

## ANNALEN DER PHYSIK.

## VIERTE FOLGE. BAND 2.

---

---

1. *Ueber die Grenzen des festen Zustandes IV;*  
*von G. Tammann.*

---

---

Im März des vorigen Jahres wurde die Schmelzcurve des Eises bis zu Drucken von 2200 Atm. verfolgt. Wegen Eintrittes warmer Witterung musste damals die Untersuchung abgebrochen werden. Die Resultate dieser vorläufigen Untersuchung forderten eine Erweiterung derselben, die im folgenden November begonnen und im Februar dieses Jahres zu einem gewissen Abschluss gebracht wurde.

Das jetzt untersuchte Zustandsgebiet erstreckt sich von  $0^{\circ}$  bis  $-80^{\circ}$  bei 1 bis 3200 Atm. und ausserdem über zwei schmale Streifen: von  $-22^{\circ}$  bis  $-15^{\circ}$  bei 3200 bis 4000 Atm. und beim Druck 1 Atm. von  $-80^{\circ}$  bis  $-180^{\circ}$ .

Es hat sich herausgestellt, dass innerhalb dieses Zustandsgebietes der Stoff Wasser in vier Zuständen, als flüssiges Wasser, als gewöhnliches Eis (I) und ferner noch als Eis II und Eis III bestehen kann. Besondere Beachtung verdienen die Umwandlungscurven der beiden letzteren Eisarten ins gewöhnliche Eis, weil dieselben beide rückläufig sind, es auf jeder derselben *bei demselben Druck zwei Gleichgewichtstemperaturen* giebt.

Zur folgenden Untersuchung diente ein neues Arbeitsmanometer von Schäffer und Budenberg mit einer Teilung bis 10000 Atm. Ein Teilstrich besitzt die mittlere Länge von 2 mm und entspricht 20 Atm. Dieses Manometer war bis 2000 Atm. direct mit der Manometerwaage ausgewogen und wurde vor und nach den Messungen mit einem empfindlicheren, ebenfalls von Schäffer und Budenberg genau ausgewogenen Manometer bis 2000 Atm. verglichen. Die Angaben des Arbeitsmanometers waren bei 2000 Atm. vor der Untersuchung um 5 Atm. höher, als nach Beendigung derselben. Die absoluten

Werte der Drucke bis 2300 Atm. dürften um nicht mehr als 10 Atm. fehlerhaft sein. Um ebensoviel weichen wohl auch die Angaben zweier Manometerwaagen oder zweier Taitmanometer voneinander ab. Es scheint dieser Fehler die minimale Fehlergrenze zu sein. Die Correctionen der Angaben des Arbeitsmanometers beim Beginn der Untersuchungen waren folgende: zwischen 100 und 500 Atm. — 28 Atm., zwischen 500 und 1500 Atm. — 20 Atm. und zwischen 1500 bis 2000 Atm. — 25 Atm. Nach Beendigung der Untersuchung waren von den Angaben des Arbeitsmanometers zwischen 100 bis 500 Atm. 27 Atm., zwischen 500 bis 1500 Atm. 22 Atm. und zwischen 1500 bis 2000 Atm. 30 Atm. abzuziehen. Es wurde ausschliesslich die erste Correctionstabelle benutzt.

Die Temperaturen oberhalb  $-30^{\circ}$  wurden mit einem in  $\frac{1}{10}$  Grad getheilten Quecksilberthermometer und unterhalb  $-20^{\circ}$  mit einem in  $\frac{1}{2}$  Grad getheilten Toluolthermometer von Fuess gemessen. Die Correctionen der Thermometer waren in der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt bestimmt.

Die Abkühlung bis  $-20^{\circ}$  wurde in einer Mischung von Schnee und Kochsalz vorgenommen, unterhalb  $-20^{\circ}$  wurde Kohlensäureschnee und Aether benutzt. Um an Abkühlungsmaterial zu sparen, wurden einige Vorversuche in einem kleineren Stahlcylinder von 8,5 kg angestellt. Dieser Cylinder hielt bei Zimmertemperatur den Druck von 3000 Atm. mehrere Male im Laufe  $\frac{1}{4}$  Stunde aus. Nach Abkühlung in einer Chlorcalciumhydrat- und Schneemischung auf  $-40^{\circ}$  wurde der Druck langsam auf 2800 Atm. gesteigert und nach einigen Minuten auf 2200 Atm. erniedrigt. Bei diesem Druck erfolgte unter lautem Knall der Bruch im oberen Cylinderteil, der die Mutter der Verschlusschraube trug und durch letztere wurde Hr. G. Rühl, der mir, wie früher, in dankenswerter Weise behülflich war, nicht unerheblich verletzt. Bei tieferen Temperaturen ist also besondere Vorsicht geboten. Nach dieser Erfahrung wurde ausschliesslich der grosse Druckcylinder von 32 kg Gewicht und einer inneren Capacität von 100 ccm aus weichem Stahl benutzt. In diesen Cylinder wurden 40 oder 80 ccm Wasser gegossen und der Cylinder, sowie die Presspumpe mit Toluol oder einer Mischung von Toluol und Petroleumäther zu gleichen Teilen, um das Eis einem allseitig

möglichst gleichen Druck auszusetzen, gefüllt. Um einer Verwechslung von Zustandsänderungen der Hilfsflüssigkeiten mit Zustandsänderungen des Wassers vorzubeugen, wurde durch besondere Versuche festgestellt, dass jene Mischung bei  $-80^{\circ}$  und 3200 Atm. nicht krystallisirt und dass die Schmelzcurve des käuflichen Toluols folgenden Verlauf hat:  $-80^{\circ}$  1355 Atm.,  $-70^{\circ}$  1860 Atm. und  $-60^{\circ}$  2510 Atm. Um dem Einwand, dass durch Löslichkeit der Hilfsflüssigkeiten die Umwandlungscurven der verschiedenen Eisarten verschoben sein können, zu begegnen, wurden Versuche mit sehr verschiedenen Mengen der Eisarten, dann solche bei vollständiger Abwesenheit der Hilfsflüssigkeiten und schliesslich solche in Gegenwart von Schwefelsäurelösungen angestellt. All diese Versuche zeigen, dass die Anwendung jener Hilfsflüssigkeiten auf die Lage der Umwandlungscurven ohne Einfluss ist.

#### I. Die Schmelzcurve des gewöhnlichen Eises (I) von $0^{\circ}$ bis $-20^{\circ}$ .

Zur Feststellung dieser Curve kamen zwei verschiedene Verfahren in Anwendung, das Verfahren willkürlicher Druck- oder Volumenänderungen bei constanter Badtemperatur und das Verfahren willkürlicher Temperaturänderungen bei constant erhaltenem Volumen.

1. Das Verfahren willkürlicher Druckänderungen bei constanter Badtemperatur ist früher<sup>1)</sup> ausführlich beschrieben worden. Es beruht darauf, dass nach einer willkürlichen Volumenverkleinerung eines Gemenges von Krystallen und ihrer Schmelze der Druck durch Bildung der Phase kleineren specifischen Volumens zuerst schneller, dann langsamer zum Gleichgewichtsdruck hin zurückfällt. Nach einer willkürlichen Druckerniedrigung erfolgt das Gegenteil. Betragen die willkürlichen Druckänderungen je 200 Atm., so sind, wenn man nach jeder Aenderung 10 Min. wartet, die Enddrucke um 40–100 Atm. verschieden. Durch Wiederholung der Druckänderungen gelangt man zu Enddruckem, die um 10–20 Atm. differiren. Diese Differenzen findet man in Klammern neben dem Mittel aus den beiden Enddruckem, dem Gleichgewichtsdruck. Auf

1) Wied. Ann. 68. p. 254. 1899.

Erhaltung unveränderter Badtemperatur wurde besonders geachtet. Die grössten Temperaturschwankungen betragen im Laufe einer Stunde  $\pm 0,01^{\circ}$ .

Tabelle I.

$-t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ Atm.	$-t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ Atm.
+20,59	2092 (9)	+10,11	1166 (28)
20,56	2090 (10)	10,11	1171 (18)
20,54	2091 (9)	7,98	955 (20)
17,60	1835 (20)	7,12	819 (22)
17,64	1843 (10)	5,98	720 (6)
17,60	1843 (13)	4,00	504 (18)
17,59	1842 (15)	4,00	501 (7)
13,62	1506 (22)	2,00	268 (9)
13,39	1487 (15)	2,02	267 (6)

