

Die Dichte fester Stoffe, mit besonderer Berücksichtigung der durch hohe Drucke hervorgerufenen dauernden Änderungen.

Von

JOHN JOHNSTON und L. H. ADAMS.¹

Mit 2 Figuren im Text.

Manchem mag es scheinen, daß eine Veröffentlichung über die Dichte fester Stoffe jetzt, wo so viele Untersuchungen über diesen Gegenstand bereits erschienen sind, überflüssig ist; wer aber die umfangreiche Literatur über diesen Gegenstand näher studiert, wird finden, daß unsere Kenntnis des wahren spezifischen Gewichtes vieler reiner fester Substanzen noch durchaus unbefriedigend ist. Dies beruht hauptsächlich darauf, daß die Dichte eines festen Stoffes in der Tat vielmehr eine individuelle Eigenschaft der besonderen Materialprobe ist, als eine allgemeine Eigenschaft des chemischen Stoffes. Dies ergibt sich besonders aus der Arbeit von KAHLBAUM, ROTH und SIEDLER² über die spezifischen Gewichte einiger Metalle. Als Beispiel wählen wir Kupfer, für das in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER folgende Dichten angegeben sind:

Kupfer, gegossen	Dichte = 8.30 — 8.921
„ Draht	8.930 — 8.949
„ gehämmert	8.919 — 8.959
„ elektrolytisch	8.884 — 8.952

Als allgemeiner Mittelwert wird 8.933 mitgeteilt. Nun gab die sehr sorgfältige Bestimmung von KAHLBAUM für reines destilliertes Kupfer die Zahl 8.9326, die nach 11 stündigem Pressen auf 10 000 Atm. auf 8.9377 zugenommen hatte, und wieder bei ein-stündigem Pressen auf 20 000 Atm. auf 8.9317 gesunken war. Hieraus

¹ Aus dem Manuskript ins Deutsche übertragen von I. KOPPEL, Berlin.

² *Z. anorg. Chem.* 29 (1902), 197; Verhandl. d. Naturforsch. Ges. Basel 15 (1903), 9.

ergibt sich, daß die Dichte einer so gewöhnlichen Substanz wie metallisches Kupfer nur bis auf die zweite Dezimalstelle bekannt ist, und daß wir von der Dichte des Elementes Kupfer noch weniger sichere Kenntnis besitzen.

Der angeführte Unterschied ist ohne Zweifel auf Verschiedenheiten der molekularen Konfiguration des Metalles als Ganzes zurückzuführen; z. B. auf die Gegenwart einer von der gewöhnlichen abweichenden Form in wechselnden Mengen. Die durch diese Ursache bedingte Unsicherheit kann ausgeschlossen werden durch Untersuchung der Nachwirkungen verschiedener Faktoren auf Stoffe, die gut und ohne Einschlüsse kristallisieren, und nicht leicht eine amorphe oder allotrope Modifikation annehmen. Salze erfüllen viele dieser Bedingungen und besitzen weiterhin den Vorteil, daß direkte mikroskopische Beobachtung eine sichere Entscheidung über die Homogenität der Kristalle liefert. Eine solche mikroskopische Prüfung ist notwendig, denn, wie RETGERS¹ gezeigt hat, sind erhebliche Unterschiede zwischen den angeführten Werten der Dichte von Salzen vorhanden, die zwar ohne Zweifel zum Teil auf Untersuchungsfehler zurückzuführen sind, hauptsächlich aber durch mangelnde Homogenität des Materials bedingt werden, d. h. die Unterschiede sind auf Einschlüsse oder Hohlräume in dem Material zurückzuführen.

Deswegen entschieden wir uns dafür, die Nachwirkungen hoher Drucke auf die Dichten einiger gut definierter kristallisierter Stoffe zu untersuchen. Da jedoch die Wirkung sehr hoher Drucke in einigen Fällen in einer teilweisen Zertrümmerung des Materials besteht, so war es notwendig festzustellen, ob eine Änderung der Dichte durch Pulverisieren des Materials verursacht wird, besonders da widersprechende Angaben über diesen Punkt in der Literatur vorhanden sind.

In der vorliegenden Mitteilung besprechen wir den Einfluß verschiedener Faktoren auf die Dichte fester Stoffe. Ein großer Teil des vorgelegten Versuchsmaterials ist aus den im Text erwähnten, etwas zerstreuten Arbeiten, entnommen; als Entschuldigung dafür, daß wir sie hier nochmals zusammenfassen, mag dienen, daß viele der beobachteten Tatsachen und der daraus zu ziehenden Schlüsse offenbar durchaus noch nicht allgemein bekannt geworden sind.

¹ J. W. RETGERS, Bestimmung der spezifischen Gewichte wasserlöslicher Salze, *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 289.

Bevor wir dazu übergehen die Faktoren zu besprechen, die die wirkliche oder die scheinbare Dichte fester Stoffe beeinflussen, ist es ratsam die Verfahren anzugeben, durch die es möglich ist genaue Dichtebestimmungen fester Stoffe auszuführen.

Verfahren zur Bestimmung der Dichte fester Stoffe.

Es gibt fünf Verfahren, die diesem Zwecke dienen können:

1. Das volumetrische; 2. die Volumenometermethode; 3. die Schwebemethode; 4. das Verfahren von ARCHIMEDES; 5. das Pyknometerverfahren.

1. Das volumetrische Verfahren besteht, wie sein Name sagt, in der direkten Messung des Volumens einer bestimmten Gewichtsmenge des Materials; da es aber schwierig ist, hinreichend vollkommene geometrische Formen herzustellen, so ist dies Verfahren nicht anwendbar, wo es sich um einen erheblichen Genauigkeitsgrad handelt.

2. Für die Anwendung des Volumenometers zur Bestimmung des Volumens und damit der Dichte eines Stoffes, ist zu bemerken, daß verschiedene Typen dieses Instrumentes beschrieben worden sind, von denen aber keiner eine größere Genauigkeit erreicht, als 0.1%; diese Apparate kommen deswegen für die vorliegende Untersuchung nicht in Betracht. Wir haben eine abgeänderte Form des von A. Lo SURDO¹ beschriebenen Volumenometers hergestellt, dessen Genauigkeit, wie wir hofften, 1:10000 sein sollte. Allein diesen Grad von Genauigkeit haben wir bisher nicht erreichen können. Bevor aber gewisse kleine Änderungen an der Konstruktion des Apparates ausgeführt sind, ist es nicht möglich über die mit dieser Form des Volumenometers erreichbare Genauigkeit bestimmte Angaben zu machen.

3. Die Schwebemethode besitzt einige Vorzüge, besonders für den Mineralogen, da ein kleines Stück des Materials für die Bestimmung ausreicht, die außerdem in kurzer Zeit durchführbar ist; andererseits ist ihre Anwendbarkeit durch den Mangel durchsichtiger Flüssigkeiten von hinreichender Dichte begrenzt. Bei diesem Verfahren wird eine Flüssigkeit mit einer anderen leichteren Flüssigkeit verdünnt, bis ein kleines Stück der zu untersuchenden Substanz

¹ *Sci. Abstr.* 10 (1907), 2; aus *Nuovo Cimento* 12 (1906), 41.

in der Flüssigkeit schwebt. Die Dichte des festen Stoffes ist dann der der Flüssigkeit gleich, die man mit Hilfe der WESTPHALSchen Wage oder auf andere geeignete Weise feststellt.¹

4. Das Verfahren von ARCHIMEDES ist gut bekannt. Seine ernsthafteste Fehlerquelle besteht in der Wirkung der Oberflächenspannung der Flüssigkeitsoberfläche auf den Aufhängedraht. Diese Wirkung kann jedoch sehr herabgesetzt werden, durch Anwendung eines außerordentlich feinen, mit Platinschwarz bedeckten Platindrahtes.² Für Metalle oder andere Materialien, die in kompakte Form gebracht werden können, ist dies vielleicht die genaueste Methode zur Dichtebestimmung; mit einem Metallstück von 50 g braucht der Fehler 2—3 Teile auf 100000 Teile nicht zu übersteigen, wenn die Temperatur der Flüssigkeit genügend Berücksichtigung findet.

5. Das Prinzip des Pyknometerverfahrens ist so gut bekannt, daß eine Beschreibung sich erübrigt. Es ist mehrfach vorgeschlagen worden, als Pyknometerflüssigkeit Substanzen oder Lösungen von hoher Dichte an Stelle des Wassers zu benutzen, um die Genauigkeit der Ergebnisse zu vergrößern. Unter den besser bekannten Flüssigkeiten, die man vorgeschlagen hat, findet sich Thalliumäthylat, Lösungen verschiedener Borwolframate und eine Lösung von Quecksilberkaliumjodid. Es ist jedoch gezeigt worden,³ daß wichtige Einwände gegen die Anwendung jeder dieser Pyknometerflüssigkeiten gemacht werden können, besonders wenn man mit Metallen zu tun hat. Für Salze oder andere wasserlösliche Substanzen, bei denen die Benutzung vom Wasser ausgeschlossen ist, ist Xylol eine sehr geeignete Flüssigkeit. Dies besitzt den Vorteil, daß Luftblasen sehr leicht daraus entfernt werden können, und wenn auch seine Verdampfungsgeschwindigkeit größer ist als die des Wassers, so ist doch aus dieser Quelle kein ernsthafter Fehler zu befürchten.

Allgemein läßt sich sagen, daß das Pyknometerverfahren (mit Wasser oder Xylol), oder das Verfahren von ARCHIMEDES für genaue

¹ Vgl. z. B. MERWIN, *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* **32** (1911), 425; desgl. ANDREAE, *Zeitschr. phys. Chem.* **76** (1911), 491, der durch Anwendung eines Dilatometers einen hohen Genauigkeitsgrad erreicht hat.

