

Die Kompressibilität von Eis.^{1 2}

VON THEODORE W. RICHARDS und CLARENCE L. SPEYERS.

Diese Untersuchung ist im Laufe des Jahres 1909 ausgeführt worden, und ein vorläufiger Bericht, der nur Ergebnisse ohne die Einzelheiten enthält, wurde 1910 im Jahrbuch der Carnegie Institution of Washington veröffentlicht.³ Im Hinblick auf die Tatsache, daß die Kompressibilität des Eises von vielen Gesichtspunkten aus eine Eigenschaft von großem Interesse ist und weil keine andere experimentelle Bestimmung dieser Konstanten ausgeführt zu sein scheint, dürfte eine nähere Besprechung der Daten und Ergebnisse sich als nützlich erweisen.

Die experimentellen Einzelheiten sind bereits so sorgfältig in früheren Mitteilungen aus dem Chemischen Laboratorium von Harvard College beschrieben worden, daß weitere Erörterungen darüber vielleicht nicht nötig sind. Natürlich war es erforderlich, bei einer so weit unter 0° liegenden konstanten Temperatur zu arbeiten, daß das Eis unter dem Druck nicht schmolz. Diese Temperatur (−7.03°) erhielt man aufrecht, indem man den Kompressionsapparat in Eis packte, das in einer verdünnten Lösung von Kochsalz schwamm, in die man von Zeit zu Zeit, wenn das Eis wegschmolz, eine konzentriertere Lösung einrührte. Das Piezometer aus Glas wurde zuerst ganz mit Quecksilber gefüllt und sorgfältig gemessenen, allmählich zunehmenden Drucken unterworfen; dann wurde es zum Teil mit Eis gefüllt, das natürlich ein gleiches Quecksilbervolumen ersetzte und wieder quantitativer Kompression unterworfen. Die Bestimmung des Volumens führte man aus, indem man das Quecksilber mit einem sehr fein angespitzten Platindraht in einem Kapillarrohr einen Kontakt schließen ließ, wobei die Volumenänderung bestimmt und gemessen wurde durch gewogene Quecksilberkugeln, die durch die Kapillare eintraten. Aus

¹ Diese Arbeit wurde nach dem Tode von Dr. SPEYERS geschrieben. Die Versuche sind von den beiden Verfassern gemeinschaftlich ausgeführt worden.

² Aus *Journ. Amer. Chem. Soc.* **36** (1914), 491, ins Deutsche übertragen von J. KOPPEL, Berlin.

³ *Year Book, Carnegie Inst. of Washington* **9** (1910), 221.

den Kurven, die die Beziehungen des zusätzlichen Druckes zum hinzugefügten Quecksilber in den beiden Fällen zeigten, läßt sich der Unterschied zwischen Zusammendrückbarkeit des Quecksilbers und des Eises sehr leicht berechnen. Die Zusammendrückbarkeit des Apparates, die sich in beiden Reihen in gleicher Weise geltend macht, fällt aus dem Ergebnis völlig heraus.

Die Form des Piezometers war im wesentlichen so, wie sie die Zeichnung einer früheren Arbeit zeigt.¹ In der Kapillare kam über dem Quecksilber verdünnter Alkohol an Stelle des gebräuchlichen Wassers zur Anwendung. Man fand, daß bei diesem Apparat bei zwei aufeinander folgenden und voneinander unabhängigen Versuchen mit Quecksilber allein eine Änderung des Druckes von 398 Megabar² 0.365 g Quecksilber entsprach, während 416.5 Megabar 0.389 g Quecksilber entsprachen. Demnach entsprechen im Mittel 400 Megabar 0.370 g Quecksilberzusatz. Diese bei -7.03° ausgeführten Bestimmungen wurden durch zwei Messungen bei höheren Temperaturen bestätigt. Die entsprechenden Werte für 0° und 20° waren 0.378 und 0.398. Indem man diese Werte extrapoliert, erhält man ungefähr dasselbe Resultat (0.373) wie das oben angegebene Mittel, so daß (wenn man jede Bestimmung mit dem gleichen Gewichte belegt) 0.371 einigermaßen sicher als Quecksilberkonstante des Apparates angenommen werden kann. Das Manometer war sehr sorgfältig an einem absoluten Standard-Instrument geprüft worden.

In den so geeichten Apparat brachte man Eis auf zwei Wegen hinein. Zuerst erzeugte man den festen Körper als hohlen anhaftenden Zylinder im Innern des Piezometers, nachdem dies mit reinem, gekochtem luftfreien Wasser gefüllt und in eine schwache Gefrier Mischung gebracht worden war. Wenn ungefähr die Hälfte des Wassers gefroren war, ließ man den Rest auslaufen und bestimmte durch sorgfältige Wägung die Menge des Eises, das am Rohr festsaß; diese Menge betrug 14.779 g (im Vakuum). Während der Apparat sich noch in der Kältemischung befand, wurde er mit kaltem Quecksilber gefüllt und dann setzte man den Stopfen ein

¹ *Journ. Amer. Chem. Soc.* **34** (1912), 975.