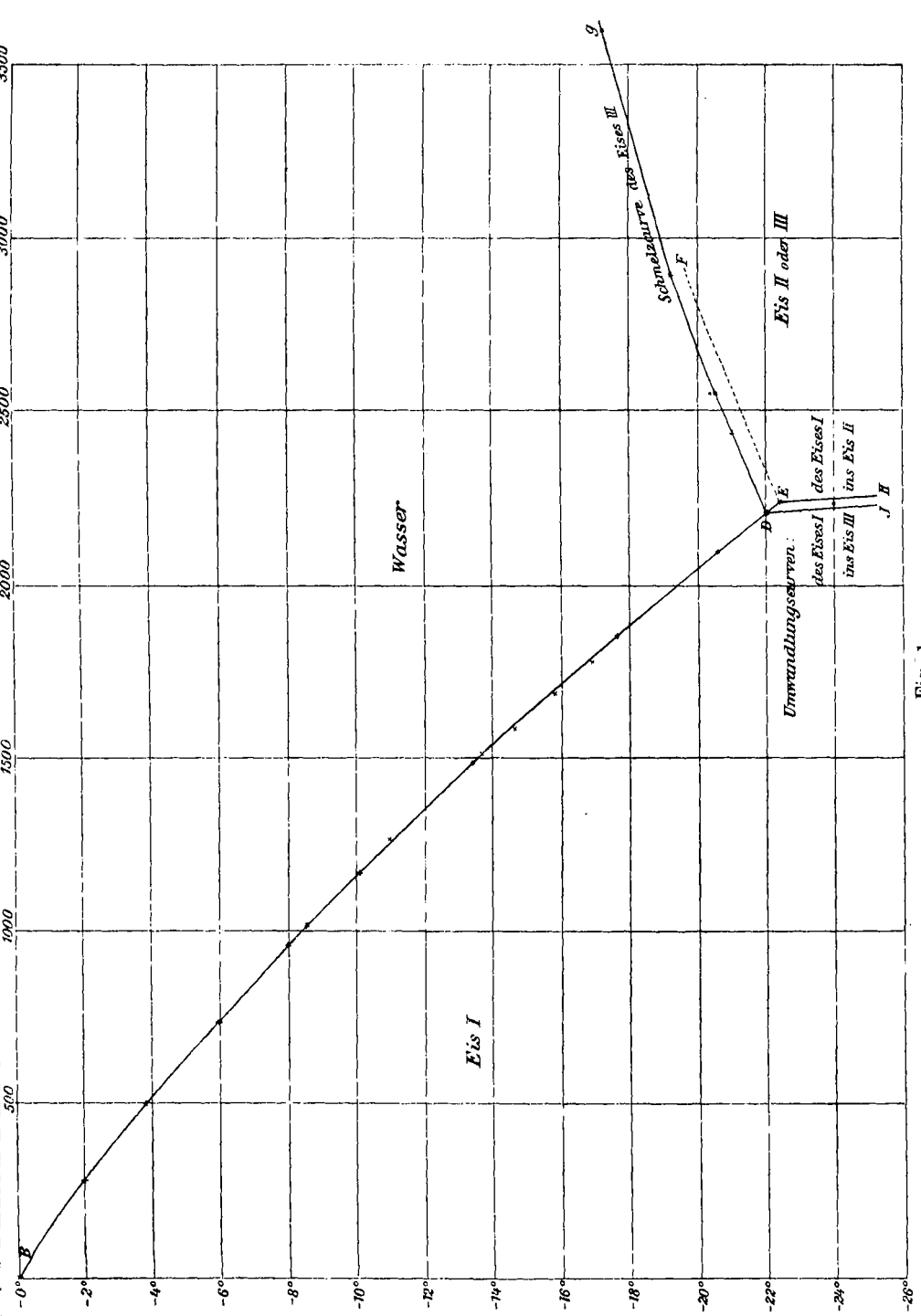
In Fig. 1 findet man diese Punkte mit stehenden Kreuzen bezeichnet.

2. Da die Volumenänderung bei der Schmelzung des Eises recht bedeutend ist, so konnte hier zur Feststellung der Schmelzcurve auch das Verfahren willkürlicher Temperaturänderungen bei constant erhaltenem Volumen angewandt werden. Solange noch Eis und Wasser vorhanden sind, muss sich der Druck auf der Schmelzcurve bewegen, wenn die Temperatur des Bades mit der des Eis-Wassergemenges übereinstimmt. Damit es zu dieser Uebereinstimmung kommt, wurde 30—40 Min. nach jeder willkürlichen Temperaturänderung gewartet. Während dieser Zeit wurde die Badtemperatur bis auf  $\pm 0,02$  unverändert erhalten. Schliesslich wurden die Temperatur und der Druck notirt.

Tabelle II.

Zeit	$-t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ Atm.
4 <sup>h</sup> 5 <sup>m</sup>	-16,9	1775
4 40	-15,8	1692
5 20	-14,6	1585
5 40	-13,7	1515
6 20	-10,9	1270
7 0	- 8,5	1015

Zum Schluss wurde der Gefrierpunkt des Wassers, das eine Woche lang mit Petroleumäther und Toluol in Berührung



gewesen war, bestimmt. Waren Eis und Wasser zu gleichen Teilen vorhanden, so lag der Gefrierpunkt dieses Wassers beim Druck 1 Atm. bei  $-0,10^{\circ}$  cor.

In Fig. 1 findet man die Punkte der Tab. II mit liegenden Kreuzen bezeichnet. Die Differenzen zwischen beiden Versuchsreihen steigen auf  $0,1^{\circ}$ , entsprechend 10 Atm.

Die folgende Tabelle giebt die von  $2,5^{\circ}$  zu  $2,5^{\circ}$  graphisch interpolirten Schmelzdrucke. Zwischen  $-2,5$  und  $-20^{\circ}$  krümmt sich die Schmelzcurve deutlich zur Druckaxe hin. Berücksichtigt man, dass bei der Schmelzung der Eismenge, die eine Calorie verbraucht, eine Contraction von  $0,001336$  cbm eintritt, so würde  $dT/dp$  pro Atm.

$$- 0,001336 \cdot \frac{273}{42,6} \cdot 1,033 = 0,00884^{\circ}$$

bei  $0^{\circ}$  sein. Vergleicht man diesen Wert mit dem  $dT/dp$ -Werten der Tab. III, so ersieht man, dass oberhalb  $-2,5^{\circ}$  die Schmelzcurve einen Wendepunkt hat. Es hängt dieser Wendepunkt wohl mit dem Umstande zusammen, dass sich bei den Schmelzcurvenpunkten oberhalb  $-2,2^{\circ}$  das mit dem Eise im Gleichgewicht befindliche Wasser bei Erwärmung zusammenzieht, unterhalb dieses Punktes aber ausdehnt.

Tabelle III.

$-t$	$p$ Atm.	$\Delta p$	$-\frac{\Delta t}{\Delta p} \times 10^4$	$-\frac{\Delta p}{\Delta t}$
0,1	1	335	74	135
2,5	336	279	90	112
5,0	615	275	91	110
7,5	890	265	94	106
10,0	1155	250	100	100
12,5	1410	215	116	86
15,0	1625	210	119	84
17,5	1835	207	116	81
20,0	2042			
22,1	2200			

## II. Die Schmelzcurven der Eisarten II und III.

Ausser der Schmelzcurve des gewöhnlichen Eises (I) giebt es noch zwei Schmelzcurven zweier bisher unbekannter Eisarten, die, während die Schmelzcurve des gewöhnlichen Eises mit steigendem Druck zu tieferen Temperaturen geht, zu höheren Temperaturen ansteigen. Um auf eine dieser Schmelzcurven zu gelangen, bedarf es eines kleinen Kunstgriffes. Steigert man zwischen  $-16^{\circ}$  bis  $-22^{\circ}$  den Druck über den Schmelzdruck einer der neuen Eisarten, so tritt ihre spontane Bildung, was ja so häufig stattfindet, nicht sobald ein. Im Laufe einer halben Stunde bildet sich bei  $-21^{\circ}$  unter 3000—35000 Atm. in 40 ccm kein Kern jener Eisarten, das Wasser bleibt flüssig. Um auf die Schmelzcurven der Eisarten II und III zu gelangen, muss man die Temperatur des gewöhnlichen Eises unter  $-22^{\circ}$  erniedrigen und den Druck auf mindestens 2400 Atm. steigern. Erniedrigt man die Temperatur auf  $-30^{\circ}$  bis  $-60^{\circ}$ , so erhält man das Eis III, bei  $-80^{\circ}$  das Eis II. Verkleinert man nun das Volumen bis zur vollständigen Umwandlung des Eises I, so gelangt man bei Erwärmung, wobei der Druck am besten auf 2500 Atm. oder höher zu halten ist, auf eine der Schmelzcurven, je nachdem welche der Eisarten man hatte entstehen lassen.

Um bei der Beurteilung der Frage, ob Schmelzung oder Krystallisation vor sich geht, nicht allein aus den Druckänderungen bei constantem Volumen Schlüsse zu ziehen, wurde in den Versuchscylinder ein von Hrn. G. Rühl konstruirter Unterbrecher untergebracht, der den grossen Viscositätssprung bei der Krystallisation anzeigte. Fig. 2 giebt einen Durchschnitt durch den grossen Stahlcylinder. Das obere Verschlussstück aus Stahl ist durchbohrt und mit dem Ebonitconus *A*, durch den ein conischer Kupferdraht, *B*, führt, geschlossen. Verbindet man die Drahtenden *C* und *B* mit einer Stromquelle, so tritt

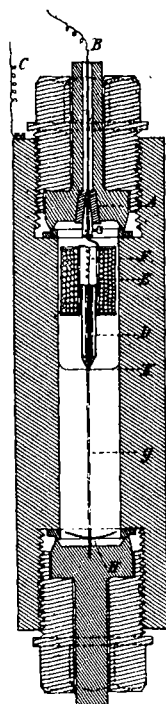


Fig. 2.

der Strom durch den Draht *B* in die Spule *E* und durch den Draht *P* in den Eisenkörper *D*, durch den Platindraht *G* in den Platinteller *H* und den Stabcyylinder in den Draht *C*. In den Stromkreis waren ferner noch eine Glühlampe und ein unempfindliches Ampèremeter geschaltet. Bis *K* stand das Wasser, über demselben befand sich die Mischung von Petroleumäther und Toluol. War alles flüssig, so spielte bei Stromschluss der Unterbrecher, die Lampe brannte flackernd und rotglühend, und das Ampèremeter zeigte 0,25 Amp. War der Unterbrecher bei der Krystallisation vom Platinteller abgehoben, was gewöhnlich bei der Bildung des Eises I eintrat, so ging nach Stromschluss nur ein Strom von wenigen Milliampère durchs Eis. War der Unterbrecher auf seiner Unterlage angedrückt, was besonders bei der Bildung der Eisarten II und III aus dem Eise I stattfand, so zeigte das Ampèremeter 0,75 Amp. und die Lampe brannte constant weissglühend. Mit diesem Unterbrecher ist das ganze untersuchte Zustandsgebiet durchsucht worden. Kleine Viscosität, flackernd rotglühendes Brennen, wurde nur oberhalb der Schmelzcurven der Eisarten I und III, oberhalb der Curven *BD* und *DG* (Fig. 1), constatirt, unterhalb derselben, Unterkühlungen ausgeschlossen, arbeitete der Unterbrecher nicht.

