicht in innerem Zusammenhange mit den auffallenden Anomalien, die dieselben Legierungen in ihrer spezifischen Wärme erkennen lassen: vielleicht haben beide Eigentümlichkeiten dieselbe Ursache.

Tabelle IV.

Das spezifische Gewicht der Wismut-Bleilegierungen.

Vol.-Prozent		Spezifisches Gewicht	Vol.-Prozent		Spezifisches Gewicht
Bi	Pb		Bi	Pb	
0	100	11,376	66,7	33,3	10,538
7,7	92,3	11,280	80,0	20,0	10,235
20,0	80,0	11,188	88,9	11,1	10,048
25,1	74,9	11,161	94,1	5,9	9,934
33,4	66,6	11,141	92,2	4,8	9,893
50,0	50,0	10,956	100	0	9,828

Fig. 4.

Unter den Erklärungsversuchen, die im folgenden für die Anomalie der spezifischen Wärme der Wismut-Bleilegierungen gemacht werden, sprechen wir demjenigen einen hohen Grad von Wahrscheinlichkeit zu, der die Bildung von chemischen Verbindungen in den betreffenden Legierungen annimmt. Diese Annahme läßt meines Erachtens eine recht befriedigende Erklärung auch für das von der Richarzschen Regel abweichende Verhalten dieser Legierungen zu; denn während diese Regel auf der *kinetischen* Energie der Atome aufbaut, kann sie die bei chemischen

Verbindungen sich geltend machende *potentielle* Energie der intramolekularen Kräfte mangels genauer Kenntnis derselben nicht immer genügend berücksichtigt.

Wenn man also aus dem Verhalten der Wismut-Zinn- und Wismut-Bleilegierungen auch nichts Sicheres für die Gültigkeitsgrenzen der Richarzschen Regel bei Legierungen schließen kann, so berechtigen die angestellten Beobachtungen doch wenigstens zu der *vorläufigen Vermutung*, daß die *Richarzsche kinetische Theorie fester Elemente vielleicht auf Legierungen ohne chemische Verbindungen, nicht aber auf solche mit chemischer Verbindung der Komponenten ausgedehnt werden kann.*¹⁾

Suchen wir nun nach einer Erklärung für die auffallenden Anomalien der spezifischen Wärme der Wismut-Bleilegierungen, und zwar zunächst des *Minimums* der Kurve bei stark bleihaltigen Legierungen (Fig. 3).

Daß nicht etwa fehlerhafte kalorimetrische Messungen der Grund für diese Abweichungen waren, bestätigten mir die sofort an denselben Gußstücken angestellten zahlreichen Kontrollversuche. Zufällige Mischungsfehler waren wohl auch kaum zu vermuten, da sich die Werte der spezifischen Wärme sämtlicher Legierungen der zweiten Hälfte der Reihe systematisch zu diesem Minimum ordnen. Der Verdacht, daß beim Zusammenschmelzen der Metallmassen Verschiebungen in der prozentualen Teilnahme der Komponenten eingetreten seien, wofür mir zunächst die in den Schmelztiegeln verbleibenden, mit dem Bleigehalt wachsenden Rückstände der stark bleihaltigen Legierungen zu sprechen schienen, wurde völlig beseitigt durch das Ergebnis der quantitativen chemischen Analysen, die ich im Marburger Chemikalischen Institute an den hier besonders in Frage kommenden Legierungen vornehmen ließ. Diese ergaben nämlich genau die beim Gusse beabsichtigten Mischungsverhältnisse; so zeigt z. B. die Analyse der am meisten abweichenden Legierung, die auf 7 Proz. Bi mit 93 Proz. Pb berechnet war, einen Bi-Gehalt von 6,97 Proz., also nur 0,03 Proz. Unterschied an. Zwei weitere Analysen,

1) *Eutektische Mischungen* in den Legierungen spielen für die spezifische Wärme derselben und für die Anwendbarkeit der Richarzschen Regel offenbar dieselbe Rolle wie chemische Verbindungen. Vgl. hierzu den Schluß dieser Abhandlung p. 794.

und zwar der beiden Endteile desselben Gußstückes, zeigten 6,85 Proz. und 7,12 Proz. Bi an, also nahezu dasselbe Ergebnis. (Damit war zugleich auch eine Garantie für die *Homogenität* der nach meiner Gießmethode¹⁾ hergestellten Legierungen geboten.) In der Zusammensetzung der Legierungen konnte also diese Abweichung ihren Grund nicht haben.