² Megabar ist die „Atmosphäre“ des c. g. s.-Systemes, nämlich der Druck von 100000 Dynen auf 1 qcm. Siehe *Journ. Amer. Chem. Soc.* **26** (1904), 4081. Diese Druckeinheit ist neuerdings vom Blue Hill Observatory angenommen worden.

mit allen notwendigen Vorsichtsmaßregeln, die so oft in früheren Mitteilungen beschrieben worden sind. Er wurde dann bei -7.03° der quantitativen Zusammendrückung unterworfen und die für eine Zunahme des Druckes um 400 Megabar erforderliche Menge Quecksilber (zwischen 100 und 500 wie vorher) ergab sich zu 1.079 g oder 0.708 mehr, als wenn Quecksilber allein im Apparate gewesen wäre.

Alles dies erfolgte bei warmem Wetter im Juni 1909. Aus Furcht, daß das Anhaften des Eisringes am Glaspiezometer die genaue Bestimmung der Zusammendrückbarkeit stören könnte, schien es sehr wünschenswert, daß auch ein freier Zylinder von Eis in demselben Apparat gepreßt würde, aber bei dem warmen Wetter war dies nicht leicht ausführbar wegen des Schmelzens des Eises beim Wägen und Überführen. Im folgenden Dezember jedoch wurde das bestätigende Experiment in einem sehr kalten Raum ausgeführt. Ein Eiszylinder von 9.475 g im luftleeren Raum wurde in demselben Glaspiezometer in der üblichen Weise zusammengedrückt, und die ganze Menge Quecksilber, die man für 400 Megabar zufügte, ergab sich zu 0.815 g. Zieht man diejenige Menge ab, wenn Quecksilber allein im Gefäß ist, so erhält man 0.444 als Unterschied zwischen den beiden Fällen in zugefügten Quecksilbermengen in diesem Druckgebiet. Aus dem Versuch vom Juni würden wir schließen, daß die Einführung von 10 g Eis in das Gefäß einen Zusatz von 0.479 g Quecksilber erfordern würde, während der Versuch vom Dezember einer Quecksilbermenge von 0.470 für 10 g Eis entspricht. Offenbar stimmten die beiden Messungen im wesentlichen überein, und aus ihrem Mittelwert läßt sich die Zusammendrückbarkeit des Eises leicht berechnen durch Einsetzung der Werte in die früher oft erwähnte Gleichung¹.



Fig. 1.

$$\beta_{100-500} = \frac{0.474 \times 0.918}{13.64^2 \times 10 \times 400} + 0.0000398 = 0.0000120.$$

¹ L. c. S. 980. Siehe auch STÄHLER, Arbeitsmethoden 3 (1912), 246—261. Der Wert 0.00000398 ist die Zusammendrückbarkeit vom Quecksilber in diesem Gebiet, berechnet aus BRIDGMAN'S Ergebnissen und einigen bisher nicht veröffentlichten Daten von RICHARDS und SHIPLEY. Die vorläufige Annahme dieses Wertes ist der Grund dafür, daß die Zahlen für Eis in dieser Arbeit etwas größer sind als in der vorhergehenden Mitteilung.

² Dichte des Quecksilbers unter 500 Megabar Druck bei -7° .

Die Abweichung der einzelnen Werte vom Mittel ist geringer als 1%; dies Ergebnis ist so gut, wie man es erwarten konnte, wenn man die Schwierigkeit der Aufgabe berücksichtigt.

Es muß auch die Tatsache beachtet werden, daß die nach den Beobachtungen gezeichnete Isotherme nur geringe Krümmung zeigt, woraus hervorgeht, daß die Änderung in der Zusammendrückbarkeit des Eises mit zunehmendem Druck nicht groß ist. Die mittlere Zusammendrückbarkeit zwischen 300 und 500 ist wahrscheinlich nicht mehr als 3% geringer als die zwischen 100 und 300 Megabar. So erforderte beim ersten Versuch die Änderung des Druckes von 85—306 Megabar einen Zusatz von 0.5970 g Quecksilber, während bei weiterer Steigerung des Druckes auf 500 Megabar beinahe die proportionale Menge von 0.5140 g erforderlich waren.