#### 1. Bestimmungen bei constanter Temperatur.

Nachdem alles zusammengestellt war und auf vollkommenen Schluss nach Schliessung des Hahnes bei 4000 Atm. geprüft war, wurde nach Druckerniedrigung auf 100 Atm. der Versuchscylinder auf  $-21^{\circ}$  in Salz und Schneemischung abgekühlt und das gewöhnliche Eis gebildet. Dann wurde der untere Teil des Cylinders in Schnee-Chlorcalciummischung weiter abgekühlt und schliesslich nach Bildung des Eises III durch Drucksteigerung auf 2500 Atm. der Cylinder wieder in das Schnee-Salzbad zurückgebracht. Zur Bildung von Wasser wurde der Druck auf 2270 Atm. gebracht, und bei constantem Volumen die durch Schmelzung, bez. nach einer Drucksteigerung die durch Krystallisation hervorgerufenen Druckänderungen beobachtet. Die Anfangs- und Enddrucke findet man in folgender Tabelle.



Tabelle IV.

Zeit	Druck	Temp.	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$
2 <sup>h</sup> 14 <sup>m</sup>	2270			
27	2338	- 21,15		
30	2525		- 21,03	2394 (162)
37	2500	- 21,15		
42	2398			
57	2420	- 21,15		
58	2630		- 21,03	2880 (170)
3 20	2590	- 21,15		

Nach Drucksteigerung auf 2800 wurde die Badtemperatur auf  $-20,6^{\circ}$  gehoben.

4 <sup>h</sup> 28 <sup>m</sup>	2400			
50	2500	- 20,6		
52	2718		- 20,5	2570 (190)
60	2690	- 20,6		
5 3	2290	- 20,6		
14	2420		- 20,5	2547 (305)
16	2770	- 20,6		
29	2725	- 20,6		

Nach Druckerniedrigung auf 2300 schmolz, während die Badtemperatur auf  $-20,0^{\circ}$  stieg, unter Druckerhöhung in 30 Min. das Eis III, und nach Stromschluss arbeitete der Unterbrecher, während er vorher von seiner Unterlage nicht gehoben werden konnte.

## 2. Bestimmungen bei constantem Volumen und steigender Temperatur.

Erhält man das Volumen eines Stoffes, der sich anfangs im krystallisirten Zustande befindet, constant und steigert die Temperatur langsam, so wird der Druck vor und nach der Schmelzung sich langsamer ändern als während der Schmelzung. Geht die Schmelzung bei constantem Druck unter Volumenergrößerung vor sich, so wird der Druck während der Schmelzung schneller als vor und nach derselben steigen; tritt beim Schmelzen Contraction ein, so wird der Druck während derselben fallen, vor und nach derselben aber steigen. Nach

diesem Verfahren wären wohl am bequemsten die Punkte einer Schmelzcurve in der Nähe ihres Maximums zu bestimmen, da das Verfahren willkürlicher Volumenänderungen bei constanter Temperatur überall, wo es sich um kleine Volumenänderungen und bedeutende Schmelzwärmen handelt, sehr zeitraubend wird, und an Sicherheit verliert, je näher man dem maximalen Schmelzpunkt kommt.

Zwei Versuche bei constantem Volumen sind in Fig. 3 graphisch dargestellt. Man überblickt die Abhängigkeit der direct abgelesenen Drucke und Temperaturen. Der eine Ver-

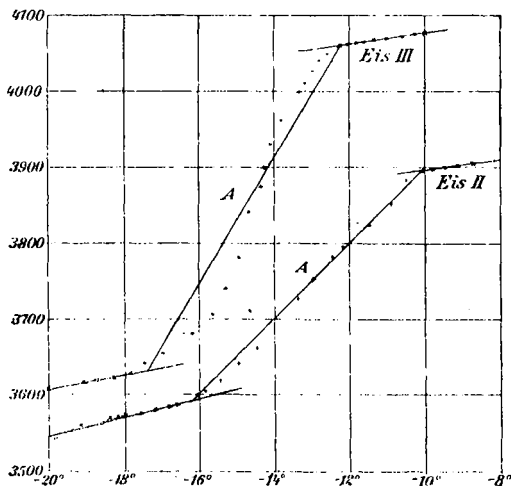


Fig. 3.

such bezieht sich auf die Schmelzung von Eis II, der andere auf die von Eis III. Das eine Mal kam man von der Umwandlungcurve des Eises I in das Eis II, das andere Mal von der des Eises I in das Eis III. Man unterscheidet deutlich die Perioden des langsamen Druckenwachses, solange alles krystallisirt oder alles flüssig ist, von der Periode des Schmelzens, während der der Druck mit steigender Temperatur im Laufe von  $1\frac{1}{2}$  Stunden ( $0,6^\circ$  Temperatursteigerung pro 10 Min.) viel schneller anwächst. War der Druck bis A gestiegen (vgl. Fig. 3), so fing der Unterbrecher an zu arbeiten, es handelt sich hier also sicher um Schmelzung. Der Druck und die Temperatur des Beginnes der Schmelzung geben einen Punkt der Schmelzcurve. Durch zu schnelle Temperatursteigerung des Bades könnte

für den Druck der beginnenden Schmelzung eine zu hohe Temperatur notirt werden. Andererseits kann, wenn der Stoff nicht chemisch homogen ist, die Schmelzung bei zu niedriger Temperatur beginnen. Diese möglichen Fehlerquellen scheinen hier nur wenig gewirkt zu haben, denn der Punkt 3 der Schmelzcurve des Eises III, Tab. V, liegt nur um  $0,1^\circ$  höher als der entsprechende Punkt der Tab. IV, bestimmt nach dem Verfahren willkürlicher Druckänderungen bei constanter Temperatur. Ausserdem ordnen sich auch die Punkte 1 und 2 der Tab. V mit denen der Tab. IV in einen continuirlichen Curvenzug, in den auch der sicher bestimmte Tripelpunkt  $D$  (vgl. Fig. 1) fällt. Die Schmelzcurve des Eises III krümmt sich deutlich zur Druckaxe. Die Interpolationsformel

$$t^\circ - 22,0^\circ = 0,00438(p - 2200) - 77 \times 10^{-8}(p - 2200)^2$$

giebt das durchmessene Stück wieder. Extrapolirt man, so findet man, dass der maximale Schmelzpunkt des Eises III bei 5040 Atm. und  $-15,8^\circ$  liegen würde.

Tabelle V.

Beginn der Schmelzung.

	$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	$p_{2\text{uncor.}}$	$p_{1\text{uncor.}}$
Eis II ?	-16,1	3565	3892	3667
Eis III 1.	-17,3	3605	4060	3680
Eis III 2.	-19,2	2895	3460	2990
Eis III 3.	-20,4	2555	—	—

Ausserdem geben diese Versuche die Möglichkeit, das Verhältnis der Volumenänderungen beim Schmelzen ganz in der Nähe der Schmelzcurve des Eises III zu bestimmen. Die Drucksteigerung, die allein von der Schmelzung herrührt, erhält man, wenn man vom Druck  $p_2$ , der bei der vollständigen Schmelzung erreicht wurde, den Druck  $p_1$  subtrahirt, der bei der Temperatur der vollständigen Schmelzung erreicht worden wäre, wenn die Schmelzung nicht eingetreten wäre. Bezeichnet  $m$  das Volumen, das man bei constanter Temperatur in das Gefäss mit seinem Inhalt pressen muss, damit der Druck um 1 Atm. ansteigt, so ist die Volumenänderung beim Schmelzen

$\Delta v = m(p_2 - p_1)$ . Bei 3000 Atm. wurde  $m = 0,0027$  ccm und bei 3800 Atm.  $m = 0,0025$  ccm pro 1 Atm. gefunden. Für 40 g Wasser ergibt sich  $\Delta v$  zu 1,27 bez. 0,95 ccm, oder pro 1 g Wasser zu 0,032 ccm bei 3000 Atm. und zu 0,024 ccm bei 3800 Atm. Die Volumenänderung  $\Delta v$  nimmt mit steigendem Druck auf der Schmelzcurve des Eises ab, man hat also, abgesehen von der Gestalt der Curve, noch ausser dieser einen Grund, auf einen maximalen Schmelzpunkt des Eises III zu schliessen.

Soweit kann man wohl betreffs Interpretation der Versuchsergebnisse nur einer Meinung sein. Ausserdem ist aber noch ein Punkt, der in der Tab. V als Schmelzpunkt des Eises II bezeichnet ist, bestimmt worden, und gerade dieser Punkt lässt sich nicht gut unterbringen.