² Vgl. KOHLRAUSCH, *Praktische Physik*, 11. Aufl., S. 40.

³ KAHLBAUM, ROTH u. SIEDLER, *Z. anorg. Chem.* **29** (1902), 197. Der Leser, der eine eingehende Besprechung der Genauigkeit der verschiedenen Verfahren zu finden wünscht, sei auf diese Arbeit, sowie auf J. W. RETGERS, *Zeitschr. phys. Chem.* **3** (1889), 289 verwiesen.

Untersuchungen am geeignetsten ist; wir benutzten demnach diese Methoden, und zwar die erstere für Salze und andere stückige Materialien, die letztere für Metalle. Bei dem ARCHIMEDESSchen Verfahren wurde die Temperatur der Flüssigkeit auf 0.1° abgelesen, um die wahre Dichte der Substanz berechnen zu können.

Die Bestimmungen nach dem Pyknometerverfahren wurden ausgeführt, wie DAY und ALLEN¹ vorgeschlagen haben; nur kam bei den späteren Messungen eine neue Form des Pyknometergefäßes zur Anwendung, durch die gewisse Schwierigkeiten bei der Benutzung (besonders bei Untersuchung feiner Pulver) der gewöhnlichen Gefäße mit eingeschliffenem Stopfen überwunden werden sollten. Diese neue Form hat sich in jeder Beziehung als so zufriedenstellend bewährt, daß wir sie bei den späteren Versuchen für grobe und feine Pulver fortdauernd benutzten.

Verbesserte Form des Pyknometers zur Bestimmung der Dichte fester Stoffe.

Das wesentliche der neuen Form, die in Fig. 1 dargestellt wird, ist die ebene Schliffverbindung zwischen Stopfen und Gefäß. Der Hals wird ziemlich dick hergestellt, einerseits um den Apparat stärker zu machen, andererseits um den Wärmedurchgang zu vermindern, wenn man die Flasche mit den Fingern am Hals anfaßt. Die beiden Flächen, die die Schliffverbindung bilden, müssen optisch eben sein, aber nicht notwendigerweise hoch poliert. Es muß deswegen besondere Sorgfalt beim Schleifen aufgewandt werden, da der Erfolg oder Mißerfolg des Gefäßes von der Güte dieser Verbindung vollkommen abhängig ist. Zur Prüfung der Beschaffenheit des Schliffes preßt man den Stopfen kräftig mit schwach drehender Bewegung auf die Flasche; wenn der Schliff gut ist, so kann man die Flasche am Stopfen in die Höhe heben. Bei dieser Probe soll der Stopfen trocken sein, d. h. ohne Fett oder Schmiermittel irgendwelcher Art. Ein weiteres Erfordernis für das erfolgreiche Arbeiten des Pyknometers

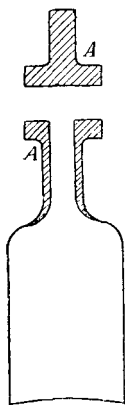


Fig. 1.

¹ Publikation Nr. 31, Carnegie Inst. of Washington, S. 55. — *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* (4) 19 (1905), 93; *Zeitschr. phys. Chem.* 54 (1905), 1. Vgl. auch W. F. HILLEBRAND, U.S.G.S. Bulletin Nr. 422, S. 48.

besteht darin, daß bei *A* (Fig. 1)¹ keine Vertiefung vorhanden ist, aus der das Wasser nicht leicht fortgewischt werden kann.

Pyknometer dieser Form haben die folgenden wichtigen Vorzüge: 1. der Gewichtsverlust durch Verdampfung der Pyknometerflüssigkeit ist zu vernachlässigen (er beträgt für Wasser etwa 1 mg in 24 Stdn.). Das Pyknometer kann deswegen vor der Wägung im Wagekasten stehen bleiben, bis Temperatur- und Feuchtigkeitsgleichgewicht erreicht ist. 2. Für den Schliff ist keinerlei Schmiermittel erforderlich; hierdurch wird die Unsicherheit beseitigt, die durch ein zwar kleines aber veränderliches Gewicht des Dichtungsmittels bedingt wird. 3. Kleine Teilchen von Staub oder Schmutz, die gelegentlich auf der geschliffenen Fläche sich ablagern, können schnell und leicht fortgewischt werden.

Aus diesen Gründen läßt diese neue Pyknometerform beträchtlich größere Genauigkeit erzielen als die älteren Formen. Überdies ist ihre Handhabung nach einiger Übung genau so einfach, wie die der älteren Formen. Nach einigen vorläufigen Versuchen konnten wir mehrere aufeinander folgende Füllungen und Wägungen sowohl mit Wasser allein, wie auch mit dem zu prüfenden Material und Wasser ausführen, ohne daß Unterschiede von mehr als 0.2 mg eintraten. Dieses wird durch die folgenden Zahlen erläutert, die einen Teil der Ergebnisse der Dichtebestimmung von gemahlenem Quarz, der durch ein Sieb mit 200 Maschen auf den Zoll hindurchgegangen war, darstellen: Gewicht des Pyknometers mit Wasser, gefüllt bei 25°: 29.6111 g; nach abermaligem Füllen 29.6112 g; Gewicht vom Pyknometer, mit Quarz und Wasser, gefüllt bei 25° = 34.1957 g; nach abermaligem Füllen: 34.1957 g; nach 18 stündigem Stehen im Wagekasten 34.1953 g.

Um mit diesem Pyknometer gute Resultate zu erhalten, ist es von großer Wichtigkeit, die folgenden Einzelheiten bei der Handhabung zu beachten:

Die lose verschlossene Flasche wird in einen Thermostaten eingetaucht, dessen Temperatur bis auf 0.01° konstant sein soll, und zwar so tief, daß das Wasserniveau sich 2—3 mm unter dem Schliff

¹ Die Gefäße, die uns von der Emil Greiner Company, New-York, geliefert wurden, waren in bezug auf Schliff und Fehlen der Vertiefung an der bezeichneten Stelle nicht ganz zufriedenstellend. Wir haben 2—3 davon aus-
gesucht und selbst nachgeschliffen, womit wir dann zufriedenstellende Resultate
erzielten.

befindet; man läßt den Apparat wenigstens 15 Minuten im Thermostaten. Sodann füllt man soviel destilliertes Wasser von der Temperatur des Thermostaten in die Flasche, daß sie überfließt (gewöhnlich ist weniger als 1 ccm notwendig). Hierauf faßt man den Hals des Pyknometers fest mit einer Hand, während man mit der anderen Hand den Stopfen durch gleitende und schwach drehende Bewegung festdrückt. Während man noch den Druck ausübt,¹ entfernt man das Pyknometer aus den Thermostaten und trocknet es um den Stopfen herum mit einem weichen Tuch ab. Die Flasche kann dann am Hals angefaßt und vollständig getrocknet werden. Es ist der Vorsicht wegen ratsam, die Ecke eines Stückes Filtrierpapier um den Stopfen und das obere Ende des Pyknometers herumzuführen, um etwa anhängende Wassertropfen aufzunehmen. Nachdem das Pyknometer 10 Minuten oder länger im Wagekasten gestanden hat, ist es für die Wägung fertig.² Man muß große Sorgfalt darauf verwenden, daß es nicht durch die Hand oder sonst in irgendeiner Weise erhitzt wird, während man es abwischt und in den Wagekasten bringt. Wenn man diesen Ratschlägen folgt, so haftet der Stopfen fest und fällt nicht ab, selbst wenn die Flasche umgekehrt wird.

Korrektur der Dichten auf das Vakuum.

Bei allen Dichtebestimmungen, die Anspruch auf Genauigkeit erheben, muß eine Korrektur für den Auftrieb der Luft angebracht werden. Der aus diesem Grunde entstehende Fehler kann ausgeglichen werden, indem man besondere Korrekturen an jedem Gewichte, das in die Bestimmung eingeht, anbringt; es ist aber viel leichter und führt weniger zu Irrtümern, wenn man die Korrektur für das Vakuum in einer Operation ausführt. Dieses kann durch die unten angeführte Formel geschehen, oder mit Hilfe der Tabelle 1; diese Zahlen sind anwendbar für jede Methode, bei der die Dichte bestimmt wird durch Ermittlung des Gewichtes der Flüssigkeitsmenge, die durch ein gegebenes Gewicht einer Substanz verdrängt wird.

¹ Hierdurch soll das Auftreten eines geringen Lecks verhindert werden, das durch scheinbare Ausdehnung der Flüssigkeit beim Herausnehmen der Flasche aus dem Thermostaten entstehen kann; diese scheinbare Ausdehnung ist darauf zurückzuführen, daß unter diesen Umständen die Flasche sich etwas abkühlt und zusammenzieht, während die Temperatur des Wassers praktisch unverändert bleibt.

² Es ist natürlich empfehlenswert, ein Gegengewicht zu benutzen.

Ist s die Dichte des Stoffes, berechnet mit den unkorrigierten Gewichten, S seine wahre Dichte und L die wahre Dichte der Flüssigkeit, dann ist, wie man zeigen kann, die an der unkorrigierten Dichte s anzubringende Vakuumkorrektur $0.0012 (1 - s/L)$.¹ Die Werte von $0.0012 (1 - s/L)$ für Dichten bis 20 und für Flüssigkeiten der Dichte 1 (H_2O),² 0.852 (Xylol) und 13.55 (Hg) sind in Tabelle 1 mitgeteilt.

Es ist zu bemerken, daß, wenn (wie gewöhnlich) die Dichte des Stoffes größer ist als die der Flüssigkeit, dann die wahre Dichte kleiner als die scheinbare oder unkorrigierte Dichte wird: mit anderen Worten, die Korrektur ist negativ und muß demnach von

¹ Es sei s = Dichte der Substanz, berechnet aus den unkorrigierten Gewichten,

S = wahre Dichte der Substanz,

L = wahre Dichte der Flüssigkeit,

W_s = unkorrigiertes Gewicht der Substanz,

W_l = unkorrigiertes Gewicht der durch die Substanz verdrängten Flüssigkeit.

