

## Werk

**Titel:** Encyklopädie der mathematischen Wissenschaften mit Einschluss ihrer Anwendungen

**Jahr:** 1903

**Kollektion:** Mathematica

**Digitalisiert:** Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen

**Werk Id:** PPN360709532

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360709532>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360709532>

**LOG Id:** LOG\_0439

**LOG Titel:** 70. Der glasig-amorphe Zustand

**LOG Typ:** chapter

## Übergeordnetes Werk

**Werk Id:** PPN360504019

**PURL:** <http://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?PPN360504019>

**OPAC:** <http://opac.sub.uni-goettingen.de/DB=1/PPN?PPN=360504019>

## Terms and Conditions

The Goettingen State and University Library provides access to digitized documents strictly for noncommercial educational, research and private purposes and makes no warranty with regard to their use for other purposes. Some of our collections are protected by copyright. Publication and/or broadcast in any form (including electronic) requires prior written permission from the Goettingen State- and University Library.

Each copy of any part of this document must contain these Terms and Conditions. With the usage of the library's online system to access or download a digitized document you accept the Terms and Conditions.

Reproductions of material on the web site may not be made for or donated to other repositories, nor may be further reproduced without written permission from the Goettingen State- and University Library.

For reproduction requests and permissions, please contact us. If citing materials, please give proper attribution of the source.

## Contact

Niedersächsische Staats- und Universitätsbibliothek Göttingen  
Georg-August-Universität Göttingen  
Platz der Göttinger Sieben 1  
37073 Göttingen  
Germany  
Email: [gdz@sub.uni-goettingen.de](mailto:gdz@sub.uni-goettingen.de)

verschiedene Phasen darstellenden Blätter derselben kann durch *kritische Kurven* ermittelt werden <sup>775</sup>).

c) Assoziierte Stoffe, in denen zwei <sup>776</sup>) Molekülarten (Nr. 1b) auftreten, sind als binäre Gemische aufzufassen, bei denen aber die Komponenten in einander übergehen bis  $\mathfrak{F}_{VT}$  bei gegebenen  $T$  und  $V$  minimal wird. Es kommt also von der  $\mathfrak{F}_{vT}$ ,  $v$ ,  $x$ -Fläche für  $T$  nur die Schattenkurve <sup>129</sup>) für der  $x$ -Achse paralleles Licht in Betracht <sup>777</sup>). Das thermodynamische Verhalten des assoziierten Stoffes wird über das ganze Temperaturgebiet durch den Komplex dieser Schattenkurven gegeben <sup>778</sup>).

Ordnet man die auf der  $\mathfrak{F}_{vT}$ ,  $v$ -Ebene durch der  $x$ -Achse paralleles Licht gebildeten Schlagschattenkurven <sup>130</sup>) nach  $T$ , so bekommt man eine aus *Gibbs'schen* Tangentialkurven (Nr. 14) aufgebaute  $\mathfrak{F}_{vT}$ ,  $v$ ,  $T$ -Fläche für einen assoziierten Stoff, die sich bei niedrigen und hohen Werten von  $T$  den  $\mathfrak{F}_{vT}$ -Flächen der beiden Molekülarten anschliesst. Zu derselben kommt man auf andre Weise als Enveloppe der  $\mathfrak{F}_{vTx}$ ,  $v$ ,  $T$ -Flächen für konstant gehaltenes  $x$ . In ähnlicher Weise kann eine *Gibbs'sche*  $\mathfrak{F}_{sv}$ -Fläche <sup>779</sup>), im Allgemeinen eine  $\mathfrak{F}_{\alpha\beta}$ -Fläche <sup>780</sup>) (Nr. 10a), für einen assoziierten Stoff gebildet werden.

## V. Ergänzung der Energiefläche durch die Teile, welche den festen Zuständen entsprechen.

70. Der glasig-amorphe <sup>781</sup>) Zustand. a) Der in Nr. 3b angegebenen und in Nr. 47b entwickelten Auffassung entsprechend können die

775) Vergl. weiter *F. A. H. Schreinemakers*, Amsterdam Akad. Versl. Jan. 1907, p. 580, April 1908, p. 843, ZS. physik. Chem. 59 (1907), p. 641. Die Verallgemeinerung dieser Darstellungen für mehrkomponentige Systeme ist einleuchtend.

776) Wir beschränken uns in dieser Darstellung auf die Annahme zweier Molekülarten. Die Verallgemeinerung für mehrere Molekülarten (vergl. Fussn. 340) ist im Allgemeinen nach b zu führen.