Nachdem bei  $-80^\circ$  das Eis II gebildet war, bewegte sich beim Erwärmen bis  $-27^\circ$  der Druck auf der Umwandlungscurve des Eises I ins Eis II (Fig. 4). Darauf wurde das Eis I vollständig ins Eis II umgewandelt und der Druck auf 3500 Atm. gesteigert. Von  $-23^\circ$  bis  $-16,1^\circ$  stieg der Druck proportional dem Anstieg des Bades, bei letzterer Temperatur begann die Schmelzung, wie aus Fig. 3 ersichtlich. Man hat also allen Grund anzunehmen, dass der fragliche Punkt der Schmelzcurve des Eises II angehört und ihn infolge dessen mit dem Tripelpunkt  $E$  zu verbinden. Doch spricht folgender Grund dagegen. In den Tripelpunkten  $E$  und  $D$  können die Schmelzwärmen der Eisarten II und III nur wenig verschieden sein und betragen ungefähr 60—70 Cal. Ferner ergab sich die Volumenänderung beim Schmelzen des Eises III zu 0,024 ccm pro 1 g bei 3800 Atm. und die des Eises II zu 0,014 ccm bei 3700 Atm. Verbindet man den fraglichen Punkt mit dem Tripelpunkt  $E$ , so würde für die Schmelzcurve des Eises II  $dT/dp$  zu 0,0050 folgen, während für die des Eises III  $dT/dp$  zu 0,0044 gefunden wurde. Die Schmelzwärme des Eises II im fraglichen Punkt könnte also nur 0,55 der Schmelzwärme des Eises III bei fast demselben Druck und einer um  $1,5^\circ$  tieferen Temperatur betragen, sie müsste also vom Tripelpunkt  $E$  um 30 Cal. abgenommen haben. Es bleibt nur übrig, die Möglichkeit zuzulassen, dass sich während und bald nach der Drucksteigerung auf 3500 Atm. eine neue Eisart gebildet hat.

Die Schmelzcurve des Eises II muss im Tripelpunkt  $E$  beginnen und anfangs dicht unter der Schmelzcurve des Eises III verlaufen. Wo diese beiden Curven sich schneiden, dafür hat man keine Anhaltspunkte. Ihr Schnittpunkt ist aber ein weiterer Tripelpunkt, in dem die Umwandlungcurve der beiden Eisarten II und III anfängt.

Erwägt man, dass zwischen 2000—3000 Atm. der Abstand der Schmelzcurven nur  $0,4^\circ$  beträgt, berücksichtigt man die Schwierigkeit der Bildung des Eises II und die Wahrscheinlichkeit des Auftretens einer weiteren neuen Eisart, so wird man den Abbruch der Untersuchung an dieser Stelle entschuldigen.

Tabelle VI.

Schmelzcurve des Eises III.

$t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$	
-22,0	2210	Tripelpunkt $E$
-21,0	2437	} bei constanter Temperatur
-20,5	2558	
-19,2	2895	} bei constantem Volumen
-17,3	3605	

## III. Die Umwandlungcurve des Eises I ins Eis II.

Erhöht man auf gewöhnlichem Eise bei  $-80^\circ$  den Druck bis 2450 bez. 2700 Atm., so fällt der Druck sehr schnell auf 2100—2000 Atm. zurück. Es bildet sich hierbei das Eis II. Da die Volumenänderung beim Uebergang des Eises I ins Eis II 17 Proc. des Volumens des Eises I beträgt, also ungewöhnlich gross ist, und die Umwandlungswärme ungewöhnlich klein ist, so kann man sich zur Festlegung der Umwandlungcurve des Verfahrens langsamer Temperatursteigerung bei constantem Volumen bedienen. Sind anfangs bei  $-80^\circ$  die beiden Eisarten in ungefähr gleicher Menge vorhanden, so braucht man nur den Haupthahn des Druckcylinders zu schliessen, um von Zeit zu Zeit den Druck und die Temperatur abzulesen. Der Stahlcylinder wurde zuerst auf  $-20^\circ$  gebracht und dann weiter in Aether unter Zufügen von Kohlensäureschnee gekühlt, dieser wurde zugefügt, bis er sich im Aether hielt. Dabei sank die Temperatur auf ungefähr  $-82^\circ$  und wurde durch Zufügen von Kohlensäureschnee 1—2 Stunden lang unverändert erhalten.

Dann erst überliess man das Bad sich selbst, da die sich entwickelnden Kohlensäureblasen das Umrühren besorgen. In 10 Stunden stieg die Temperatur von  $-80^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$ .

Die Umwandlungcurve des Eises I ins Eis II wurde dreimal durchgemessen. Beim ersten Versuch (Tab. VII) war die Menge der beiden Eisarten ungefähr gleich; ihre Gesamtmenge betrug 80 g. Ausser den Beobachtungen bei constantem Volumen, oder bei geschlossenem Hahn, wurde noch von Zeit zu Zeit das Verfahren willkürlicher Druckänderungen bei fast constanter Temperatur angewandt. Von diesen Beobachtungen sind nur die willkürlich eingestellten Anfangsdrucke und die Enddrucke angegeben.

Beim zweiten Versuch (Tab. VIII) wurde die Menge der Eisarten zwischen  $-40^{\circ}$  und  $-30^{\circ}$  erheblich geändert. Die Gesamtmenge des Eises betrug 40 g. Schliesslich wurde der dritte Versuch (Tab. X) zur annähernden Bestimmung der Volumenänderungen bei der Umwandlung angestellt. Dabei wurde die Menge der Eisarten in noch weiteren Grenzen geändert. Beim zweiten und dritten Versuch befand sich der Unterbrecher im Cylinder. Im übrigen werden die Bedingungen des ersten Versuches eingehalten.

Tabelle VII.

Umwandlungcurve des Eises I ins Eis II.

Zeit	$-t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ Atm.	
11 <sup>h</sup> 55 <sup>m</sup>	80,3	1896	geschlossener Hahn
60	80,0	1896	
12 <sup>h</sup> 5 <sup>m</sup>	79,8	1896	
15	79,8	1896	
26		1785	willkürl. Druckänderung
29	79,3	1825	
30		1945	-79,2 1872 (105)
33	79,1	1930	
37	77,8	1907	geschlossener Hahn
50	77,3	1930	
1 <sup>h</sup> 17 <sup>m</sup>	75,9	2000	willkürl. Druckänderung
20		1990	
20,5	75,9	1940	-75,9 1973 (43)
24		1957	

Tabelle VII (Fortsetzung).

Zeit	$-t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ Atm.		
1 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	75,8	1940	geschlossener Hahn	
	35	1951		
	40	1956		
	45	1963		
	60	1975		
2 <sup>h</sup> 12,5 <sup>m</sup>	70,8	1960	willkür. Druckänderung	
	16	1977		
	16,5	2025		-70,7 1992 (30)
	20	2007		
	35	2007		geschlossener Hahn
50	66,5	2030		
3 <sup>h</sup> 5 <sup>m</sup>	65,0	2045	willkür. Druckänderung	
	22	2057		
	30	2075		
	31	2165		-60,8 2067 (55)
	34	2095		
35	60,7	1995		
37	2040			
55	49,2	2145	geschlossener Hahn	
	60	2150		
5 <sup>h</sup> 5 <sup>m</sup>	47,6	2155	willkür. Druckänderung	
	15	2163		
	28	2135		-44,9 2172 (15)
	31	2165		
	31,5	2205		
34	2180			
40	43,5	2186	geschlossener Hahn	
	50	2195		
6 <sup>h</sup> 0 <sup>m</sup>	40,8	2215	willkür. Druckänderung	
	15	2228		
	20	2232		
	31	2165		-37,4 2239 (8)
	34	2235		
35	2285			
37	2243			
40	37,2	2245	geschlossener Hahn	
45	34,5	2258		

Während einer Volumenverkleinerung von 10 ccm mit einer Geschwindigkeit von 10 ccm in 3 Min. hielt sich der

Druck unverändert auf 2275 Atm., und während derselben Volumenvergrößerung mit derselben Geschwindigkeit unverändert auf 2260 Atm.

6 <sup>h</sup> 35 <sup>m</sup>	30,8	2255	geschlossener Hahn
7 <sup>h</sup> 5 <sup>m</sup>	29,8	2245	
10	29,5	2240	
20	28,6	2235	
40	27,5	2234	

Zwischen  $-27^{\circ}$  und  $-24^{\circ}$  blieb bei einer Volumenvergrößerung und einer folgenden Volumenverkleinerung von 10 ccm mit einer Geschwindigkeit von 10 ccm in 5 Min. der Druck unverändert 2235 Atm.

8 <sup>h</sup> 5 <sup>m</sup>	21,8	2210
15	20,0	2210
30	19,5	2210
45	18,7	2210

Darauf fiel der Druck schnell auf die Schmelzcurve des Eises I.

Tabelle VIII.

Beobachtungen bei geschlossenem Hahn.

Zeit	$-t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ Atm.	
12 <sup>h</sup> 40 <sup>m</sup>	67,0	2015	} 20 g Eis I und 20 g Eis II
50	64,8	2025	
60	62,2	2040	
1 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup>	59,5	2057	
23	56,5	2075	
40	53,0	2100	
50	50,5	2119	
60	49,0	2135	
2 <sup>h</sup> 10 <sup>m</sup>	46,8	2153	
20	45,0	2165	
30	43,5	2175	
55	39,5	2215	
3 <sup>h</sup> 5 <sup>m</sup>	38,0	2235	5 " " 35 "
20	36,0	2255	10 " " 30 "
35	33,7	2257	10 " " 30 "
60	30,5	2255	20 " " 20 "
4 <sup>h</sup> 30 <sup>m</sup>	27,3	2235	5 " " 35 "
38	26,5	2235	5 " " 35 "

Bei steigender Temperatur und constant erhaltenem Volumen stieg der Druck von  $-20^{\circ}$  an zur Schmelzcurve des Eises II.