Es erübrigt noch, die *Gießmethode* nach einem etwaigen Einfluß auf die spezifische Wärme der Legierungen zu untersuchen. — Beim Gießen der stark bleihaltigen Legierungen fiel es mir auf, daß der bereits erwähnte, im Tiegel bleibende Rückstand der Schmelzmasse, der mit Graphit eine feste, zusammengebackene Masse bildete, um so größer wurde, je länger und je höher ich die Schmelzmasse erhitze; ich goß daher, und zwar zunächst die bezüglich ihrer spezifischen Wärme am meisten abweichende Legierung — 7 Proz. Bi mit 93 Proz. Pb mit der spezifischen Wärme 0,030782 — von neuem, aber so, daß ich die Schmelzmasse möglichst bald nach dem Flüssigwerden in die Form brachte. Mit diesem Guß erhielt ich die spezifische Wärme 0,030895 und durch einen Kontrollversuch mit demselben Gußstück 0,030896; unter sich sehr weit übereinstimmend, weichen diese beiden Werte von dem zuerst gefundenen beachtenswert ab, und zwar nähern sie sich dem berechneten Werte. Mit einem neuen und noch schneller nach dem Flüssigwerden der Komponenten ausgeführten Gusse desselben Mischungsverhältnisses erhielt ich den unseren ursprünglichen Erwartungen noch näher kommenden Wert von 0,031000. Eine Reihe anderer Versuche derselben Art hatten ähnliche Ergebnisse. Einige derselben sind im Kurvenbild (Fig. 3) durch Kreuzchen eingetragen. Danach scheint mir die spezifische Wärme von Legierungen abzuhängen von der *Höhe der Temperatur*, auf die der Schmelzfluß unmittelbar vor seiner Erstarrung erhitzt war. Da ich auch mißtrauisch gegen die Verwendung von Graphit zur Bedeckung der Schmelzmasse der stark bleihaltigen Legierungen geworden war, so stellte ich eine Mischung unter Kohlen-säuregas her; hierbei erhielt ich fast gar keinen Rückstand im Tiegel, und die beobachtete spezifische Wärme ließ auch kaum mehr etwas von einer Anomalie der besprochenen Art (Minimum) erkennen. Ich goß daher sämtliche Legierungen

1) O. Richter, Diss. Marburg 1908. p. 26.

dieser Reihe bis auf jene mit ganz geringem Bleigehalt von neuem unter Kohlensäuregas. An Stelle der Graphittiegel verwendete ich jetzt Schamottetiegel. Die sich nun ergebenden Werte, welche ich in diesen Annalen im vergangenen Jahre bereits mitteilte, lassen das Minimum bei stark bleihaltigen Legierungen so gut wie ganz verschwinden, halten aber bei im übrigen recht regelmäßigem Verlaufe der Kurve das Maximum, das bei den ersten Bestimmungen bei 45 Proz. Bi mit 55 Proz. Pb lag (vgl. p. 784 u. 794), in gleicher Höhe, jetzt aber bei dem Mischungsverhältnis 50 Proz. Bi mit 50 Proz. Pb bei; vgl. Tab. V und Fig. 5.

Tabelle V.

Die spezifische Wärme der Wismut-Bleilegierungen
(unter Kohlensäuregas geschmolzen).

Nr.	Gewichts- prozent		Gewicht in g	Temperatur	Korrigierte Quecksilber- aufnahme	Spezifische Wärme beobachtet	Spezifische Wärme berechnet
	Bi	Pb					
1	100	0	50,005	99,5	2,2879	0,029925	[0,029925]
2	96,5	3,5	43,240	99,2	2,0025	0,030152	0,029964
3	94	6	54,011	99,1	2,5096	0,030267	0,029992
4	91	9	41,698	99,6	1,9595	0,030457	0,030026
5	85	15	28,662	100,1	1,3679	0,030773	0,030093
6	60	40	57,373	99,8	2,8438	0,032069	0,030373
7	50	50	19,744	99,9	0,9936	0,032519	0,030485
8	40	60	28,950	99,9	1,4432	0,032213	0,030597
9	15	85	24,208	99,6	1,1785	0,031552	0,030877
10	7	93	29,210	99,8	1,4101	0,031226	0,030967
11	3,5	96,5	29,334	100,1	1,4217	0,031124	0,031006
12	0	100	55,031	99,0	2,6200	0,031045	[0,031045]