777) Es muss hier die lineare  $x$ -Funktion (Nr. 66b) in Rechnung gezogen werden, vergl. *van der Waals* [b] p. 28.

778) *J. D. van der Waals* [b] p. 28.

779) Vergl. weiter *H. Kamerlingh Onnes* [e] Nr. 66, p. 14, die *Gibbs'sche* Fläche für Wasser denselben und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), für mögliche barotropische (Nr. 68b) Erscheinungen für einen assoziierten Stoff *H. Kamerlingh Onnes* und *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 15 (1907), p. 8, *W. H. Keesom*, Leiden Comm. Suppl. Nr. 18b (1907).

780) *G. Mouret*, J. de phys. (2) 10 (1891), p. 253. Die Zusammensetzung der Phasen muss bei diesen Flächen an den auf denselben gezogenen Isomignen abgelesen werden.

781) Vergl. *G. Tammann* [a] p. 4 und Nr. 78, auch *H. Kamerlingh Onnes*

Zustandsgleichungen für den fluiden und für den festen Zustand nicht mehr unabhängig von einander ergründet werden. Die Ansätze, welche bisher für die Erklärung des festen Zustandes gemacht sind (Nr. 74), genügen nicht, um die Zustandsgleichung des fluiden Zustandes zu einer auch die festen Zustände umfassenden zu erweitern. Wir dürfen aber davon ausgehen, dass die thermische Zustandsgleichung für den festen Zustand jedenfalls aus der entsprechenden *Gibbs'schen* Fundamentalfläche abgeleitet werden kann. Die Behandlung der Prozesse, die den festen Zustand bedingen (Nr. 47b), nach den Prinzipien der statistischen Mechanik, führt sogar notwendig dazu, zuerst die entsprechende *Gibbs'sche* Fundamentalgleichung aufzustellen (vergl. Nr. 58a)<sup>782</sup>). Demgemäss bringen wir die Behandlung derselben unter dem Gesichtspunkt, die *Gibbs'schen* Fundamentalflächen für den fluiden Zustand zu solchen zu ergänzen, welche sämtliche Aggregatzustände umfassen. Wir erlangen in dieser Weise zugleich die übersichtlichste Darstellung der Beziehungen zwischen dem fluiden und den verschiedenen festen Zuständen.

b) Bei sinkender reduzierter Temperatur nimmt die Viskosität der Flüssigkeiten stark zu, bei vielen setzt sich dieses soweit fort, dass dieselben durch einen syrupartigen Zustand kontinuierlich in einen glasig-amorphen übergehen, nämlich einen solchen, der, wenn man ihn einer gerichteten Spannung<sup>783</sup>) unterhalb einer gewissen Grenze (der Bruchgrenze) aussetzt,

---

und *H. Happel*, Leiden Comm. Nr. 86 (1903), p. 12. Auf den *kolloidal-amorphen* Zustand von einfachen Körpern und Gemischen wird hier nicht eingegangen. Bei demselben spielt die Kapillarität eine bedeutende Rolle. Siehe für Kolloide: *Zsigmondy*, Zur Erkenntnis der Kolloide, Jena 1905; *A. Müller*, Allgem. Chemie der Kolloide (*Bredig's* Handbuch der angew. physik. Chemie Bd. 8), Leipzig 1907; und die *Kolloid-Zeitschrift*.

782) Zwar ist die Behandlung der statistischen Mechanik hier mit Hilfe der Gleichgewichtsgesetze der molekularen Schwingungen (Nr. 57f) zu ergänzen, denn letztere gehen in die Ableitung der spezifischen Wärme ein (Nr. 74c) und Eigentümlichkeiten der letzteren sind mit solchen der Zustandsgleichung (vergl. Nr. 43d) innig verknüpft.

Eine Fundamentalgleichung, bei welcher nicht zugleich das Entstehen Nr. 47b gemäss (vergl. Nr. 74a) der Elastizität für gerichtete Spannungen hervortritt, kann nur als eine rohe Skizze der anzustrebenden betrachtet werden. Wir müssen uns aber auf die von gerichteten Spannungen freien Zustände beschränken (vergl. Fussn. 60).