In Fig. 4 findet man die Punkte der drei Tab. VII, VIII und X. Die liegenden Kreuze geben die bei geschlossenem



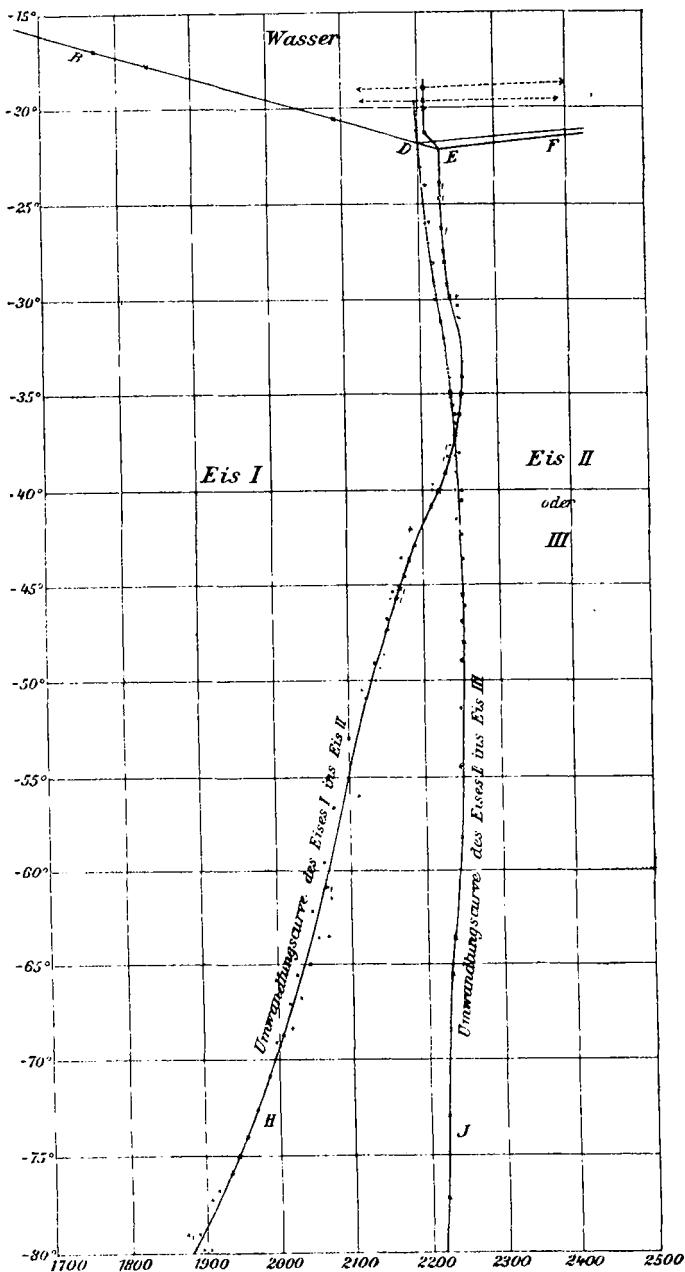


Fig. 4.

Hahn bestimmten Punkte der Tab. VII. Die liegenden Kreuze mit einem Index beziehen sich auf die Punkte derselben Versuchsreihe, erhalten nach willkürlichen Druckänderungen. Die Punkte der Tab. VIII sind mit Punkten und die der Tab. X mit stehenden Kreuzen bezeichnet. Man wird einige in den Tabellen gegebene Punkte nicht finden, dafür aber einige andere, die in den Tabellen wegen Raumersparnis nicht angegeben sind.

Zwischen  $-50^{\circ}$  und  $-70^{\circ}$  sind die Differenzen zwischen den drei Versuchsreihen am grössten und steigen hier auf  $2^{\circ}$ , entsprechend 20 Atm. Bei höheren Temperaturen, bei denen sich die Temperatur des Bades etwas langsamer änderte, betragen die grössten Differenzen höchstens  $1^{\circ}$ , entsprechend 10 Atm. Die Hauptursache dieser Differenzen ist der Unterschied zwischen der Badtemperatur und der Temperatur des Eises im Cylinder. Von der Menge der Eisarten, die hier miteinander im Gleichgewicht sind, ist der Umwandlungsdruck unabhängig.

Bestimmung der Volumenänderung bei der Umwandlung des Eises I ins Eis II.

Die Volumenänderung bei der Umwandlung kann man in angenäherter Weise auf folgendem Wege bestimmen. Verkleinert man das Volumen  $v$  eines Stoffes, wobei der Druck  $p$  auf der Curve  $AB$  bis zum Umwandlungsdruck ansteigt (Fig. 5), so bleibt während der Umwandlung der Druck constant und steigt nach vollendeter Umwandlung auf der Curve  $DC$ . Die Unterschiede der Abscissen von  $C$  und  $B$  geben direct die gesuchte Volumenänderung  $\Delta v$ . Wird bei der Umwandlung Wärme frei, so kann in praxi die Umwandlung nicht bei constantem Druck vollzogen werden, der Druck wird dann während der Umwandlung auf der Curve  $EB$  steigen. Man hätte dann die Differenz der Abscissen von  $E$  und  $C$  von dem Unterschiede der Abscissen von  $E$  und  $B$  zu subtrahiren, um den  $\Delta v$ -Wert zu erfahren. Tritt eine Verzögerung der Umwandlung ein, der Druck muss, bevor die Umwandlung eintritt, bis zum Punkt  $F'$  gesteigert werden, so wartet man, bis der Druck vom Punkt  $F$  bis fast auf den Gleichgewichtsdruck zurückgefallen ist, bevor man das Volumen verkleinert. Der Unter-

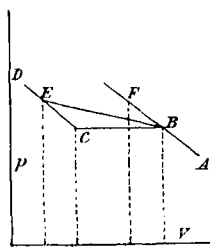


Fig. 5.

schied der Abscissen von  $F'$  und  $B$  ist zum Unterschiede der Abscissen von  $E$  und  $F$  hinzuzuzählen.

In dieser Weise wurde bei der Bestimmung der Volumenänderung bei der Umwandlung des Eises I ins Eis II verfahren. Im Versuchscylinder befanden sich 40 g Wasser. Die Verschiebungen des Presskolbens wurden auf einer am Presspumpencylinder angebrachten Scala abgelesen. Der Querschnitt des Presskolbens betrug 0,578 qcm. Die Volumenabnahme ist gewöhnlich etwas grösser als die Volumenzunahme gefunden, weil der Presskolben nicht ganz dicht schloss. Ausserdem können sich im Eise II leicht Nester des Eises I bilden, die erst bei höheren Drucken zusammengepresst werden.

Tabelle IX.

$t^{\circ}$	Volumenabnahme bei der Bildung von Eis II aus Eis I pro 1 g	$t^{\circ}$	Volumenzunahme bei der Bildung von Eis I aus Eis II pro 1 g	Mittel
-76°	0,170 ccm	-71°	0,172 ccm	0,171 ccm
-55	0,182 „	-54	0,177 „	0,180 „
-32	0,200 „	-35	0,186 „	0,193 „

Man ersieht, dass zwischen  $-73^{\circ}$  und  $-32^{\circ}$  die Volumenänderung bei der Umwandlung ungewöhnlich gross ist und sich nicht wesentlich ändert. Der Temperaturcoefficient der Volumenänderung, der sich aus diesen Bestimmungen ableiten würde, ist aller Wahrscheinlichkeit nach zu gross.

Um vollständig sicher zu gehen, dass man es bei jenen Umwandlungen auch wirklich mit der Umwandlung von Eis I ins Eis II zu thun hat, wurde nach jeder Umwandlung der Gleichgewichtsdruck aufgesucht. Bei einem Teil der Bestimmungen war wenig Eis I, nicht über 1 Proc. der Gesamtmenge vorhanden, diese Gleichgewichtsdrucke sind mit einem Stern gekennzeichnet, bei einem anderen Teil der Bestimmungen war nicht über 1 Proc. des Eises II vorhanden.

Tabelle X.

$-t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ Atm.	$-t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ Atm.
* 80,0	1900	* 50,0	2135
66,5	2020	* 42,0	2185
* 63,5	2070	36,5	2245
56,0	2110	* 30,0	2255
			2*

## IV. Die Umwandlungcurve des Eises I ins Eis III.

Bei Druckerhöhung auf 2400 Atm. bei  $-22^{\circ}$  bis  $-60^{\circ}$  bildet sich aus dem gewöhnlichen Eise das Eis III. Die Umwandlungcurve dieser beiden Eisarten kann bei alleiniger Gegenwart von Eis I nicht so weit überschritten werden, wie die der Eisarten I und II bei der Bildung des Eises II. Es wurden vier verschiedene Versuche zur Feststellung der Umwandlungcurve von I in III angestellt. Beim ersten Versuch, Tab. XI, befanden sich 80 g Wasser im Stahlcylinder; die den Druck übertragende Flüssigkeit war Toluol; die Messungen erstrecken sich von  $-40^{\circ}$  bis  $-20^{\circ}$ . Nachdem bei  $-50^{\circ}$  ungefähr die Hälfte des Eises I umgewandelt war, wurde der Haupthahn geschlossen, und bei constantem Volumen die Temperatur des Bades und der Druck im Cylinder von Zeit zu Zeit notirt. Beim zweiten Versuch, Tab. XII, waren 40 g Wasser genommen; als Drucküberträger diente die Mischung von Toluol und Petroleumäther. Nach Bildung des Eises III bei  $-63^{\circ}$  wurde der Hahn geschlossen.

Tabelle XI.