Der Frage, welches der Grund für die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme bei diesen Legierungen sei, ob es etwa die Dauer oder Höhe der Erhitzung der Schmelzmasse unmittelbar vor dem Gusse ist, oder die Geschwindigkeit, mit welcher die Schmelzmasse in der Form erstarrt, oder ob der verwendete Graphit oder irgend etwas anderes Einfluß habe, konnte ich experimentell nicht mehr in erwünschter Weise nachgehen. Ich *vermute* aber das Folgende: einen *direkten* Einfluß auf die Höhe der spezifischen Wärme übt der Graphit

wahrscheinlich nicht aus; dafür spricht ja auch das Ergebnis der chemischen Analyse, die keine Spur von Kohlenstoff in der Legierung ergab. Daß nun doch in so auffallender Weise bei Verwendung von Kohlensäure als Deckmittel für den Schmelzfluß die ganze Reihe der Werte für die spezifische Wärme sich änderte, scheint mir vielleicht auf folgende Art erklärbar zu sein: Wie ich bereits ausgeführt habe, näherte sich der Wert der spezifischen Wärme der Legierung 7 Proz. Bi mit 93 Proz. Pb um so mehr dem theoretisch berechneten

Fig. 5.

Die spezifische Wärme der Wismut-Bleilegierungen
(unter Kohlensäuregas geschmolzen).

Werte, je schneller ich die Legierung nach dem Flüssigwerden der Komponenten goß, und zwar auch schon bei der Verwendung von Graphitpulver als Deckmittel. Da man nun aber selbst bei guter Übung den Augenblick, in dem die Metallmassen vollständig geschmolzen und genügend gemischt sind, unter Graphit nicht sofort erkennen kann und den Tiegel daher meistens länger, als es nötig ist, erhitzt, da ferner die über dem Schmelzfluß lagernde Graphitschicht die Wärme in diesem festhält, so wird meistens der zum Guß zu verwendende Schmelzfluß eine höhere Temperatur haben, als es eben für die Erhaltung des flüssigen Zustandes der betreffenden Mischungsverhältnisse erforderlich wäre. Bei Verwendung von Kohlensäuregas als Schutzmittel gegen Oxydation aber können wir den Augenblick des Schmelzens und der hinlänglichen Durchmischung der Komponenten besser erkennen und den Guß viel schneller bewerkstelligen; die Temperatur des Schmelzflusses wird hier also nicht so hoch steigen, als es bei Verwendung einer Graphitdecke geschieht. Am wahr-

scheinlichsten erscheint es mir daher, daß die Höhe der Temperatur der Schmelzmasse unmittelbar vor dem Gusse von Einfluß auf die spezifische Wärme der Legierung ist; denn die durch die Höhe dieser Temperatur bedingte Höhe der Erhitzung der Gußform und die hiervon abhängige größere oder geringere Geschwindigkeit der Erstarrung der Legierung hat eine Verschiedenheit in der Molekularkonstitution der festen Masse zur Folge, die für die Beweglichkeit der Atome und daher für die spezifische Wärme des betreffenden Gußstückes mitbestimmend ist. Bei langsamer Erstarrung nämlich ist den Atomen Zeit gegeben, sich zu größeren Molekularkomplexen zu aggregieren; dadurch wird die Bewegungsfreiheit der einzelnen Atome geringer und damit die spezifische Wärme des betreffenden Körpers kleiner.

Nach den Anschauungen von F. Richarz¹⁾ sind die Veränderungen auch der magnetischen Eigentümlichkeiten (Hysteresis) Heuslerscher Legierungen zurückzuführen auf Veränderungen in der Molekularstruktur, die ihrerseits wieder bedingt sein können durch veränderte mechanische und besonders thermische Vorbehandlung der betreffenden Versuchsstücke. Es ließ sich daher vermuten, daß mit den Veränderungen der magnetischen Eigenschaften dieser Legierungen Veränderungen in der spezifischen Wärme derselben parallel gehen. Dieser Vermutung ging im Marburger Physikalischen Institute Herr E. Dippel²⁾ experimentell nach; seine Beobachtungen zeigen denn in der Tat auch in der Abhängigkeit der spezifischen Wärme und magnetischer Eigenschaften gewisser Legierungen von deren „thermischer Vorgeschichte“ („Abschrecken“ und künstliches „Altern“) einen Parallelismus, der eine starke Stütze ist für die erwähnten Anschauungen zunächst über den Grund dieser physikalischen Eigentümlichkeiten, sodann aber auch über die molekulare Struktur der betreffenden Legierungen überhaupt.