783) Für in alle Richtungen gleiche (hydrostatische) Zusammendrückung ist das Nachgeben für den festen Zustand gleich wie für den liquiden, wenn überhaupt auftretend, jedenfalls bei den bis jetzt erreichten Drucken noch nicht konstatiert. Bei unilateraler Zusammendrückung kann der kristallinische (Nr. 71) Stoff nach *W. Spring*, *Recueil des trav. chim. des Pays-Bas et de la Belgique* 23 (1904), p. 1, 187, teil-

eine Formänderung erleidet, die ganz oder teilweise als eine elastische Formänderung anzusehen ist, d. h. eine solche, welche bei Aufhebung der Spannung nach einer endlichen Zeit mit einer durch eine *Extinktionszeit* bestimmten Geschwindigkeit (entweder anfangs mit gedämpfter periodischer Bewegung oder von Anfang an gleich aperiodisch) wieder abstirbt<sup>784</sup>). Teilweise kann er auch noch mit einer sehr grossen inneren Reibung<sup>785</sup>) der Spannung nachgeben<sup>786</sup>)<sup>787</sup>). Mit dem kontinuierlichen

---

weise übergehen in einen mit kleinerer innerer Reibung behafteten *pseudo-liquiden* Zustand [vergl. auch *G. F. Beilby*, *Phil. Mag.* (6) 8 (1904), p. 258], wobei die Dichte nach Zurückkehr zum Nulldruck meistens kleiner geworden ist (vergl. Fussn. 787).

784) Für die Litteratur über elastische Nachwirkung verweisen wir auf *Chwolson*, Lehrbuch der Physik I, p. 752, *Guillaume*, *Rapports etc.* Paris 1900 t. 1, p. 432, *A. Joffé*, *Ann. d. Phys.* (4) 20 (1906), p. 919.

785) Für die innere Reibung plastischer und fester Körper verweisen wir auf *Winkelmann's* Handbuch der Physik I 2, Leipzig 1908, p. 1394, 1410.

786) Ob bei glasig-amorphen Stoffen immer ein teilweises Nachgeben stattfindet und daher für diese eine Elastizitätsgrenze nicht existirt oder umgekehrt, ist nicht sichergestellt. *Th. Schwedoff*<sup>788</sup>) meint, dass sogar bei einer Gelatinelösung, deren Rigidität er angibt als  $1,8 \times 10^{-12} \times$  die des Stahls, das Nachgeben erst anfängt, wenn die Deformation eine gewisse Grenze überschreitet, sodass für kleinere Deformationen die genannte Lösung vollkommen elastisch sei (vergl. aber Fussn. 788). Man siehe auch die Versuche von *C. Rohloff* und *Shinjo*, *Physik. ZS.* 8 (1907), p. 442, über die Grenze zwischen dem festen und dem flüssigen Zustand bei Gelatinelösungen, vergl. auch *R. Reiger*, *Physik. ZS.* 8 (1907), p. 537, und die Versuche von *A. O. Rankine*, *Phil. Mag.* (6) 11 (1906), p. 447, über die Abnahme der Torsionskraft in denselben.

787) Die Grösse der inneren Reibung (vergl. Fussn. 824) wird bedingen, ob ein regelmässiges Fliesen längs Stromlinien zur Beobachtung kommt oder ob das Nachgeben sich nur noch in dem Überbleiben einer geringen permanenten Deformation äussert. Ob bei vollkommen homogenen glasig-amorphen Stoffen diese permanente Deformation den Gesetzen des Fließens entsprechend mit der Zeit, während welcher die deformirende Kraft gewirkt hat, proportional ansteigt, oder ob dieselbe einem gewissen Grenzwert zustrebt, oder vielleicht bei denselben gar nicht auftritt, ist nicht entschieden.

Feste homogene kristallisierte Körper (Kristalle, Nr. 71) können einer gerichteten Spannung ohne Verlust des kontinuierlichen Zusammenhangs durch Gleiten längs Gleitflächen in eine andere Gleichgewichtslage hinein permanent nachgeben. *O. Faust* und *G. Tammann*, *ZS. physik. Chem.* 75 (1910), p. 108, nehmen dafür eine Elastizitätsgrenze als unteren Wert der nötigen Spannung an. Dagegen nimmt *W. Voigt*, Lehrbuch der Kristallphysik, Leipzig und Berlin 1910, p. 192, als Folge jeder Einwirkung einer gerichteten Spannung eine permanente Deformation an.