Zeit	$-t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ Atm.
3 <sup>h</sup> 49 <sup>m</sup>	40,0	2245
54	39,0	2245
4 17	35,6	2245
30	34,2	2240
45	32,0	2235
5 0	31,0	2231
10	30,1	2227
30	28,1	2223
45	27,2	2217
6 10	25,9	2214
32	24,2	2212
45	23,2	2203
60	22,2	2200
7 15	21,1	2200
35	20,1	2199

Nach weiteren 15 Min. fing der Druck an, schnell auf die Schmelzcurve des Eises I zu fallen.

Tabelle XII.

Zeit	$-t_{\text{cor.}}$	$p_{\text{cor.}}$ Atm.
6 <sup>h</sup> 26 <sup>m</sup>	59,0	2245
33	55,5	2245
40	51,5	2245
46	49,0	2250
53	46,0	2255
59	43,5	2255
7 2	42,5	2257
8	40,6	2257
11	40,0	2255
17	38,2	2253
24	36,2	2249
32	34,5	2240
41	32,0	2235
52	30,0	2225
58	29,0	2220
8 5	26,0	2215

Nach bedeutender Volumenverkleinerung stieg der Druck bei weiter steigender Temperatur auf die Schmelzcurve des Eises III.

Ferner wurde noch ein Versuch ohne Anwendung eines fremden Drucküberträgers angestellt. Der Versuchscylinder wurde vollständig mit Wasser gefüllt, ebenso der Compressor und die Hilfspumpe. Während der Abkühlung des Versuchscylinders, dessen zum Compressor führendes Verbindungsrohr anfangs offen war, wurde aus letzterem langsam ein schmaler Eiscylinder von 2 mm Durchmesser und 10 cm Länge gepresst. Nach der Abkühlung auf  $-80^{\circ}$  wurde das Verbindungsrohr mit dem Compressor verbunden. Die 100 ccm Wasser waren gezwungen, einen nicht grösseren Raum als 100 ccm einzunehmen, infolge dessen musste sich aus dem gewöhnlichen Eise oder direct aus dem Wasser ein viel dichteres Eis gebildet haben. Da man jetzt bei Aufsuchung der Gleichgewichtsdrucke auf die Umwandlungcurve des Eises I ins Eis III gelangt, so folgt daraus, dass, nachdem bei der Abkühlung des Wassers in einem geschlossenen Gefäss anfangs ein Teil ins Eis I übergegangen ist, sich unterhalb  $-22^{\circ}$  entweder direct aus dem Wasser oder aus dem Eise I das Eis III bildet, und dass in einem solchen Gefäss bei noch so starker Abkühlung der Druck nicht über 2255 Atm. steigen kann. Die sogenannte Sprengkraft des Wassers beim Gefrieren ist also nicht so sehr erheblich und hat eine feste obere Grenze, die durch verzögerte Bildung des Eises III bis auf höchstens 2400 Atm. für kurze Zeit steigen kann, dann aber bis  $-40$  bis  $-50^{\circ}$  auf 2255 Atm. fallen muss und bei jeder anderen Temperatur, gleichgültig ob höher oder niedriger, diesen Druck nicht erreichen kann.

Die Aufsuchung des Gleichgewichtsdruckes wurde in folgender Weise vorgenommen. Bei Drucksteigerung auf 2280 bis 2300 Atm. trat bei diesem Drucke ein plötzliches schnelles Zurückfallen des Druckes auf den Druck I der Tab. XIII ein, der nach 2 Min. erreicht wurde. Dann wurde der Druck auf 2100 bis 2160 Atm. erniedrigt, worauf ein schneller Anstieg erfolgte, der nach 2 Min. zu dem Druck II der Tabelle führte. Diese Umwandlungen beziehen sich nur auf einen kleinen Teil der ganzen Eismasse, der sich im oberen Teil des Versuchscylinders befand.

Tabelle XIII.

Zeit	$-t_{\text{cor.}}$	I	II	Mittel aus I und II
12 <sup>h</sup> 40 <sup>m</sup>	77,2	2240	2220	2230
1 0	72,7	2242	2210	2226
1 40	65,5	2240	2220	2230
2 25	58,4	2240	2240	2240
3 0	48,2	2260	2240	2225
3 30	41,7	2250	2240	2245
4 35	29,4	2240	2220	2230

In Fig. 4 sind die Punkte der Tab. XI als stehende Kreuze, die der Tab. XII als Punkte und die der Tab. XIII als liegende Kreuze eingetragen. Die höchsten Differenzen zwischen den Gleichgewichtsdrucken dieser drei Versuchsreihen betragen 10 Atm.

Schliesslich wurde noch ein vierter Versuch, bei dem die Volumenänderung der Umwandlung von Eis I ins Eis III und die entsprechenden Gleichgewichtsdrucke zwischen  $-50^{\circ}$  und  $-30^{\circ}$  bestimmt wurden, angestellt. Die gefundenen Gleichgewichtsdrucke differiren von den in Fig. 4 verzeichneten um nicht mehr als jene voneinander. Dabei waren in den einzelnen Fällen sehr verschiedene Mengen der beiden Eisarten vorhanden, wie bei den Bestimmungen der Tab. VIII und X. Auch hier hat die Menge der im Gleichgewicht vorhandenen Eisarten keinen Einfluss auf den Gleichgewichtsdruck. Die Contraction bei der Umwandlung des Eises I ins Eis III wurde bei  $-30^{\circ}$  bis  $-35^{\circ}$  im Mittel zu 0,193 ccm pro 1 g und bei  $-40^{\circ}$  bis  $-50^{\circ}$  zu 0,192 ccm gefunden, also fast ebenso gross wie die Contraction bei der Umwandlung von Eis I ins Eis II.

Da die meisten Stoffe, die sich im Wasser lösen, im gewöhnlichen Eise nicht löslich sind, so war zu erwarten, dass die Umwandlungsdrucke des Eises I in die Eisarten II und III durch die Gegenwart anderer Stoffe nicht beeinflusst werden. 40 ccm einer 20 proc. wässerigen Schwefelsäurelösung wurden in einem Glasgefäss in den Versuchscylinder gebracht und mit der Mischung von Toluol und Petroleumäther überschichtet. Hält man während der Abkühlung von  $-20^{\circ}$  bis  $-80^{\circ}$  den Druck auf 2500 Atm., so gaben die Ermittlungen der Gleichgewichtsdrucke Punkte, die in der Nähe der Umwandlungs-

curve des Eises I ins Eis III liegen. Wurde der Druck erst nach der Abkühlung auf  $-80^{\circ}$  gesteigert, so erhielt man Punkte, die in der Nähe der Umwandlungcurve des Eises I ins Eis II liegen. Die Bedingungen, unter denen sich die beiden dichteren Eisarten bilden, haben sich nicht geändert. Bei  $-80^{\circ}$  ist die ursprünglich 20 proc. Schwefelsäurelösung ein steifer Brei von Eiskristallen und zäher Schwefelsäurelösung. Die spontane Umwandlung dieser Krystalle in die dichteren Eisarten ging bei Ueberschreitung ihrer Umwandlungscuren um höchstens 100 Atm. immer vor sich. Zur spontanen Bildung des gewöhnlichen Eises aus den dichten Eisarten mussten die Umwandlungscuren gewöhnlich um 200 bis 300 Atm. überschritten werden. Die Gleichgewichtsdrucke beider Umwandlungen wurden von  $-80^{\circ}$  bis  $-45^{\circ}$  verfolgt. Ein Einfluss der Schwefelsäurelösung auf die Gleichgewichtsdrucke konnte nicht festgestellt werden.

Ein Versuch die Umwandlungcurve des Eises I ins Eis II weiter zu verfolgen.

Von den beiden Umwandlungscuren des gewöhnlichen Eises verläuft die von I in III so steil, dass es unwahrscheinlich ist, dass diese Curve vor Erreichung des absoluten Nullpunktes den Druck Null erreicht. Die andere Umwandlungcurve, die des Eises I ins Eis II würde aber, wenn man aus ihrem Verlauf zwischen  $-70^{\circ}$  und  $-80^{\circ}$  geradlinig extrapolirt den Druck Null bei  $-250^{\circ}$  erreichen, oder die Dampfspannungcurve des Eises I schneiden und einen Tripelpunkt bilden. Uebrigens ist eine höhere Temperaturcoordinate dieses Tripelpunktes, nach der Krümmung der Umwandlungcurve zwischen  $-70^{\circ}$  und  $-80^{\circ}$  zu urteilen, wahrscheinlich. Zur Verfolgung dieser Frage wurden in Dilatometern von 10 ccm Capacität und dem Wert eines Teilstriches: 1 mm Länge gleich 0,002 ccm, dünnwandige Glasröhren mit je 7 g Wasser eingeschlossen und nach Füllung mit Petroleumäther und Gefrieren in flüssiger Luft ( $-180^{\circ}$  bis  $-185^{\circ}$ ) abgekühlt. Während der Erwärmung der Dilatometer im Luftbade nahm die scheinbare Ausdehnung des Dilatometerinhaltes in gleichen Zeiträumen langsam und continuirlich ab. Unterkühlungserscheinungen ausgeschlossen, kann behauptet werden, dass es zwischen

– 80° und – 180° keinen Tripelpunkt des Eises giebt, bei dem eine Umwandlung mit einer Volumenänderung, die grösser ist als 0,001 ccm pro 1 g, stattfindet. In flüssiger Luft gekühltes Eis behält seine Doppelbrechung.

Für die zur Dispositionsstellung der Linde'schen Maschinen der physikalischen Institute der Universität und der medicochirurgischen Akademie in St. Petersburg bin ich den Herren Directoren J. J. Borgmann und N. G. Jegeroff, für freundlich erwiesene Hülfe dem Hrn. Gerschun, und für Ueberlassung einer Probe besonders tief siedenden Petroleumäthers Hrn. W. E. Tischtschenko zu Dank verpflichtet.