Dann ist nach Definition

$$s = \frac{W_s}{W_l} L. \quad (1)$$

Nimmt man an, daß D die Dichte der Gewichte ist, dann sind $W_s \left[1 + 0.0012 \left(\frac{1}{S} + \frac{1}{D} \right) \right]$ und $W_l \left[1 + 0.0012 \left(\frac{1}{L} + \frac{1}{D} \right) \right]$ die wahren Gewichte der Substanz und der Flüssigkeit (unter der Annahme, daß die Wägungen unter normalen atmosphärischen Bedingungen ausgeführt werden, so daß das Gewicht von 1 ccm Luft 0.0012 g ist) die wahre Dichte ist also

$$S = \frac{W_s \left[1 + 0.0012 \left(\frac{1}{S} + \frac{1}{D} \right) \right]}{W_l \left[1 + 0.0012 \left(\frac{1}{L} + \frac{1}{D} \right) \right]} L.$$

Aus (1) folgt aber $\frac{W_s}{W_l} = \frac{s}{L}$. Substituiert man diesen Wert, so erhält man schließlich $S = \frac{s + 0.0012}{L + 0.0012} L$. Daher ist die Korrektur:

$$S - s = \frac{0.0012 (L - s)}{L + 0.0012}.$$

Da L stets im Vergleich mit 0.0012 groß ist, so kann der Nenner des obigen Ausdrucks = L gesetzt werden, woraus sich dann ergibt,

$$S - s = 0.0012 (1 - s/L).$$

² Eine Tabelle der Korrekturen für Wasser ist in OSTWALDS Lehrbuch der allgemeinen Chemie 1, 2. Aufl., S. 285 gegeben, aber die dort angeführten Vorzeichen sind nicht richtig.

der scheinbaren Dichte abgezogen werden. Alle in dieser Mitteilung angeführten Originalresultate sind in dieser Weise für den Auftrieb der Luft korrigiert worden.

Tabelle 1.

Vakuumpkorrekturen für die Dichte. [Korrektur = $0.0012 (1 - s/L)$]

Dichte der Substanz (s)	Korrektion für Dichte der Flüssigkeit = 1 (H ₂ O)	Korrektion für Dichte der Flüssigkeit = 0.852 (Xylol)	Korrektion für Dichte der Flüssigkeit = 13.55 (Hg)
0.8	+ 0.00024		
0.9	+ 0.00012		
1.0	0.0000	- 0.0002	+ 0.0011
2.0	- 0.0012	- 0.0016	+ 0.0010
3.0	- 0.0024	- 0.0030	+ 0.0009
4.0	- 0.0036	- 0.0044	+ 0.0008
5.0	- 0.0048	- 0.0058	+ 0.0008
6.0	- 0.0060	- 0.0073	+ 0.0007
7.0	- 0.0072	- 0.0087	+ 0.0006
8.0	- 0.0084	- 0.0101	+ 0.0005
9.0	- 0.0096	- 0.0115	+ 0.0004
10.0	- 0.0108	- 0.0129	+ 0.0003
11.0	- 0.0120		+ 0.0002
12.0	- 0.0132		+ 0.0001
13.0	- 0.0144		0.0000
14.0	- 0.0156		0.0000
15.0	- 0.0168		- 0.0001
16.0	- 0.0180		- 0.0002
17.0	- 0.0192		- 0.0003
18.0	- 0.0204		- 0.0004
19.0	- 0.0216		- 0.0005
20.0	- 0.0228		- 0.0006

Einfluß des Pulverns eines festen Stoffes auf seine Dichte.

Vor mehr als einem Jahrhundert veröffentlichte HASENFRATZ¹ eine Arbeit, in der er behauptete, daß durch Zerschlagen eines Stückes Glas von etwa 50 g in 2520 Stücke² eine Änderung der Dichte erfolgte; seine Versuche sind jedoch zum Teil unter sich nicht übereinstimmend und sie sind auch durchaus nicht genau genug, um die Frage endgültig zu entscheiden. Man muß deswegen diese Arbeit von der Besprechung gänzlich ausschließen; sie ist nur

¹ *Gibb. Ann.* 1 (1799), 369. — *Ann. Chim.* (Paris) 77, 188 (An 6).

² Wie dies ohne Materialverlust bewirkt wurde, ist nicht angegeben.

deswegen erwähnt worden, weil die darin enthaltenen Schlüsse gelegentlich angeführt werden.

Die zweite Untersuchung — in zeitlicher Reihenfolge —, die sich mit dieser Frage beschäftigt, stammt von G. ROSE;¹ sie verdient, wenn nicht aus anderen Gründen, so doch deswegen Erwähnung, weil sie oft zitiert wird, häufig von Autoren, die offenbar das Original nicht gelesen haben. ROSE arbeitete einerseits mit massivem Gold und Silber sowie mit natürlichem Baryt; andererseits mit Pulvern, die durch Fällung dieser Stoffe auf chemischem Wege hergestellt waren; in jedem Falle, fand er daß die Dichte der Pulver größer war. Er war jedoch vorsichtig genug zu betonen, daß dies kein absoluter Beweis dafür sei, daß die Dichte eines Stoffes im gepulverten Zustand größer sei, als die derselben Substanz in massiver Form, da wir nicht sicher sein können, daß die Stoffe in beiden Formen völlig identisch sind. In der Tat wissen wir jetzt, daß in sehr vielen Fällen die Form einer gefällten Substanz von der natürlich gefundenen oder durch Schmelzen hergestellten Form abweicht. ROSEs Untersuchung bietet demnach keinen Aufschluß über den Einfluß des Verteilungszustandes einer Substanz auf ihr spezifisches Gewicht.

EARL OF BERKELEY² hat sorgfältig die Dichten von natürlichem Bariumsulfat in zwei Teilchengrößen bestimmt. Für Teilchen, die auf einem Siebe mit Maschen von 0.57 mm Seitenlänge zurückblieben, fand er im Mittel eine Dichte von 4.4702, während Teilchen, die auf einem Siebe mit 0.35 mm-Maschen zurückblieben, im Mittel die Dichte 4.4700 besaßen. Der Unterschied zwischen den beiden Dichten ist geringer als 0.005% und liegt innerhalb der Versuchsfehler. Der Unterschied zwischen der Größe der Teilchen in diesen beiden Fällen ist jedoch verhältnismäßig so klein, daß dieser Beweis zur Entscheidung des fraglichen Punktes nicht ausreicht.

Nebenbei mag hier bemerkt werden, daß die erwähnte Arbeit von ROSE zur Stütze der Beobachtung von SPRING³ zitiert wird,⁴ nach welcher die Masse des Wassers, die erforderlich ist um die Zwischenräume einer gegebenen Menge Sand auszufüllen, größer ist, als zu erwarten wäre, wenn es sich lediglich darum handelte, daß

¹ *Pogg. Ann.* 73 (1848), 1.

² *Journ. Chem. Soc.* 91 (1907), 60.

³ *Mémoires Soc. Geol. Belg.* 17 (1903), 13.

⁴ Z. B. von CAMERON u. BELL, Bulletin No. 30, Bureau of Soils, Departement of Agriculture, S. 43, 1905.

das Wasser die Lufträume ausfüllte. SPRINGS Versuche über diesen Punkt sind durchaus unzureichend, um die Frage zu entscheiden; dieser Schluß ist auf der Annahme begründet, daß 26% des gesamten vom Sand eingenommenen Volumens aus Luftzwischenräumen bestehen; selbst dann war die beobachtete Differenz nur 0.8 ccm oder nur 0.25% des gesamten Sandvolumens. Im folgenden wird direkt gezeigt werden, daß dieser Schluß falsch ist, da die Dichte fester Stoffe, wenn man sie mit dem Pyknometer bestimmt, sich als unabhängig von der Größe der Teilchen erweist, solange diese streng homogen sind, oder daß selbst mit abnehmender Teilchengröße eine geringe Verminderung der Dichte eintritt, während nach SPRING mit Abnahme der Größe der Teilchen die Dichte wachsen sollte. Eine Anzahl anderer früherer Arbeiten, welche von SPRING in seiner ersten Mitteilung zitiert werden,¹ beschäftigen sich mit der Änderung der Dichte fester Stoffe; sie haben aber alle nur Bezug auf die Änderungen der Dichte, die durch Kristallisation, Verglasung, durch Tempern, Hämmern oder Anlassen hervorgerufen werden; sie werden später besprochen werden.

Unsere Versuche wurden mit Quarz und Kaliumsulfat ausgeführt. Das Material wurde abgesondert auf einer Reihe von Sieben, die angeblich 40, 60, 80, 100, 120, 150 und 200 Maschen auf den Zoll hatten; die verschiedenen Proben wurden gesammelt und $\frac{1}{2}$ Stunde bei 200° getrocknet.² Die ersten Bestimmungen der Dichte wurden ausgeführt mit der älteren Form des Pyknometers (A. P.); die späteren erfolgten mit der neuen Form (N. P.). Als Flüssigkeiten kamen Wasser und Xylol³ zur Anwendung, das letztere ausschließlich bei Salzen.

Tabelle 2.

d_{40}° von K_2SO_4 -Teilchen verschiedener Größe. (Altes Pyknometer.)

Größe des Materiales	d_{40}°
Zwischen 40 und 60 Maschen .	{ 2.657 ₄
	{ 2.657 ₄
Zwischen 100 und 120 Maschen .	2.656 ₃
Feiner als 200 Maschen	2.656 ₃

¹ Bull. Acad. Roy. Belg. (3) 6 (1883), 507.