Wir sehen also, daß bestimmte physikalische Eigenschaften gewisser Legierungen nicht nur von deren Zusammensetzung, sondern auch von der Art des Gießens wie überhaupt von ihrer thermischen Vorgeschichte abhängig sind.

1) P. Asteroth, Diss. Marburg 1907.

2) E. Dippel, Diss. Marburg 1910; der Auszug dieser Dissertation erscheint demnächst in diesen Annalen.

Suchen wir nun nach einer Erklärung der anderen Anomalie der spezifischen Wärme der Wismut-Bleilegierungen, die in dem *Maximum* der Kurve veranschaulicht ist.

Im allgemeinen nimmt für feste Körper die spezifische Wärme zu mit steigender Temperatur. Man kann sich dies erklären durch die Annahme, daß je näher die Temperatur des untersuchten festen Körpers seinem Schmelzpunkte kommt, desto mehr von der zugeführten Wärme „latent“ wird, indem sie als Umwandlungswärme, die den Körper allmählich für das Flüssigwerden disponiert, ihn etwa weicher macht, verbraucht wird.¹⁾ Diese Vorstellung auf den vorliegenden Fall angewendet, müßten in unserer Bestimmungsreihe die Mischungsverhältnisse, deren spezifische Wärme dem Maximum der Kurve entspricht, eine Schmelztemperatur haben, welche unserer Beobachtungstemperatur (100°) näher liegt als die übrigen Mischungsverhältnisse.²⁾ Zur Prüfung dieser Auffassung führte ich noch eine zweite Bestimmungsreihe aus mit denselben Versuchssubstanzen, aber bei tieferer Temperatur. Ich ging dabei von dem Gedanken aus: Ist die Annäherung der von mir gewählten Versuchstemperatur — rund 100° — an die bei den betreffenden Mischungsverhältnissen niedriger liegende Schmelztemperatur der Grund für die anomale Höhe der spezifischen Wärme, so wird, wenn wir die Versuchstemperatur genügend und bei allen Legierungen um gleichviel niedriger nehmen als bei den ersten Versuchen, die spezifische Wärme bei allen Versuchsstücken zurückgehen, bei jenen Mischungsverhältnissen aber am stärksten, bei welchen sie sich am weitesten über den berechneten Wert erhob, beim Maximum der Kurve. — Die Resultate meiner Beobachtungen, für die ich eine Temperatur von 30 bis 32° wählte, sind in der letzten Kolumne der Tabelle III p. 785 angeführt und durch die Kurve *b* in Fig. 3 graphisch dargestellt.

Man erkennt zwar bei allen Legierungen einen Rückgang der spezifischen Wärme, nicht aber ist dieser Rückgang bei den Legierungen, die dem Maximum der Kurve entsprechen,

1) L. Schütz, Wied. Ann. **46**. p. 177. 1892; W. Spring, Bull. As. Belg. (3) **11**. p. 355. 1886; V. Regnault, Winkelmanns Handbuch, 2. Aufl. **3**. p. 194.

2) Vgl. hierzu A. W. Kapp, Diss. Königsberg 1910; H. Landolt u. R. Börnstein, Physik.-chem. Tab. 3. Aufl. p. 307.

größer als bei den übrigen Legierungen, und die Kurve wird nicht, wie man nach erwähnter Annahme hätte vermuten müssen, flacher, sondern sie behält ihre ursprüngliche Gestalt mit dem ausgeprägten Maximum so gut wie unverändert bei. Danach scheint also die Erhebung der beobachteten spezifischen Wärme über die berechnete in dem vorliegenden Falle wohl nicht in der niedrigen Lage des Schmelzpunktes der betreffenden Mischungsverhältnisse begründet zu sein.

Die bereits p. 786 angedeutete Auffassung, daß sich in der Legierung eine *chemische Verbindung* mit höherer spezifischer Wärme bildet, scheint manches für sich zu haben. Allerdings müßten wir dann, ungeachtet der verschiedenen Wertigkeit der beiden Komponenten, annehmen, daß in dieser Verbindung Wismut und Blei in gleicher Atomzahl vorkommen. Welches dann die wahre Konstitutionsformel — Bi_xPb_x — ist, muß noch dahingestellt bleiben.