#### V. Die Zustandsfelder des Wassers.

Auf beistehendem Uebersichtsdiagramm (Fig. 6) findet man die Felder der bekannten Zustände des Wassers. Um in dieses Diagramm einige Einzelheiten aufzunehmen, musste dasselbe stark verzeichnet werden. Die Curve *BC* ist die Dampfspannungcurve des Wassers, ihr unterer Teil fällt hier mit der *T*-Axe zusammen, ebenso die Dampfspannungcurve des Eises, *AB*.

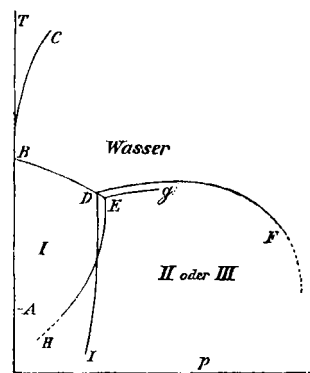


Fig. 6.

Links von diesen Curven liegt das Feld stabiler Zustände des Dampfes. Die Dampfspannungcurve des Wassers endet im kritischen Punkt. Umgeht man bei Zustandsänderungen die Dampfspannungscuren, so gelangt man, aber auch nur dann, in continuirlicher Weise aus dem Felde des Dampfes in das der Flüssigkeit. Im Tripelpunkt *B*, dem Schmelzpunkt unter dem Druck des gesättigten Dampfes schneiden sich die Dampfspannungscuren des Eises I, des Wassers und die Schmelzcurve des Eises I. Die Grenzen des Feldes stabiler Zustände des Wassers sind: 1. die Dampfspannungcurve des Wassers, 2. die Schmelzcurve des Eises I und 3. die Schmelzcurve des Eises III oder die des Eises II. Im durchforschten Zustandsfelde hat das Wasser einen tiefsten Schmelzpunkt, den



Tripelpunkt  $E$ , bei  $-22,4^{\circ}$  und 2230 Atm.; doch sind bei höheren Drucken noch tiefere Schmelzpunkte wahrscheinlich. Treten bei höheren Drucken ausser den bekannten Eisarten nicht noch neue auf, so wäre bei solchen Drucken nur ein Zustand, der isotrope, mit einer bei constantem Druck sich stark ändernden Viscosität stabil.

Die Grenzen des Feldes stabiler Zustände des Eises I sind: 1. die Dampfspannungcurve des Eises, 2. die Schmelzcurve des Eises I und 3. die Umwandlungcurve des Eises I ins Eis III oder die des Eises I ins Eis II, je nachdem mit welcher der Eisarten sich das Eis I in Berührung befindet.

Zur Beurteilung der Frage, welche der beiden Eisarten II oder III innerhalb des untersuchten Feldes stabiler ist, fehlen die notwendigen Anhaltspunkte; jede der Eisarten ist nur in Abwesenheit der anderen realisirt worden. Die bekannten Grenzen des Eisfeldes II sind: 1. die Umwandlungcurve  $EH$ , 2. die Schmelzcurve  $EG$ , und die Grenzen des Eisfeldes III sind: 1. die Umwandlungcurve  $DJ$ , 2. die Schmelzcurve  $DF$ .

Die bekannten Tripelpunkte sind: 1. der Schmelzpunkt, 2. der Punkt bei  $-22,0^{\circ}$  und 2200 Atm., in dem das Wasser mit den Eisarten I und III im Gleichgewicht ist und 3. der Punkt bei  $-22,4^{\circ}$  und 2230 Atm., in dem das Wasser mit den Eisarten I und II im Gleichgewicht ist. Ausserdem ist noch die Existenz zweier Tripelpunkte wahrscheinlich: der Schnittpunkt der Umwandlungcurve der Eisarten I und II mit der Dampfspannungcurve des Eises II bez. des Eises I, und der Schnittpunkt der Schmelzcurven der Eisarten II und III, in dem die Umwandlungcurve der Eisarten II und III anfängt.

Als stabil sind solche Zustände bezeichnet, die sich lange Zeit erhalten können. Ob diese Zustände aber absolut stabil sind, lässt sich nicht entscheiden, da das Auftreten einer noch stabileren Phase nie ausgeschlossen werden kann, sondern mit zunehmender Zeit, während der die bisher als absolut stabil betrachteten Phasen beobachtet wurden, nur unwahrscheinlicher wird. Solange eine noch stabilere Phase nicht gefunden ist, sind für unsere Erfahrung die stabilen Phasen auch absolut stabil. Misst man die Stabilität einer Phase durch die Anzahl Kerne der neuen Phase, die sich pro Zeit- und Masseneinheit in der ursprünglichen Phase bilden, so ist die Stabilität eines

absolut stabilen Systems unendlich gross. Wird eine absolut stabile Phase aus ihrem Zustandsfelde in ein benachbartes gebracht, so nimmt ihre Stabilität mit der Entfernung von der betreffenden Grenzcurve schnell ab, die Zahl der Kerne pro Zeit- und Masseneinheit der neuen Phase, die jetzt stabiler ist, wächst schnell. Man hat die Zustände nicht stabiler Phasen, in denen die Anzahl der Kerne pro Zeit- und Masseneinheit klein ist, als metastabil bezeichnet. Doch ist bisher eine annehmbare Definition der Grenze zwischen metastabilen und noch weniger stabilen Phasen nicht gegeben. Dazu kommt, dass in den am leichtesten zu untersuchenden Fällen, den unterkühlten Flüssigkeiten, die Kernzahl eine kontinuierliche Function des Abstandes von der Grenze des stabilen Feldes ist. Aus diesem Grunde ist es hinreichend, zwischen stabilen und nicht stabilen Zuständen zu unterscheiden. Will man genauere Angaben über die Stabilität machen, so hat man die Kernzahl pro Zeit- und Masseneinheit anzugeben.

Von nicht stabilen Zuständen lassen sich in dem neu untersuchten Zustandsgebiet folgende für einige Zeit realisiren. Das Wasser lässt sich sowohl unterhalb der Schmelzcurve des Eises I als auch unterhalb der des Eises III unterkühlen. So trat bei  $-21^{\circ}$  und 3500 Atm. in 40 g Wasser im Laufe einer halben Stunde weder die Bildung des Eises II noch die des Eises III ein. Dagegen ist es nicht möglich, eine der Eisarten in einem Zustande, entsprechend einem der Punkte des Wasserfeldes, auch nur kurze Zeit zu erhalten. Bei Ueberschreitung der Schmelzcurve tritt immer sehr präzise die Schmelzung ein und vollzieht sich nach Maassgabe der Wärmezufuhr. Hiervon scheinen auf den ersten Blick die Punkte der über die Schmelzcurve hinaus verlängerten beiden Umwandlungscurven (*JD* und *HE*, Fig. 4) eine Ausnahme zu machen. Erwägt man aber, dass, wenn das System seinen Druck und seine Temperatur auf einer der Umwandlungscurven ändert und dann den Zustand eines der Tripelpunkte annimmt, dem System zur Schmelzung eines Theiles der Eisarten eine bedeutende Wärmemenge zuzuführen ist, bevor der Druck, je nach der Grösse des gebotenen Volumens, zur einen oder anderen Schmelzcurve steigen oder fallen kann, so wird man diese scheinbare Ueberschreitung der Schmelzcurve als bedingt durch

ein Zurückbleiben der Temperatur des Systems gegenüber der des Bades auffassen.

Auch das Eis I lässt sich auf kürzere Zeit in Zuständen, die den Eisfeldern II und III angehören, erhalten. Bei  $-80^\circ$  hält sich, wenn vorher im Cylinder keine der neuen Eisarten gebildet war, das Eis II einige Minuten bis zu 2600–2900 Atm., die Bildung des Eises II tritt dann explosionsartig unter Druckabfall ein. Von  $-60^\circ$  bis  $-22^\circ$  verträgt das Eis I keine so starke Ueberdrückung, gewöhnlich nur 50 Atm. und nur, wenn es sich nach der Abkühlung noch gar nicht gebildet hatte, konnte man seine Umwandlungcurve um 150 Atm. überschreiten. Die Eisarten II und III vertragen eine Ueberschreitung ihrer Umwandlungscuren ins Eis I von höchstens 300 Atm.

#### VI. Die Umwandlungswärmen und Volumenänderungen in den Tripelpunkten.

In einem Tripelpunkt kann man mit der Masseneinheit des Stoffs einen isothermen Kreisprocess vollziehen, bei dem die Summe der Umwandlungswärmen plus der Summe der äusseren Arbeitsleistungen Null ist. Da die Summe der Volumenänderungen Null ist, so folgt dasselbe auch für die Summe der Umwandlungswärmen. Bezeichnen im speciellen Falle die Indices 13, 30 und 01 die Umwandlungen von Eis I ins Eis III, von Eis III in Wasser und von Wasser ins Eis I, so gilt für die Volumenänderungen:

$$(1) \quad \Delta v_{13} + \Delta v_{30} + \Delta v_{01} = 0$$

und für die Umwandlungswärmen, gemessen in mechanischem Maass:

$$(2) \quad R_{13} + R_{30} + R_{01} = 0$$

Ferner gelten die Gleichungen:

$$(3) \quad \frac{1}{T_3} \left( \frac{dT}{dp} \right)_{13} = -\frac{\Delta v_{13}}{R_{13}},$$

$$(4) \quad \frac{1}{T_3} \left( \frac{dT}{dp} \right)_{30} = \frac{\Delta v_{30}}{R_{30}}$$

und

$$(5) \quad \frac{1}{T_3} \left( \frac{dT}{dp} \right)_{01} = -\frac{\Delta v_{01}}{R_{01}}.$$

Sind die Richtungen der drei Gleichgewichtscurven im Tripelpunkt bei der Temperatur  $T_3$  und einer der  $\Delta v$ - oder  $R$ -Werte bekannt, so können die übrigen  $\Delta v$ - und  $R$ -Werte berechnet werden.