² Besondere Versuche zeigten, daß sich auch die Dichte des feinsten Materiales nicht änderte, wenn es 48 Stunden an der Luft blieb.

³ Dichte $d_{30}^{\circ}/4^{\circ} = 0.85262$.

Die Ergebnisse am Kaliumsulfat sind in Tabelle 2 zusammengestellt, die den Dichteunterschied zwischen grobem und feinem Pulver zeigt, der sich kaum größer als der Versuchsfehler erweist. Die mikroskopische Prüfung des Kaliumsulfats zeigte, daß die Kristalle von Einschlüssen, oder Inhomogenitäten irgendwelcher Art frei waren.

Für Quarz wurden die in Tabelle 3 zusammengestellten Resultate erhalten. In dieser Tabelle stellt jeder Dichtewert eine Bestimmung mit einer besonderen Materialprobe dar. Es ist zu bemerken, daß mit zunehmender Feinheit die Dichte um eine kleine aber bestimmte Größe zunimmt, ein Maximum bei Teilchen von 0.05 mm Durchmesser (200 A) erreicht und dann bei dem feinsten Material (200 B) wieder abnimmt.

Tabelle 3.

d_4^{25} von Quarzteilen verschiedener Größe.
Altes Pyknometer.

Zwischen 40 und 60 Maschen	Zwischen 100 und 120 Maschen	Feiner als 200 Maschen
2.648 ₇	2.646 ₈	2.649 ₂
2.645 ₆		2.648 ₁
2.645 ₈		2.646 ₈
2.647 ₁		2.647 ₁
2.646 ₈		2.648 ₅
2.647 ₂		2.649 ₈
		2.648 ₃
		2.646 ₃
Mittel: 2.646 ₅	2.646 ₈	2.648 ₀

Neues Pyknometer.

Zwischen 40 u. 60 Maschen	Zwischen 80 u. 100 Maschen	Feiner als 200 Maschen	200 A ¹	200 B ¹
2.6471	2.6478	2.6488	2.6492	2.6483
2.6469	2.6476	2.6477	2.6486	2.6477
		2.6483		
		2.6481		
2.6470	2.6477	2.6482	2.6489	2.6480

¹ Ein Teil des gepulverten Quarzes, der durch ein 200-Maschensieb hindurchging, wurde durch ein Schlammverfahren in zwei fast gleiche Teile geteilt. Der gröbere Teil (200 A) bestand nach dem Aussehen unter dem Mikroskop aus scharfen Körnern von sehr gleichmäßiger Größe, nämlich

Dies schien schwierig zu erklären zu sein, bis wir entdeckten, daß trotz vorhergehender mikroskopischer Prüfung einer Quarzprobe, die vollkommene Homogenität ergeben hatte, doch die größeren Teilchen der Menge, die unserer Proben entnommen waren, eine Anzahl kleiner gasförmiger und fester Einschlüsse enthielten; die feineren Teilchen (200 *A*) waren jedoch fast frei von derartigen Einschlüssen. Diese Tatsache erklärt die größere Dichte von 200 *A*. Es ist im Hinblick hierauf von Interesse festzustellen, daß H. E. MERWIN¹ die Dichte einer Anzahl klarer Quarzstücke von verschiedenen Fundorten zu 2.6495 bei 20° fand. Korrigiert man diese Zahl auf 25°,² so erhält man 2.6490, was fast identisch ist mit der Dichte von 200 *A*. Dies zeigt mit großer Sicherheit, daß die Dichte von Quarzstücken, dessen Durchmesser größer als 0.05 mm ist, von ihrer Größe ganz unabhängig ist.

Beim Kaliumchlorid, dessen Kristalle eine fast immer beträchtliche Anzahl von Hohlräumen enthalten, ist die Dichte des feinen Pulvers beträchtlich viel höher als die des groben Materiales, wie die folgenden Zahlen zeigen.

Tabelle 4.

d_{40}° von KCl-Teilchen verschiedener Größe. (Altes Pyknometer.)

	Gesiebte Muster	Gemahlene und gesiebte Muster
Zwischen 20 und 40 Maschen	1.978 ₆	
„ 80 „ 100 „	1.982 ₆	
„ 100 „ 120 „	1.983 ₇	1.981 ₈
„ 150 „ 200 „	1.984 ₁	1.982 ₈

Es ist zu bemerken, daß die Dichte der feinsten Produkte die gleiche war, einerlei ob es durch einfaches Absondern der feinen ursprünglich vorhandenen Kristalle, oder durch Zerreiben eines Teiles des Materiales von der Größe zwischen 20 und 40 Maschen, und darauffolgende Einteilung zwischen Sieben mit 120 und 200 Maschen erhalten war. Diese Versuche genügen, um zu zeigen, daß beim Pulvern von homogenem Material, welches frei von Sprüngen und Höhlungen ist, die dadurch hervorgerufene Änderung der Dichte nur wenig größer ist als der Fehler der benutzten Me-

0.05 mm Durchmesser. Das feinere Material (200 *B*) bestand aus Teilchen, deren Größe von 0.02 mm bis zur Grenze der Sichtbarkeit unter dem Mikroskop ging und zum Teil vielleicht noch darunter lag.

¹ *Amer. Journ. Sci. (Sill.)* 32 (1911), 425.

² Vgl. SMITHSONIAN Physical Tables, p. 215—216, 1904.

thode. Es ist jedoch zu bemerken, daß die Änderung, falls sie wirklich vorhanden ist, in beiden Fällen eine Abnahme ist, und dieses mag eine Äußerung derselben Erscheinung sein, die man beobachtet, wenn Metalle bearbeitet werden.¹

Die Nachwirkung des Druckes auf die Dichte fester Stoffe.

Für die Versuche über die Nachwirkungen, die durch sehr hohe hydrostatische Drücke in der Dichte homogener Kristalle hervor-

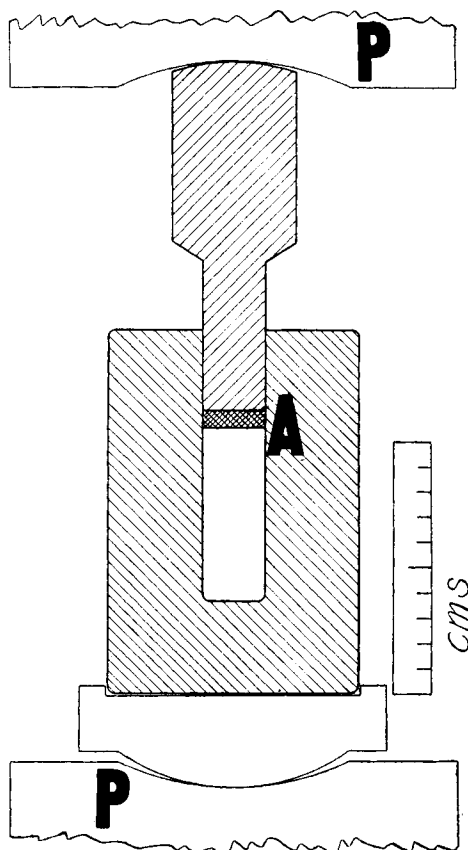


Fig. 2. Die schraffierten Teile stellen Bombe u. Kolben im richtigen Maßstabe dar; die anderen Teile stellen schematisch die Presseplatten $P-P$ und die Einrichtung zur Selbstzentrierung der Bombe beim Pressen dar. Die Scheibe A ist ein abgeschnittener Gummipropfen.

gerufen werden, benutzten wir wieder Kaliumsulfat von der Korngröße zwischen 40 und 60 Maschen. Diese Größe wurde einfach

¹ Vgl. unten.

gewählt, weil sie sich leicht handhaben ließ; denn aus dem vorhergehenden Abschnitt ergibt sich, daß der Einfluß des Druckes nicht von der Größe der Kristalle abhängt, solange das Material durchaus homogen ist.

Die Druckbombe, von der eine Zeichnung im richtigen Maßstabe in Fig. 2 dargestellt ist, besteht aus Vanadiumstahl; sie ist 15 cm lang, hat einen äußeren Durchmesser von 10 cm und eine Bohrung von 2.5 cm. Der Kolben von glashartem Stahl paßt saugend; Lecke für Öl am Kolben entlang werden durch eine Scheibe von weichem Gummi *A* verhindert. Der Druck wurde durch eine hydraulische Presse, deren Platten durch *P—P* der Figur dargestellt sind, ausgeübt. Die Figur zeigt auch die Vorrichtung, durch die die Bombe sich selbst zentriert. Ohne eine derartige Vorrichtung ist es fast unmöglich einen geradlinigen Druck parallel zur Achse der Bombe zu erhalten, und wenn diese Bedingung nicht erfüllt ist, so zeigen sich bald Lecke, die nur dadurch beseitigt werden können, daß man die Bombe vergrößert und einen neuen etwas größeren Kolben passend einschleift.

Die Arbeitsweise war folgende: Eine Menge von etwa 10 g der Substanz wurde bei den früheren Versuchen in einen kleinen Sack aus dünnem Gummi eingeschlossen, der dann dicht zugebunden wurde; da es sich aber als völlig unmöglich erwies, die zur Kompression verwendete Flüssigkeit gänzlich auszuschließen, so brachte man bei den späteren Versuchen die Substanz in ein Kupferrohr von 1 cm Durchmesser, das an einem Ende geschlossen war. Das Gefäß mit dem Material stellte man in die Bombe und umgab es mit Paraffinöl (oder in einigen Fällen mit wässrigem Glycerin); sodann setzte man den Kolben ein und ließ den Druck durch eine hydraulische Presse einwirken; der Druck blieb eine Stunde oder noch länger bestehen. Die Größe des Druckes berechnete man aus der gesamten Druckwirkung der Presse, wie von dem hydrostatischen Manometer angezeigt wurde; die angeführten Werte gelten nur angenähert, da für die Reibung keine Korrektur angebracht wurde; sie können jedoch keinen ernsthaften Fehler enthalten. Nachdem der Druck abgelassen war, wusch man das Material sorgfältig mit Gasolin, um das Paraffinöl zu entfernen, und nachdem man es $\frac{1}{2}$ Stunde auf 200° erhitzt hatte, bestimmte man die Dichte in der beschriebenen Weise.