Berücksichtigen wir dann, daß die Atomgewichte der beiden Komponenten, $\text{Bi} = 208,5$ und $\text{Pb} = 207$, fast gleich sind, so muß bei demjenigen Mischungsverhältnis die Verbindung am stärksten auftreten, für welches die Komponenten in gleichen Gewichtsmengen gemischt sind; denn bei diesen ist der Bedingung, daß sich möglichst viel Bi- und Pb-Atome zu Molekeln zusammenfinden können, am meisten entsprochen. Aus der korrigierten Kurve für die spezifische Wärme der Bi-Pb-Legierungen in Fig. 5 auf p. 790 kann man eine gute Bestätigung für diese Auffassung erkennen. Denn nehmen wir an, daß bei dem Mischungsverhältnis 50 Proz. Bi mit 50 Proz. Pb — genau 50,2 Proz. Bi mit 49,8 Proz. Pb — sämtliches Bi und Pb die Verbindung eingegangen sind, so würde 0,032519 die spezifische Wärme dieser Verbindung sein. Gehen wir nun von dieser Verbindung aus und mischen ihr nach und nach von 0 Proz. bis 100 Proz. Bi bzw. Pb bei, so erhalten wir für die spezifische Wärme dieser Gemische Werte, die auffallend genau der Mischungsregel entsprechen und durch die beiden vom Maximalpunkte unserer Kurve abfallenden Äste veranschaulicht sind; der linke Ast gilt dann für die Gemische der Wismut-Bleiverbindung mit Wismut, der rechte der Wismut-Bleiverbindung mit Blei. Das Maximum der Kurve entspricht dabei der spezifischen Wärme für die reine Wismut-Bleiverbindung.

Wie mir nachträglich zur Kenntnis kommt, sind andere Beobachter, so Bornemann¹⁾, Barlow und Kapp, sowie Mazatto und Sheppard auf Grund ihrer neueren Untersuchungen zwar nicht der Ansicht, daß sich in den BiPb-Legierungen bei ungefähr gleichen Atomverhältnissen von Bi und Pb eine chemische Verbindung bildet; sie nehmen aber, und zwar Mazatto und Sheppard bei 45 Proz. Bi mit 55 Proz. Pb²⁾, die Bildung eines Eutektikums in der Legierung an. Beachten wir, daß in einer eutektischen Mischung die Atome der Komponenten inniger aneinander gekettet sind als in einer gewöhnlichen Legierung, so ist es erklärlich, daß solche physikalische Eigenschaften, die vornehmlich auf der Molekularstruktur der Körper beruhen und sich mit dieser ändern, in einer Legierung mit einem Eutektikum andere Werte zeigen als in einer Legierung, in der man eine bloße Nebeneinanderlagerung der Atome der Komponenten nach Art eines mechanischen Gemenges annimmt. Man wird daher bei eutektischen Mischungen, deren beobachtete spezifische Wärme von derjenigen nach der Mischungsregel berechneten abweicht, ähnlich wie bei chemischen Verbindungen die Eigenart der Molekularstruktur zur Erklärung hierfür heranziehen dürfen. Damit wäre dann vielleicht zugleich auch eine Erklärung dafür gegeben, warum man die Vorstellungen, die F. Richarz seiner kinetischen Theorie fester Elemente zugrunde legt, nicht ohne weiteres auf eutektische Mischungen anwenden kann; diese Theorie baut nämlich, wie bereits erwähnt, auf der *kinetischen* Energie der Atome auf und kann die zwischen den Atomen wirkenden intramolekularen Kräfte bei komplizierterer Molekularstruktur nicht immer genügend berücksichtigen.

Die auf p. 787 ausgesprochene Vermutung über den Gültigkeitsbereich der Richarzschen Regel bei Legierungen wäre hiernach also dahin zu ergänzen, daß man sagt: *Die Richarzsche kinetische Theorie fester Elemente und die aus ihr gefolgerte*

1) W. Bornemann, Die binären Metalllegierungen. Halle a. S. (W. Knapp), Teil II, p. 105. 1912.

2) Es ist auffallend, daß genau bei denselben Mischungsverhältnissen in meiner *ersten* Bestimmungsreihe für die Bi-Pb-Legierungen das Maximum der spezifischen Wärme lag. Vgl. oben p. 784 u. 785.

Regel läßt sich vielleicht auf Legierungen ohne chemische Verbindung oder Eutektikum, nicht aber auf solche mit chemischer Verbindung oder Eutektikum ausdehnen.

Die experimentellen Beobachtungen zu vorstehenden Untersuchungen wurden im Marburger physikalischen Institute angestellt; dem Direktor desselben, Hrn. Prof. Dr. F. Richarz, spreche ich für das Interesse, das er meiner Arbeit entgegenbrachte, auch an dieser Stelle herzlichen Dank aus.

Marburg i. H., Physik. Inst. d. Universität.

(Eingegangen 17. Juli 1913.)