Beim Tripelpunkt  $T_3 = 251^\circ$  sind die  $dT/dp$ -Werte für den Druck von 1 kg pro 1 qcm:

$$\left(\frac{dT}{dp}\right)_{13} = -0,4, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{30} = 0,00424, \quad \left(\frac{dT}{dp}\right)_{01} = -0,0115$$

und

$$\Delta v_{13} = -0,193 \text{ ccm.}$$

Hieraus folgen die abgerundeten Werte der Umwandlungswärmen in Grammc calorien:

$$r_{13} = 3, \quad r_{30} = 70, \quad r_{01} = -73$$

und

$$\Delta v_{30} = 0,05 \text{ ccm,} \quad \Delta v_{01} = 0,14 \text{ ccm.}$$

Der Wert  $\Delta v_{13}$  hat den grössten Einfluss auf die übrigen Werte. Schloss der Stempel bei der Umwandlung von Eis I ins Eis III nicht ganz dicht, so ist  $\Delta v_{13}$  zu gross ausgefallen.

Für den Tripelpunkt bei  $T_2 = 250,6^\circ$  würden sich fast dieselben Werte ergeben.

Zu einem um 10 Proc. kleineren Wert für die Schmelzwärme des Eises I im Tripelpunkte  $T_3$  gelangt man noch auf zwei anderen Wegen. Bedeuten  $c'_p$  und  $c''_p$  die specifischen Wärmen,  $v'$  und  $v''$  die specifischen Volumina zweier Phasen, so ist die Abhängigkeit der Umwandlungswärme auf der Umwandlungscurve von der Temperatur gegeben durch:

$$(6) \quad \left(\frac{dr}{dT}\right) = c'_p - c''_p + \frac{r}{T} + \frac{T}{E} \left(\frac{dp}{dT}\right) \left(\frac{d_p v'}{dT} - \frac{d_p v''}{dT}\right).$$

Nimmt man in erster Annäherung den Unterschied der specifischen Wärmen des Wassers und Eises unabhängig von der Temperatur und dem Druck zu 0,49 an.  $(dp/dT)$  in Kilogramm pro 1 qcm ist bei  $0^\circ$   $-117$ , bei  $-10^\circ$   $-103$  und bei  $-22^\circ$   $-83$ . Eine Schätzung der Ausdehnungscoefficienten des Wassers bei  $-10^\circ$  und 1160 Atm. giebt  $+0,00015$  und bei  $-20^\circ$  und 2040 Atm.  $+0,00020$ . Der cubische Ausdehnungscoefficient des Eises beträgt  $0,000170$ .<sup>1)</sup> Man erhält

1) O. Pettersson, Vega Expeditionens Vetenskapliga Jakttagelser af A. E. Nordenskiöld II. 1883.

für  $(dr/dT)$  auf der Schmelzcurve bei  $0^\circ -0,71$ , bei  $10^\circ -0,76$  und bei  $-22^\circ -0,76$ . Die Schmelzwärme des Eises I beim Tripelpunkt  $-22^\circ$  ergibt sich zu 64 g-Cal. und die Volumenänderung zu  $-0,131$  ccm.

Zu fast demselben  $\Delta r$ -Wert gelangt man noch auf anderem Wege. Nach K. R. Koch<sup>1)</sup> ist der Dehnungsmodul des Eises bei  $-5^\circ \epsilon = 642$  kg/mm<sup>2</sup>. Ist der Coefficient Poisson's für Eis 0,33, so ist  $d_T v''/dp = 1/\epsilon$  und für den Druck 1 Atm. ergibt sich  $d_T v''/dp = 0,000016$ . Für Wasser ist bei  $0^\circ$  zwischen 1 und 1000 Atm.  $d_T v'/dp = -0,000044$  und zwischen 1 und 2000 Atm.  $-0,000039$ . Daraus folgt nach Anbringung der Temperaturcorrection für  $\Delta v$  bei  $-10^\circ$  auf der Schmelzcurve  $-0,120$  und bei  $-22^\circ -0,129$ .

Aus den Werten  $\Delta v_{01} = 0,13$  und  $r_{01} = -64$  Cal. im Tripelpunkt  $T_3$  folgen  $r_{30} = 61$  Cal. und  $\Delta v_{30} = 0,044$  ccm, während auf anderem Wege  $r_{30} = 70$  Cal. und  $\Delta v_{30} = 0,05$  ccm gefunden wurden. Die Schmelzwärmen der beiden Eisarten I und III müssen im Tripelpunkt bis auf 5 Proc. einander gleich sein. Die Volumenänderung beim Schmelzen des Eises III beträgt ungefähr  $\frac{1}{3}$  derjenigen des Eises I und hat das entgegengesetzte Vorzeichen dieser. Dasselbe gilt auch für die Eisarten I und II.

#### VII. Die Form der Umwandlungscurven.

Die Umwandlungscurven des Eises I ins Eis II und die des Eises I ins Eis III werden beide bei abnehmender Temperatur rückläufig. Es giebt also in beiden Fällen einen maximalen Umwandlungsdruck, der für die Umwandlung des Eises I ins Eis II bei  $-34^\circ$  und 2252 Atm. und für die des Eises I ins Eis III bei  $-43^\circ$  und 2255 Atm. liegt. Infolge dessen giebt es innerhalb gewisser Druckgrenzen bei gleichem Druck je zwei voneinander erheblich verschiedene Umwandlungstemperaturen. So sind die Eisarten I und III untereinander im Gleichgewicht unter dem Druck 2230 Atm. bei  $-31^\circ$  und bei  $-70^\circ$  und die Eisarten I und II unter demselben Druck bei  $-25^\circ$  und  $-39^\circ$ . Der Quotient  $dT/dp$  wechselt auf beiden Umwandlungscurven sein Zeichen und geht bei ab-

1) K. R. Koch, Wied. Ann. 25. p. 438. 1885.

nehmender Temperatur von negativen Werten durch  $\mp\infty$  zu positiven.

In der folgenden Tab. XIV findet man einige graphisch interpolirte Punkte beider Umwandlungscurven und die  $\Delta T / \Delta p$ -Werte für die betreffenden Temperaturintervalle nebst den unter der Voraussetzung, dass  $\Delta v_{13} = \Delta v_{12} = -0,19$  ccm und unabhängig von der Temperatur ist, berechneten Umwandlungswärmen.

Tabelle XIV.

Die Umwandlungscurve des Eises I ins Eis II.				Die Umwandlungscurve des Eises I ins Eis III.			
$t^\circ$	$p$ Atm.	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	$r$ Cal.	$t^\circ$	$p$ Atm.	$\frac{\Delta T}{\Delta p}$	$r$ Cal.
-24	2230			-22	2200		
-32	2252	-0,4	+ 3	-30	2225	-0,3	+ 4
-36	2252	$\mp\infty$	0	-40	2255	-0,5	+ 2
-40	2223	+0,14	- 8	-46	2255	$\mp\infty$	0
-50	2125	+0,10	-10	-50	2250	+0,8	- 1
-60	2055	+0,14	- 7	-60	2236	+0,7	-1,4
-70	2000	+0,18	- 5	-70	2220	+0,6	-1,6
-80	1880	+0,08	-11				

Die Umwandlungscurve des Eises III verläuft viel regelmässiger als die des Eises II. Letztere hat zwei Wendepunkte: bei  $-45^\circ$  und  $-60^\circ$ . Ist die Differenz zwischen den specifischen Wärmen bei constantem Druck der Eisarten I und III 0,1, so würde dieser Wert die Abhängigkeit der Umwandlungswärme von der Temperatur annähernd wiedergeben. Auffallenderweise ergibt sich ein relatives Minimum und Maximum der Umwandlungswärme der Eisarten I und II.

Während erfahrungsgemäss die Volumenänderungen bei jenen Umwandlungen auffallend grosse Werte besitzen, die sich im Temperaturintervall von  $-22^\circ$  bis  $-80^\circ$  nicht erheblich ändern, wird bei beiden Umwandlungen die Umwandlungswärme bei einer gewissen Temperatur Null. Hierauf weisen auch noch andere Beobachtungen, die man bei der Ausführung der Umwandlungen anzustellen Gelegenheit hat, hin. Je näher man den Punkten, in denen  $r = 0$  wird, kommt, um so kürzere Zeit braucht man nach einer willkürlichen Druckänderung bis zur Wiederherstellung des Gleichgewichtsdruckes zu warten.

In der Nähe dieser Punkte, in einem Temperaturintervall von  $6-10^{\circ}$  um denselben, kann man mit erheblicher Geschwindigkeit das dem Eisgemenge gebotene Volumen verkleinern oder vergrössern, ohne eine Aenderung des Druckes wahrnehmen zu können. Diese Unveränderlichkeit des Druckes ist nur dann möglich, wenn die Umwandlungswärme Null oder sehr klein ist.

Die vom Uebergange aus dem flüssigen in den gasförmigen Zustand herübergenommene Annahme, dass die Volumenänderung und die Umwandlungswärme in demselben Zustandspunkte den Nullwert annehmen, ist hiermit durch die directe Erfahrung in dieser ihrer Uebertragung als nicht richtig erwiesen. Die Umwandlungscurven und die ihnen analogen Schmelzcurven enden nicht wie die Dampfspannungscurven in einem kritischen Punkt.

(Eingegangen 9. März 1900.)