Folgendes sind die Ergebnisse.

Tabelle 5.

Nachwirkung hoher Drucke auf die Dichte von Kaliumsulfat.

Dichte vor dem Pressen	2.657 ₄
Dichte einer Probe desselben Materials nach 1 Std. bei 10000 Atm. .	2.656 ₃
Dichte einer 2. Probe desselben Materials nach 1 Std. bei 15000 Atm.	2.655 ₈

Hier sind wieder die Unterschiede von derselben Größenordnung wie die Versuchsfehler, doch ist wieder festzustellen, daß die Änderung, wenn sie überhaupt besteht, eine Abnahme ist.

SPRING¹ preßte bei seinen Versuchen über die Nachwirkung des Druckes auf das spezifische Gewicht fester Stoffe, die Materialien allmählich im trockenen Zustand ohne Anwendung von Öl; die Probe wurde dem Druck etwa 3 Wochen lang ausgesetzt, und nachdem die Dichte bestimmt war, folgte eine zweite Pressung von einigen Tagen. Die Größe des Druckes wurde auf 20000 Atm. berechnet, war aber wahrscheinlich viel geringer wegen der großen Reibung, die bei einer derartigen Kompressionsmethode eintritt. Seine experimentellen Ergebnisse an Salzen sind in Tabelle 6 zusammengestellt.

Tabelle 6.

SPRING's Resultate über die Nachwirkung des Druckes auf die Dichte von Salzen.

	Vor dem Pressen	Nach dem 1. Pressen	Nach dem 2. Pressen	Mittlere durch das Pressen bedingte Änderung
KCl	1.980	2.071	2.068	+0.090
KBr	2.505	2.704	2.700	+0.197
KJ	3.012	3.110	3.112	+0.099
K ₂ SO ₄	2.653	2.651	2.656	0.0
(NH ₄) ₂ SO ₄	1.773	1.750	1.760	-0.018
NH ₄ -Alaun	1.641	1.629	1.634	-0.009
K-Alaun	1.758	1.756	1.750	-0.005
Cs-Alaun	1.988	2.000	2.005	+0.014
Cr-Alaun	1.828	1.823	—	-0.005
Tl-Alaun	2.320	2.314	2.314	-0.006

Dies zeigt, daß die Unterschiede der Dichte nach der ersten und der zweiten Pressung klein und unregelmäßig sind; sie beruhen demnach ohne Zweifel auf Versuchsfehlern, die nach dem benutzten Verfahren zu urteilen, leicht auf 0.005 ansteigen konnten. Die mittleren Änderungen, die der Druck hervorrief, sind groß und

¹ Bull. Acad. Roy. Belg. [3] 6 (1883), 507.

positiv für die Kaliumhalogenide, gerade wie man nach der mikroskopischen Prüfung erwarten sollte, welche zeigt, daß die Kristalle aller drei Stoffe gewöhnlich nicht homogen sind, sondern kleine Höhlungen und Risse enthalten. Bei den anderen Stoffen, ausgenommen Ammoniumsulfat und Cäsiumalaun, sind die Änderungen kaum größer als der wahrscheinliche Versuchsfehler, während beim Kaliumsulfat in Übereinstimmung mit unseren Ergebnissen keine Änderung eintrat. Wegen der anormalen Änderung der Dichte von Ammoniumsulfat, die SPRING gefunden hat, untersuchten wir den Einfluß des hydrostatischen Druckes auf die Dichte dieses Stoffes; das Verfahren war mit dem beschriebenen identisch, nur wurden einige Proben der Substanz vor der Bestimmung der Dichte eine halbe Stunde auf 115° erhitzt; einige andere Proben jedoch trocknete man im Exsikkator und erhitzte sie überhaupt nicht. Die Ergebnisse beider Versuchsreihen, die in Tabelle 7 zusammengestellt sind, stimmen überein; sie zeigen wieder, daß durch den Druck keine Nachwirkung hervorgerufen wird.

Tabelle 7.

Einfluß des Druckes auf die Dichte von Ammoniumsulfat.

a) Auf 115° vor der Dichtebestimmung erhitzte Proben:

Vor der Pressung	1.765 ₅
Nach 2 Stunden bei 12000 Atm.	1.767 ₁

b) Nicht erhitzte Proben:

Vor der Pressung	1.763 ₇
Nach 1 Stunde bei 8000 Atm.	1.763 ₇

Hieraus ergibt sich, daß die Dichteänderung, die man nach dem Pulvern einer gut definierten kristallisierten Substanz oder nach der Pressung beobachtet, nur dann eine Zunahme ist, wenn der Stoff Sprünge oder Hohlräume enthielt; d. h. die Zunahme der Dichte ist völlig auf zufällige Umstände zurückzuführen; mit durchaus homogenen kristallisierten Substanzen andererseits, ist die Änderung der Dichte gewöhnlich kleiner als 0.001 und, wenn sie wirklich vorhanden ist, so liegt sie in der Richtung einer Abnahme der Dichte.

Der dauernde Einfluß des Druckes auf die Dichte von Metallen.

Daß der Druck eine Abnahme der Dichte der meisten Metalle verursachen kann, ist bereits seit einiger Zeit bekannt, wenngleich diese Erscheinung die Aufmerksamkeit nicht so sehr auf sich gezogen zu haben scheint, wie sie es wegen ihrer Beziehung zur Frage

nach der Konstitution der Metalle verdient. Die erwähnte Tatsache wurde zuerst für eine Anzahl Metalle von KAHLBAUM nachgewiesen, wenngleich sie in einzelnen Fällen bereits früher beobachtet worden war, ohne jedoch näher besprochen zu werden. H. ROSE¹ beobachtete, daß beim Hämmern von Silber eine Verminderung der Dichte eintritt. MARCHAND und SCHEERER fanden, daß gepreßtes Kupfer — mit Ausnahme des gegossenen Metalles — das leichteste wäre, und daß die Dichte des Wismuts nach der Pressung abnahm.² Verschiedene Beobachter³ erhielten für die Dichte von Blei zum Teil nicht übereinstimmende Resultate, waren aber doch übereinstimmend der Meinung, daß die Dichte durch Hämmern oder Ziehen und bisweilen auch durch Druck vermindert wird. 1862 fand C. O'NEIL,⁴ daß Kupferblech beim Hämmern eine Verminderung der Dichte erfährt, aber er konnte den ursprünglichen Wert durch Anlassen wieder erreichen. Ähnliche Beobachtungen rühren von A. RICHE⁵ her, der abwechselnd Blöcke von Stahl oder Bronze hämmerte und anließ, und dabei feststellte, daß durch das Hämmern die Dichte gewöhnlich zunahm, durch das Anlassen jedoch in jedem Falle eine weitere Zunahme stattfand, statt der zu erwartenden Abnahme. Die nächste Arbeit, die sich mit diesem Gegenstand beschäftigte, rührt von SPRING⁶ her, der die Dichte von sieben Metallen vor und nach dem Pressen bestimmte, wobei er genau so arbeitet, wie oben für die Salze beschrieben wurde. SPRING fand, daß die zweite Pressung nur sehr geringe Änderungen hervorrief, und zwar für zwei Metalle, nämlich Blei und Zink Abnahmen, und für Zinn, Wismut, Antimon, Cadmium und Aluminium Zunahmen. Diese früheren einzelnen Fälle würden an sich nicht viel Zutrauen verdienen, wenn sie nicht durch die sehr sorgfältige und zuverlässige Arbeit von KAHLBAUM und seinen Mitarbeitern⁷ gestützt würden. Diese destillierten eine Anzahl von Metallen im Vakuum, unterwarfen sie 11 Stunden einem Druck von 11000 Atm. und bestimmten ihre Dichte; in fünf Fällen von sieben unterwarfen sie das Metall noch 1 Stunde einem höheren

¹ *Pogg. Ann.* 73 (1848), 1.

² *ERDMANN'S Journ. prakt. Chem.* 27 (1842), 209.

³ Siehe F. REICH, *Pogg. Ann.* 119, 541.

⁴ *Fortschritte der Physik* 18, 10.

⁵ *Compt. rend.* 69 (1869), 323.

⁶ *Bull. Acad. Roy. Belg.* [3] 6 (1889), 537; hier fanden wir einige der oben angeführten Zitate.

⁷ *Verhandlg. d. Naturforsch. Ges. Basel* 15 (1903), 9; im Auszug *Z. anorg. Chem.* 29 (1902), 197.

Druck (Pb, Cd, Au auf 12000 Atm., Cu, Ag auf 20000 Atm.). Die Dichten wurden vor und nach jeder Pressung bestimmt mit einer Unsicherheit, die wahrscheinlich nicht größer als ± 0.0001 ist. Ihre Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8.

Einfluß des Druckes auf die Dichte von im Vakuum destillierten Metallen
(KAHLBAUM und Mitarbeiter).