Der Anfang des Nachgebens mikrokristallinischer Stoffe [Metalle, vergl. auch *G. Massol* und *A. Faucon*, *Paris C. R.* 153 (1911), p. 268, über Fettsäuren], die aus kleinen Kristallen in einer amorphen Masse eingebettet bestehen, geschieht nach *O. Faust* und *G. Tammann* l. c., der verschiedenen Festigkeit jener Modifikationen entsprechend, entweder dadurch, dass die Kristalle längs ihren Gleitflächen in andere Gleichgewichtslagen gleiten, oder dadurch, dass die amorphe Masse nach-

Anwachsen der Viskosität<sup>788</sup>) und Rigidität geht eine kontinuierliche Änderung sämtlicher thermodynamischen Grössen zusammen, es lässt sich demzufolge der glasige Zustand als eine kontinuierliche Fortsetzung des Liquidkammes (vergl. Nr. 63) auf der Energiefläche darstellen<sup>789</sup>). Dieser Kamm bleibt durch eine Falte mit dem entsprechenden zugehörigen Dampfgebiet zusammenhangen<sup>790</sup>). Die Liq.-Gaskonnodale setzt sich dabei

---

gibt. Vergl. auch *G. Tammann*, Gött. Nachr. 1914, p. 181. *E. Rasch*, Berlin Sitz.-Ber. 1908, p. 210, will das Fliessen der festen Körper (Metalle) durch die Annahme erklären, dass im Material eine zähflüssige Phase mit einer festen in Berührung steht, welche jede in die andere übergehen kann (vergl. Fussn. 783). Siehe über das Fliessen fester Körper noch *Spring*, Rappports etc. Paris 1900, t. 1, p. 402, *A. von Obermayer*, Wien Sitz.-Ber. [2a] 113 (1904), p. 511, *R. Threlfall*, J. chem. soc. 93 (1908), p. 1333, *E. N. da C. Andrade*, Physik. ZS. 11 (1910), p. 709. Bei den eigentlichen Gläsern ist aber das Fliessen nicht konstatirt.

788) Die Fluidität (das Reziproke der Viskosität) wird auch aufgefasst als bedingt durch die *Relaxation* von rigiden Deformationen: *Poisson*, J. école polytechn. t. 13, 20ième cah. (1829), p. 1, *G. G. Stokes*, Cambr. Phil. Trans. 8 (1849), p. 312, *J. C. Maxwell*, Phil. Mag. (4) 35 (1868), p. 133. Ob die Versuche über die Doppelbrechung des Lichtes in bewegten Flüssigkeiten [*J. C. Maxwell*, Proc. Roy. Soc. 22 (1873), p. 46; *A. Kundt*, Ann. Phys. Chem. 13 (1881), p. 110; *G. de Metz*, Ann. Phys. Chem. 35 (1888), p. 497, Paris C. R. 134 (1902), p. 1353, 136 (1903), p. 604, La double réfraction accidentelle dans les liquides, Paris 1906] sowie in deformirten halbflüssigen (plastischen) Körpern (*Mach*, optisch-akustische Versuche, Prag 1873, p. 25), oder die Torsionsversuche von *Th. Schwedoff*, J. de phys. (2) 8 (1889), p. 341, Rappports congrès intern. de phys. Paris 1900 t. 1, p. 478 [siehe auch J. de phys. (3) 1 (1892), p. 49 über die *Kundt'schen* Versuche mit Kolloidum; und die Versuche von *L. Lauer* und *G. Tammann*, ZS. physik. Chem. 63 (1908), p. 141, und von *O. Faust* und *G. Tammann*, ZS. physik. Chem. 71 (1910), p. 51, über Verschiebungselastizität bei Flüssigkeiten] das Auftreten und in einer messbaren Zeit Relaxiren rigider Deformationen in Flüssigkeiten [die Theorie der Bewegung dieser *plastiko-visköser* Körper wurde besonders ausgearbeitet von *L. Natanson*, Cracovie Bull. de l'Acad. des Sc. 1901, p. 97, 161; 1902, p. 19, 488, 494; 1904, p. 1, *Natanson—Zaremba* ibid. 1903/04 passim, *C. Zakrzewski* ibid. 1902, p. 235, 1904, p. 50] anzeigen, und demnach den Übergang von sehr grossen Relaxationszeiten der festen Körper zu den sehr kleinen der Flüssigkeiten aufweisen, oder ob jene der Relaxation zugeschriebenen Erscheinungen der optisch nicht-homogenen Struktur der Versuchskörper (Kolloide): *C. Zakrzewski* und *G. Kraft*, Cracovie Bull. de l'Acad. des Sc. (1905), p. 506, zuzuschreiben sind, bleibe noch dahingestellt.