	Ursprüngl. Dichte d	Nach 11 Stdn. bei 11 000 Atm. d'	Nach 1 Stde. bei höherem Druck d''	$d-d'$	$d'-d''$
Zn	6.9225	7.1272	—	0.2047	—
Sb	6.6178	6.6909	—	0.0731	—
Pb	11.3414	11.3457	11.3298	0.0043	-0.0159
Cd	8.6482	8.6477	8.6390	-0.0005	-0.0087
Au	18.8858	19.2653	19.2646	0.3795	-0.0007
Cu	8.9326	8.9377	8.9317	0.0051	-0.0060
Ag	10.4923	10.5034	10.4993	0.0111	-0.0041

Diese Tabelle zeigt, daß die erste Pressung, wie zu erwarten, eine Zunahme der Dichten aller Metalle (mit Ausnahme des Cadmiums) hervorrief, daß aber die zweite Pressung in jedem Falle eine Verminderung bedingte, die für drei Metalle, Blei, Cadmium, Kupfer, so bedeutend war, daß die erreichte Dichte geringer ist als die ursprünglich beobachtete, bevor das Material überhaupt einem Druck ausgesetzt war.

KAHLBAUM untersuchte sehr sorgfältig die möglichen Versuchsfehler, aber er wurde zu dem Schlusse gedrängt, daß die angeführten Veränderungen wirklichen Änderungen der Metalle entsprächen. Um diese Änderungen zu erklären, stellte er eine etwas phantasievolle ad hoc-Theorie auf der Basis von anziehenden und abstoßenden Kräften zwischen den Atomen auf, aber er machte keinen Versuch, diese Änderungen mit anderen gleichzeitigen Änderungen des Metalles in Verbindung zu bringen. Z. B. bemerkte KAHLBAUM, daß seine Metallzylinder ihre Politur verloren und nach der Pressung beträchtliche Formänderungen erlitten hatten, besonders nach der zweiten Pressung; aber er hat diese Tatsachen nur gelegentlich beobachtet. Wir wissen jetzt, daß das Öl (Rizinusöl) das KAHLBAUM benutzte, beinahe, wenn nicht vollständig fest bei den höheren Drucken gewesen ist; infolgedessen war der metallische Zylinder sehr verschiedenen Drucken ausgesetzt und nicht einem

einfachen hydrostatischen Druck, wie KAHLBAUM angenommen hatte. Diese Tatsache erklärt die von ihm beobachtete Formänderung.

Die neuere von KAHLBAUM¹ ausgeführte Untersuchung über die Änderungen der spezifischen Gewichte der Metalle durch Deformation und darauf folgendes Anlassen bestätigen seine früheren Ergebnisse sowie die von SPRING. Er zog oder preßte Drähte von verschiedenen Metallen oder Legierungen, bestimmte ihre Dichte, erwärmte sie und bestimmte wieder die Dichte. Die Dichte von Drähten, die sehr häufig tordiert worden waren, bestimmte er gleichfalls vor und nach dem Anlassen. Eine Zusammenstellung seiner Ergebnisse findet sich in Tabelle 9. Es ist zu bemerken, daß die Dichten der Metalle im weichen Zustand (angelassen) stets größer sind, als im harten Zustand (gezogen oder tordiert).

Tabelle 9.

KAHLBAUM'S Resultate über die Dichte von Drähten.

Metall	Ursprüngl. Dichte des Drahtes	Dichte nach d. Anlassen	Unter- schied	Dichte nach d. Tordieren	Dichte nach d. Anlassen	Unter- schied
Au	19.2506	19.2602	0.0096	19.2220	19.2322	0.0102
Al	2.6995	2.7031	0.0036			
Cd	8.6397	8.6434	0.0037			
Ni	8.7599	8.8440	0.0841	8.8273	8.8412	0.0139
Cu—Al	8.2237	8.2377	0.0140			
Pt—Ir	21.4766	21.4938	0.0172	21.3150	21.3309	0.0159
Pt, käuf.	21.4170	21.4320	0.0150	21.4112	21.4284	0.0172
Pt, rein	21.4336	21.4403	0.0067	21.3985	21.4319	0.0327
Woods ² Leg.	9.6661	9.6735	0.0074			
Legierg. IX ³	9.2837	9.2940	0.0103			
Leg. VIII ⁴	9.7711	9.8223	0.0512			

SPRING⁵ gab dann die wahrscheinlichste Erklärung für diese Dichteänderungen: nämlich, daß eine Verminderung der Dichte nur in den Fällen stattfindet, wo eine Deformation eingetreten ist. Der Kern seiner Beweisführung ist in Kürze etwa folgender: Die Sub-

¹ KAHLBAUM und STURM, *Z. anorg. Chem.* **46** (1905), 217.

² Zusammensetzung: Bi 50 %, Pb 25 %, Cd 12.5 %, Sn 12.5 %.

³ Zusammensetzung: Bi 47.75 %, Pb 18.39 %, Cd 13.31 %, Sn 20.55 %.

⁴ Zusammensetzung: Bi 52 %, Pb 32 %, Sn 16 %.

⁵ Der Einfluß der Pressung auf die Verminderung der Dichte gewisser Stoffe und die wahrscheinliche Ursache dieser Erscheinung. *Rev. Trav. Chim. Pays-Bas* **23** (1904), 1; *Journ. chim. phys.* **1** (1903), 598.

stanz verhält sich während sie deformiert wird so, als ob sie zum Teil flüssig wäre; wenn die Deformation aufhört, so kann der Stoff nicht völlig in den ursprünglichen kristallinen Zustand zurückkehren, sondern bleibt teilweise in einem Zustand, der dem der unterkühlten Flüssigkeit analog ist, oder mit anderen Worten: im amorphen oder glasigen Zustand; da die Dichte der amorphen Form gewöhnlich geringer ist als die der entsprechenden kristallisierten Form, so würde der Endeffekt eine Verminderung der beobachteten Dichte sein. Wenn dieser Gedankengang richtig ist, so folgt daraus, daß das metallische Wismut bei der Deformation eine Zunahme der Dichte erfahren sollte und SPRING fand dies auch tatsächlich. Er stellte Drähte aus verschiedenen Metallen her, indem er sie durch ein Loch von 2 mm Durchmesser preßte; ebenfalls stellte er dünne Bleche durch Hämmern her. Von beiden Materialien bestimmte er die Dichte, ließ Drähte und Bleche an und bestimmte wieder die Dichte; mit den folgenden Ergebnissen:

Tabelle 10.

SPRINGS Resultate über die durch Deformation bedingte Dichteänderung von Metallen.

	Dichte bei 16° von			Mittlere Differenz
	Draht	gehämmertem Blech	angelassenem Metall	
Pb	11.3351	11.3348	11.3410	−0.0060
Sn	7.3011	7.3016	7.3137	−0.0123
Cd	8.6558	8.6603	8.6633	−0.005
Ag	10.2485	10.2531	10.2696	−0.019
Bi	9.8522	—	9.8354	+0.0168

Diese Zahlen sind in Übereinstimmung mit den von KAHLBAUM, mit Ausnahme der Werte für Zinn und Wismut, die der letztere nicht untersucht hat. Das anomale Verhalten von Wismut ist, im Vergleich zu dem der anderen Metalle, falls es wirklich eintritt, sehr wichtig, da es ein starker Beweis für die Theorie von SPRING bildet.

Versuche mit Wismut.

Wismutzylinder. Um das angedeutete Verhalten des Wismuts zu untersuchen, wurden sorgfältige Messungen der Dichten von Wismutzylindern ausgeführt, zuerst nachdem sie einem hohen Druck ausgesetzt waren und dann nach dem Anlassen. Die für diese Versuche benutzte Bombe bestand aus Chrom-Vanadium-Stahl „Type D“. Die

Abmessungen waren: Äußerer Durchmesser 60 mm, Durchmesser der Bohrung 12 mm, Länge 80 mm. Der Druck wirkte direkt auf das Metall durch einen gehärteten Stahlkolben. Das Ganze befand sich unter der Presse, und der Druck wurde auf den Kolben übertragen wie vorher auf S. 288 angegeben ist. Die Zylinder waren auf den geeigneten Durchmesser in einer Drehbank abgedreht. Der Durchmesser der Zylinder 1 und 2 war praktisch gleich der der Bohrung der Bombe, während der Durchmesser von Zylinder 3 etwa 2 mm geringer war. Dieser Zylinder wurde demnach bei der Pressung wahrscheinlich zuerst zermalmt und dann wieder bei hohem Druck zusammengeschweißt. Wie wir später sehen werden, war die Änderung der Dichte dieses Zylinders der Änderung der beiden anderen Zylinder entgegengesetzt. Der auf jeden Zylinder ausgeübte Druck betrug etwa 15000 Atm. Die Dichte wurde nach dem Verfahren von ARCHIMEDES bestimmt. Der Aufhängedraht von Platin hatte 0.1 mm Durchmesser und war nach dem Verfahren von KOHLBAUSCH platinirt. Die Zylinder wurden angelassen durch Erhitzen in einem Becher mit Paraffinöl und darauf langsame Abkühlung auf Zimmertemperatur. Nachdem man sie mit einem Tuch von Öl befreit und mit Petroleumäther gewaschen und sorgfältig getrocknet hatte, bestimmte man wieder ihre Dichte. Die Resultate sind auf das Vakuum und 25° korrigiert.

Tabelle 11.

d_1^{25} von Wismutmetall unter den angegebenen Bedingungen.

	Zylinder 1 33 g	Zylinder 2 32 g	Zylinder 3 41 g
Dichte nach Pressen auf 15.000 Atm.	9.8012	9.7886	9.8001
Nach Anlassen bei 200°, 1 Stunde .	9.8022 9.8020	—	9.7997
Nach Anlassen bei 240°, 2 Stunden .	9.8028	9.7898	9.7971

Da das Pressen von Metallen zu Drähten eine erhebliche Formänderung bewirkt, so wurde erwartet, daß Wismutdraht eine größere Dichtigkeitsänderung zeigen würde beim Anlassen, als die gepreßten Zylinder. Demnach wurden mehrere Stücke Wismutdraht von 1 mm Durchmesser durch Herauspressen aus einer kleinen Bombe durch ein Loch dieser Größe hergestellt. Hierdurch wurde ein Draht erhalten, der anfänglich biegsam war, aber zerbrach, wenn man ihn 3—4 mal hin- und herbog.

Dichte von Wismutdraht.

Etwa 20 g dieses Drahtes wurden in Stücke von 6—8 cm zerbrochen, die man rund bog und mit einem gewogenen Platindraht zusammenheftete. Dann bestimmte man die Dichte des Drahtbündels nach ARCHIMEDES, wobei man besondere Vorsicht darauf verwandte, daß keine Luftblasen in oder am Drahtbündel blieben. Um dies sicherzustellen, wurde der Draht mit luftfreiem Wasser in den Becher gesetzt, indem er aufgehängt werden sollte. Diesen Becher brachte man dann in den Vakuumexsikkator und ließ das Wasser unter vermindertem Druck 10—15 Minuten sieden. Zwei Bestimmungen der Dichte des Drahtes gaben, 9.7693 und 9.7692 (korrigiert auf Vakuum und 25°). Nach dem Anlassen bei 230° während 2 Stunden war die Dichte 9.7767 und 9.7768 geworden.

Man erkennt, daß die Dichteänderungen beim Anlassen der Zylinder und der Drähte in derselben Richtung liegen, wie bei den anderen Metallen, mit Ausnahme des Zylinders 3. Die Größe der Änderung ist gering, aber ohne Zweifel größer als der Versuchsfehler, der wahrscheinlich ± 0.0005 nicht übersteigt. Die Zunahme der Dichte, die wir bei Zylinder 3 beobachteten, führen wir auf den Einschlüssen von Luft bei hohem Druck während der wahrscheinlichen Zermalmung zurück. Ein auf diese Weise eingeschlossenes Luftgemenge würde zwar nur geringen Einfluß auf die Dichte nach der Kompression haben, könnte sich aber während des Anlassens ausdehnen und so Veranlassung geben, zu einer scheinbaren Abnahme der Dichte. Die Erklärung ist auch anwendbar für die anormale von SPRING beobachtete Dichteänderung, wenn er in der Tat seine Dichtebestimmungen an Wismut vor und nach dem Anlassen ausführte.¹

Allgemeine Besprechung der Versuchsdaten.

Setzt man voraus, daß diese Zahlen für den Einfluß des Druckes auf die Dichte der Metalle richtig sind — und die Größe der Unterschiede übersteigt sicherlich bei weitem die wahrscheinlichen Versuchsfehler —, so kann nunmehr als bewiesen gelten, daß die Deformation eines Metalles eine Änderung — und zwar gewöhnlich eine Abnahme der Dichte — hervorruft.

¹ Dieser zweifelhafte Punkt ist besprochen von KAHLBAUM und STURM, *Z. anorg. Chem.* 46 (1905), 303.

Weitere Beweise zugunsten dieser Ansicht werden durch ältere Arbeiten erbracht. GRAY und MEES¹ bemerkten, daß wenn hartgezogenes Eisen, Messing, Neusilber und Klaviersaitendraht mit zunehmenden Gewichten belastet wurden, eine geringe Verminderung der Dichte eintrat, wenn die Elastizitätsgrenze erreicht war. GRUNMACH² streckte einen Stab von Siemens-Martinstahl, bis er zerriß und führte nachher eine Reihe sehr sorgfältiger Dichtebestimmungen über die Länge des Stabes aus; er fand, daß die Dichte der beiden Teile des Stabes konstant und unverändert war mit Ausnahme des gebrochenen Endes, dessen Dichte um 0.040 und 0.050 abgenommen hatte.

Aus diesen Beispielen ergibt sich klar, daß die Deformation eines Metalles von einer Dichteänderung — praktisch immer eine Abnahme der Dichte — begleitet ist. Diese Erklärung widerspricht keinem der vorhandenen zuverlässigen Versuche über die Dichte der Metalle,³ und überdies kann sie diese Tatsache mit einer Reihe Erscheinungen, die BEILBY⁴ beobachtet hat, in Zusammenhang bringen. BEILBYs Erörterung mag mit seinen eigenen Worten wiedergegeben werden; vorauszuschicken ist, daß er die Ausdrücke „kristallin“ und „amorph“ benutzt, um eine homogene und heterogene Anhäufung von Molekeln zu bezeichnen.

„Metalle kommen gewöhnlich in zwei verschiedenen Phasen vor: Die gehärtete oder amorphe, die als *A*-Phase bezeichnet werden soll, und die angelassene oder kristallinische, die als *C*-Phase bezeichnet wird. Die *A*-Phase wird in die *C*-Phase durch Erhitzung übergeführt; die *C*-Phase geht in die *A*-Phase durch mechanisch hervorgerufenes Fließenüber. Bei der Umwandlung $A \rightleftharpoons C$ sind zwei

¹ *Phil. Mag.* [5] 29 (1890), 355.

² *Ann. Phys.* 67 (1899), 227.

³ Die Daten für die Dichte, wie sie z. B. in den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN-MEYERHOFFER zusammengestellt sind, können für solche Vergleiche nicht verwendet werden; die Dichten müssen an derselben Probe bestimmt sein, 1. nach der Deformation, und 2. nach dem Anlassen, um den Einfluß zufälliger Umstände — Höhlungen usw. — auszuschließen, ein Einfluß, der leicht den gesuchten Effekt übertreffen kann.

⁴ Für den vorliegenden Zweck ist die beste Arbeit in *Phil. Mag.* [6] 8 (1904), 258—276, worin BEILBY seine sämtlichen vorher erschienenen Arbeiten zusammenfaßt. Siehe aber auch *Proc. Roy. Soc. London* 72, 218. 226; 76, 462; 79, 463. Die wichtigsten Schlüsse sind als Berichte oder Auszüge von Vorträgen von BEILBY veröffentlicht in *Chem. News*; *British Association Reports*, und auch sonst.

intermediäre bewegliche Phasen M und M' vorhanden, so daß die Umwandlung geschrieben werden kann: $A \rightarrow M' \rightarrow C$ und $C \rightarrow M \rightarrow A$. Die Beweisführung ist basiert auf Erscheinungen, die entnommen sind:

1. den verschiedenen mechanischen Eigenschaften der beiden Phasen, A und C ;
2. der Mikrostruktur derselben und den Gründen, die sie für die Existenz der beiden beweglichen Phasen M und M' liefert;
3. den optischen, elektrischen und thermochemischen Eigenschaften von A und C .¹

Beweise zugunsten dieser Ansichten wurden erhalten, mit den schmiedbaren und duktilen Metallen, Gold, Silber, Platin, Kupfer und Blei, sowie mit den brüchigen und kristallinen Metallen Antimon und Wismut, deren Verhalten völlig analog ist dem Verhalten der ersteren; ferner mit Eisen und Nickel, die jedoch andere Eigenschaften besitzen, die gelegentlich ihr Verhalten weniger klar und einfach erscheinen lassen. Das Beweismaterial, welches am Silber aufgefunden wurde, das eine ziemlich zentrale Stellung in bezug auf Härte und Zugfestigkeit einnimmt, soll hier wiedergegeben werden, um seinen Charakter zu zeigen.

1. Die Zugfestigkeit von Silber kann von einem Wert unter 10 Tonnen/Quadratzoll auf über 20 Tonnen durch Walzen, Hämmern oder Drahtziehen erhöht werden. Ein Stück Silber kann durch Hämmern völlig hart und federnd gemacht werden, verliert aber seine Elastizität durch Erhitzen auf 260°.

2. „Die Mikrostruktur von angelassenem Silber ist, wenn sich das Metall in genügend massiver Form befindet, immer kristallin; es besteht aus Körnern, die von Lamellen ähnlich orientierter Einheiten aufgebaut sind. Bei dünnen Materialien, wie Blättern oder dünnen Schichten, wird die Struktur durch die Oberflächenspannung bestimmt und zeigt nichts von den charakteristischen Eigenschaften der kristallinen Aggregate. Die Mikrostruktur von gehärtetem Silber ist auf der Oberfläche glasig und unmittelbar unter der Oberfläche feinkörnig. Die von Oberflächen und Kanten angenommenen Formen sind aber abgerundet und glatt und legen den Gedanken an das Fließen einer zähen Flüssigkeit nahe. Wenn die glasige Oberfläche sorgfältig durch ein Lösungsmittel entfernt wird, so wird die körnige Struktur darunter aufgedeckt. Durch weitere

¹ BEILBY, *Phil. Mag.* [6] 8 (1904), 261.

Einwirkung des Lösungsmittels kann die körnige Schicht völlig entfernt werden, wobei sich zeigt, daß die kristallinen Körner der C-Phase mehr oder weniger deformiert oder zerbrochen sind. Es ist wahrscheinlich, daß die Körner, die sich durch die glasige Schicht verteilen, hervorgebracht sind durch die Zerstörung der Lamellen und die Freilegung der Einheiten, aus denen sie aufgebaut sind. Die Körner und ihre glasige Muttersubstanz erscheinen immer auf der Oberfläche des Flusses, wobei die Dicke der Schicht durch die Intensität des Flusses an dem besonderen Platz bestimmt ist.¹

3. a) In gehämmerten Blättern oder Schichten ist Silber im gehärteten Zustand stark reflektierend; durch Erhitzen auf 250 bis 300° wird das Blatt durchsichtig und verliert viel von seinem Reflektionsvermögen; aber durch Fließen oder Polieren wird die Undurchsichtigkeit und das Reflektionsvermögen des Blättchens wieder hergestellt.

b) Die elektrische Leitfähigkeit eines Silberdrahtes im angelassenen Zustand ist um 8—10% höher als die desselben Drahtes im gehärteten Zustand. Ein Thermoelement aus einem gehärteten und einem angelassenen Silberdraht gab 0.17 Mikrovolt für eine Differenz von 1° zwischen der heißen und der kalten Verbindungsstelle. Bei 260° fiel die E.M.K. auf 0°, da der gehärtete Draht in die weiche Form überging. Ähnliche Beobachtungen sind von anderen mit verschiedenen Metallen gemacht worden.²

c) BERTHELOT³ fand, daß die Lösungswärme von gehämmertem Silber in Quecksilber 2.03 cal. beträgt, verglichen mit 0.47 cal. für angelassenes Silber und 0.10 cal. für Kristalle von elektrolytischem Silber.