789) Ob bei denselben  $p$  und  $T$  mehrere glasig-amorphe Zustände den Bedingungen des Gleichgewichts entsprechen können, ist nicht sichergestellt (vergl. *Bakhuys Roozeboom* [a] p. 181 und *Ostwald* [c] p. 456). Für die Limitdichte ohne Druck bei  $T=0$  vergl. Nr. 39b.

790) Es ist keine Erscheinung bekannt, wodurch der Konnodale Gas-Glasig-amorph und mit dieser der betreffenden Falte nach niedrigen Temperaturen hin an der Gasseite eine Grenze gestellt wird (vergl. Fussn. 801). Der dem glasig-amorphen Zustand entsprechende Zweig dagegen wird, wie die ganze Energiefläche an dieser

kontinuierlich bis zu unmerklichen Dampfdichten fort (vergl. Nr. 71b). Umgekehrt sind viele keine merkbare Dampfspannung zeigende amorphe feste Stoffe bei steigender Temperatur kontinuierlich in Flüssigkeit überzuführen, dieselben sind als in einem glasigen Zustand sich befindend aufzufassen.

71. Der kristallinische Zustand. a) In anderen Fällen <sup>791)</sup> tritt aber bei Erniedrigung der Temperatur <sup>792)</sup> plötzlich <sup>793)</sup> Übergang in den kristallinischen Zustand ein, die *Solidifikation*, während umgekehrt das Schmelzen der einmal gebildeten Kristalle bei derselben Temperatur stattfindet. Wie *James Thomson* <sup>794)</sup> zeigte, muss dies strenger so ausgesprochen werden, dass für jede Temperatur ein bestimmter Schmelzdruck für die gesättigte Koexistenz von Kristall und Flüssigkeit besteht <sup>795)</sup>.

Die Zustände der Flüssigkeit, welche dem jeweiligen Schmelzdruck

Seite (vergl. Nr. 73e), nach den *Nernst-Planck*'schen Anschauungen (Nr. 74e) bei einem endlichen Wert von  $s$  zu Ende kommen. Ob man die Isothermen durch die Falte hindurch, ohne dass dieselben durch nicht als möglich denkbare Zustandsgebiete abgebrochen werden, verfolgen kann, bleibt dahingestellt (vergl. Nr. 23 und Fussn. 811).

791) Ob alle Stoffe entweder in den glasigen oder in den kristallinischen Zustand übergehen, ist durch die Eigenschaften des flüssigen Heliums, insbesondere durch das Auftreten eines Maximums der Dichte (vergl. Nr. 21b), wieder in Frage gestellt. Vergl. weiter Fussn. 814.

792) Die Temperatur, bei welcher dies geschieht, ist bei vielen Stoffen ungefähr  $\frac{2}{5}$  (etwa 0,3—0,5) der kritischen Temperatur Liquid-Gas. Bei Stoffen mit tiefer kritischer Temperatur dürfte jener Bruchteil durchschnittlich etwas grösser sein als bei solchen mit höherer kritischer Temperatur.

793) *G. Quincke*, Proc. Roy. Soc. A 78 (1906), p. 60 [vergl. auch das Autoreferat Fortschr. d. Phys. 62, 1 (1906), p. 195], und verschiedene Artikel in Ann. d. Phys., nimmt für einen bestimmten Temperaturbereich beim Übergang vom kristallinischen festen in den flüssigen Zustand das Vorhandensein von ölartigen sichtbaren oder unsichtbaren Schaumwänden an.

794) *J. Thomson*, Edinb. Phil. Trans. 16 part 5 (1849), p. 575; experimentell am ersten an Wasser konstatiert von *Kelvin*, Phil. Mag. (3) 37 (1850), p. 123.

795) Kristallographisch verschiedene Kristallflächen an demselben Kristall (und auch Kanten und Ecken) haben bei derselben Temperatur einen verschiedenen Schmelzdruck: *R. Schenck*, Centralblatt f. Min., Geol. und Pal 1900, p. 313; *P. Pawlow*, ZS. f. Krist. 40 (1904/1905), p. 189, 555, 42 (1906), p. 120. [Die von *Pawlow* entwickelte thermodynamische Kristalltheorie wird wohl unberechtigt von *F. Pockels*, Centralblatt f. Min., Geol. und Pal. 1907, p. 737, vergl. *Keesom*, Beibl. 30 (1906), p. 1179, bestritten]. Auch der Dampfdruck ist für verschiedenartige Kristallflächen desselben Kristalls nicht derselbe, vergl. *P. Pawlow*, ZS.