Aus dieser Zusammenstellung der Beobachtungen über mechanische, optische, elektrische und elektrochemische Eigenschaften der harten und weichen Formen ergibt sich, daß sie alle, ohne Ausnahme, die Ansicht stützen, daß ein gut ausgeprägter Unterschied zwischen den beiden Zuständen vorhanden ist; und weiterhin, daß sie sich um eine Übergangstemperatur gruppieren, die allen gemeinsam ist; wir sind demnach berechtigt, diese Formen eines Metalles als verschiedene Phasen zu betrachten. Die Umwandlung der weichen in die harte Form kann nicht durch Erniedrigung

¹ l. c. S. 262—263.

² Z. B. MAGNUS MACLEAN, *Proc. Roy. Soc. London A.* **64**, 322; **66**, 165. — SPRING, *Journ. chim. phys.* **1** (1903), 600.

³ *Compt. rend.* **132** (1901), 234.

der Temperatur unter den Umwandlungspunkt hervorgerufen werden, vorausgesetzt, daß dabei keine mechanische Beanspruchung geschieht,¹ aber sie wird leicht durch mechanische Mittel erreicht; z. B. findet diese Umwandlung oder dieses Fließen bereits statt, durch das leichteste und feinste Polieren, wenigstens in gewissem Umfang und sehr nahe der Oberfläche. Wenn das Metall energischeren Behandlungen wie Hämmern oder Pressen ausgesetzt wird, so dringt die Wirkung in immer größere Tiefen ein, und die Umwandlung „findet in allen Punkten statt, wo die Beanspruchung denjenigen Grad erreicht, bei dem die Beweglichkeit der Molekel durch die Bewegung des einen Teiles der Substanz gegen den andern veranlaßt wird“. So werden „außerordentlich dünne Schichten der *A*-Phase durch die ganze Masse des beanspruchten Metalles gebildet. Das Gleiten findet leicht statt, so lange frisch bewegliche Oberflächen zum Ersatz der beweglichen Phase vorhanden sind; aber wenn alle verfügbare kristallisierte Phase von der nicht nachgebenden amorphen Phase umgeben ist, so hat die Plastizität unter dieser besonderen Beanspruchung ein Ende“.

„Bei den leichter zum Fließen zu bringenden Metallen mag die Oberflächenschicht, die sich durch Polieren bildet, von 1000—5000 $\mu\mu$ in der Dicke schwanken; während bei den weniger leicht fließenden Metallen sie etwa 500 $\mu\mu$ oder weniger betragen mag. Auf Oberflächen, die nur sehr schwach übereinander bewegt worden sind, könnten Schichten von verhältnismäßig wenig Molekeln gebildet werden.“

BEILBY konnte durch keine Mittel alle Spuren der kristallinen Phase zerstören, selbst in den dünnsten Streifen von Gold- oder Silberfolie; in der Tat ist es nicht möglich gewesen, mehr als einen geringen Prozentsatz der amorphen Phase hervorzubringen. Deswegen können die Eigenschaften dieser letzteren nur sehr unvollkommen bestimmt werden. Alle Erscheinungen jedoch deuten darauf hin, daß diese amorphe Phase durchaus analog einer unterkühlten Schmelze ist, d. h. sie steht in derselben Beziehung zum kristallisierten Metall wie ein Silikatglas zu einem kristallisierten Silikat.

Auf Grund dieser Anschauungen müßten wir nun als ein Resultat der Deformation und des darauf eintretenden Fließens der

¹ MUIR fand, daß Härtung durch Abschrecken eintrat, indem sich die verschiedenen Schichten des Materiales eines Stabes oder einer Metallmasse über einander zogen. *Proc. Roy. Soc. Lond. A.* 71, 89.

Metalle eine Änderung der Dichte in derselben Richtung erwarten, wie sie durch das Schmelzen hervorgerufen wird. Dies stimmt auch mit den tatsächlich an den Metallen gefundenen Zahlen überein, mit Ausnahme von Wismut. Es darf jedoch auf diese Ausnahme nicht zuviel Gewicht gelegt werden, die nach allem vielleicht nur scheinbar ist. Denn wenngleich unter gewöhnlichen Bedingungen geschmolzenes Wismut dichter als der feste Stoff ist, so folgt daraus durchaus noch nicht, daß die Schmelze, die durch den Druck, der erforderlich ist um das Metall zum Fließen zu bringen, hervorgebracht wird, auch dichter sein muß als der feste Stoff. Zur Verdeutlichung betrachte man das Verhalten von Wasser unter Druck:¹ Bei Drucken bis zu 2200 Atm. ist Wasser im Gleichgewicht mit gewöhnlichem Eis (Eis I) und der Schmelzpunkt nimmt bis zu diesem Punkt mit Zunahme des Druckes ab; bei Drucken aber, die größer sind als 2200 Atm., steigt die Schmelzkurve wieder an und wir haben dann Wasser im Gleichgewicht mit anderen Formen des Eises, die alle dichter als flüssiges Wasser sind.

Diese Ansicht von der Abnahme der Dichte der Metalle durch Deformation wird noch einleuchtender durch gewisse andere Überlegungen, die aber hier nur angedeutet werden können. Es ist nämlich in einer anderen Mitteilung aus diesem Laboratorium² gezeigt worden, daß viele Eigenschaften der Metalle in gegenseitigen Beziehungen zueinander gebracht werden können, wenn wir annehmen, daß jede dauernde Deformation eines kristallinen festen Stoffes durch ein wirkliches Schmelzen bedingt ist; der ganze feste Stoff schmilzt natürlich nicht, sondern nur die Teile von ihm, die in irgend einem Augenblick die stärkste Beanspruchung auszuhalten haben. Auf der Basis dieser Annahme, deren Zulässigkeit durch sehr verschiedene Beobachtungen über das allgemeine Verhalten der Metalle gestützt wird, ist die Möglichkeit offenbar die einer Deformation folgenden Änderungen der Dichte zu deuten. Eine annehmbare Erklärung der Art des Auftretens dieser Änderungen könnte leicht gegeben werden, doch ist es vielleicht hierfür noch zu zeitig.

¹ TAMMANN, Kristallisieren und Schmelzen, S. 315. — BRIDGMAN, *Proc. Amer. Acad.* 47 (1912), 441.

² Wird demnächst veröffentlicht. Eine vorläufige Notiz erschien in *J. Washington Acad. Sci.* 1 (1911), 260.

Zusammenfassung.

1. Mit einer neuen verbesserten Form des Pyknometers haben wir die Dichte von Salzen und anderen Substanzen mit einer Genauigkeit von 3—4 Einheiten in der vierten Dezimale, d. h. bis auf etwa 0.02% bestimmt. In vielen Fällen jedoch ist eine derartige Genauigkeit nicht notwendig, da die durch die Inhomogenität des Materiales bedingten Dichteänderungen bedeutend größer sein können.

2. Das Pulvern eines kristallisierten Stoffes ändert seine Dichte nicht um einen sicher feststellbaren Betrag, vorausgesetzt, daß das Material homogen und frei von Sprüngen und Höhlungen ist; wenn aber der Stoff nicht homogen ist, so zeigt sich, wie zu erwarten, das feine Pulver dichter als die groben Partikeln.

3. Auch sehr hoher hydrostatischer Druck bringt keinerlei Nachwirkung auf die Dichte durchaus homogener kristallisierter Verbindungen hervor.

4. Wenn der Druck nicht gleichmäßig ist, so wird die Dichte eines Metalles, das einer solchen Pressung unterworfen, oder das in irgendeiner Weise deformiert worden war, gewöhnlich zuerst zunehmen (wahrscheinlich durch die Ausfüllung von Poren und Sprüngen) und dann abnehmen, bisweilen sogar so stark, daß die schließlich erreichte Dichte geringer ist als der ursprüngliche Wert. Anlassen der Proben nach der Pressung bedingt eine erneute Zunahme der Dichte. Die Richtung der Dichteänderung beim Pressen von Wismut ist entgegen SPRINGS Folgerung dieselbe, wie bei den anderen Metallen, nämlich eine Dichteabnahme, die durch Deformation erfolgt. Die Bedeutung dieser Ergebnisse für die Frage des „Fließens“ der Metalle wurde besprochen: sie stehen im Einklang mit dem Gedanken, daß das „Fließen“, oder zwar irgendwelche Deformationen, eines Metalles die unmittelbare Folge einer wirklichen Schmelzung sind, die durch ungleichförmige Beanspruchung während der Operation hervorgerufen wird.

5. Zum Schluß ist es von Wichtigkeit, die Tatsache zu betonen, daß die Dichte der meisten Stoffe etwas veränderlich ist, wegen Mangels an völliger Homogenität des Materials. Infolgedessen können geringe Änderungen der Dichte nicht als vollgültige Beweise für das Vorhandensein irgendeiner Umwandlung oder chemischer Reaktion betrachtet werden, einerlei, ob sie durch Pressung im System oder auf anderem Wege, hervorgerufen wird.

Washington, D. C., Geophysical Laboratory, Carnegie Instit. of Washington.

Bei der Reaktion eingegangen am 20 März. 1912.