Die Zusammendrückbarkeit von Eis, 0.0000120, die man bei -7.03° fand, scheint, wie bereits gesagt ist, der einzige Wert für diese Konstante zu sein, die jemals bisher durch den direkten Versuch bestimmt worden ist. Er beträgt ungefähr $\frac{1}{4}$ von der direkten Zusammendrückbarkeit des Wassers bei benachbarten Temperaturen, etwa fünfmal so viel wie die Kompressibilität des Glases und etwas weniger als die des metallischen Natriums. BRIDGMAN berechnete in seiner wichtigen und interessanten Untersuchung über die verschiedenen Formen des Eises durch eine etwas verwickelte thermodynamische Behandlung die Zusammendrückbarkeit des gewöhnlichen Eises (Eis I) bei 0° zu 0.000036, ein Wert, der dreimal so groß ist wie der bei diesen Versuchen gefundene. Höhere Drucke ergaben niedrigere Werte, aber nicht entsprechend niedrig. Der Verfasser läßt allerdings die Möglichkeit offen, daß die Zahlen nicht sehr zuverlässig sind. Für Eis VI, eine weniger Raum füllende Form, bestimmte er die Zusammendrückbarkeit bei Drucken oberhalb 6500 Atmosphären und oberhalb 0° und fand, daß sie von 0.0000055 bis 0.0000037 schwankte.¹ Diese Werte scheinen mit der hier beschriebenen Untersuchung viel besser in Einklang zu sein, als das Ergebnis der Berechnung, weil man vermuten kann, daß Eis VI bei hohen Drucken eine viel geringere Zusammendrückbarkeit besitzt als Eis I. Möglicherweise hat die Zusammendrückbarkeit von gewöhnlichem Eis einen außergewöhnlich

¹ BRIDGMAN, *Proc. Am. Acad.* **47** (1912), 536; eine spätere Berechnung ergibt 0.000045; BRIDGMAN, *ebenda* **48** (1912), 362.

hohen Temperaturkoeffizienten, der zum Teil diese Abweichung erklären kann.¹

Es ist zu bemerken, daß BRIDGMANS Arbeitsweise zwar außerordentlich geeignet ist für Versuche unter sehr hohen Drucken und daß sie in der Tat auf diesem Gebiete epochemachend ist; dagegen ist sie nicht besonders geeignet für genaue Untersuchungen unter verhältnismäßig geringen Drucken, wie sie hier betrachtet wurden. Im Hinblick darauf, daß Arbeiten, die der vorliegenden Untersuchung sehr ähnlich sind und bei anderen festen Stoffen im chemischen Laboratorium von Harvard College Ergebnisse geliefert haben, welche ungewöhnlich gut mit den anderen zufriedenstellenden Arbeiten über Zusammendrückbarkeit übereinstimmen, auch wenn man den modernen Wert der Zusammendrückbarkeit vom Quecksilber berücksichtigt, sowie im Hinblick auf die Tatsache, daß unsere Arbeit über Flüssigkeiten mit der von BRIDGMAN übereinstimmt, soweit sie vergleichbar sind, kommt man notwendigerweise zu dem Schluß, daß die Zusammendrückbarkeit des Eises wirklich so niedrig ist, wie hier gefunden wurde. Bei dieser Gelegenheit mag noch festgestellt werden, daß die scheinbar großen Abweichungen zwischen einigen unserer Zahlen bei Flüssigkeiten und den besten Arbeiten anderer Forscher, die BRIDGMAN vermutet, in Wirklichkeit nicht vorhanden sind. Als er den Vergleich anstellte, übersah er, daß unsere Zahlen alle für 100—500 Atmosphären angegeben sind, und deswegen nicht unmittelbar mit den Daten von anderen im ganzen Gebiet zwischen Atmosphärendruck und 500 Atmosphären verglichen werden können.

¹ BRIDGMANS Berechnung der Zusammendrückbarkeit von gewöhnlichem Eis findet sich in *Proc. Am. Acad.* 47 (1912), 473. Als nach Absendung dieser Arbeit zum Druck seine Aufmerksamkeit auf den Inhalt gerichtet wurde, konnte er die obige Voraussage bestätigen, daß die Zusammendrückbarkeit des gewöhnlichen Eises wahrscheinlich einen außergewöhnlich hohen Temperaturkoeffizienten besitzt. Mit Hilfe seiner eigenen und anderer Daten hat er berechnet, daß die mittlere Zusammendrückbarkeit von Eis zwischen dem Nullpunkt des Druckes und dem Schmelzdruck sein würde, bei 0°: 0.000033, bei -5°: 0.000023, bei -7°: 0.000021, bei -10°: 0.000019, bei -15°: 0.000018. Die Zusammendrückbarkeit bei -7° wird noch immer höher gefunden als hier ermittelt ist; die Übereinstimmung ist aber viel besser als mit den von BRIDGMAN veröffentlichten Zahlen. Er stimmt mit mir in der Annahme überein, daß der übrige bleibende Teil des Unterschiedes möglicherweise auf eine beträchtliche Erweichung des Eises gerade vor dem Schmelzpunkt zurückzuführen ist. Diese Frage ist von großem Interesse und wird in diesem Laboratorium weiter experimentell untersucht werden.

Zum Schluß möchten wir der Carnegie Institution of Washington für freigebige Geldunterstützung zur Ausführung dieser Untersuchung unseren Dank aussprechen.

Zusammenfassung.

Die Zusammendrückbarkeit von Eis zwischen 100 und 500 Megabar ergab sich zu 0.0000120 bei -7.03° ; sie beträgt also nur $\frac{1}{4}$ der Zusammendrückbarkeit des Wassers bei benachbarten Temperaturen. Es wurde gefunden, daß sie mit zunehmendem Druck nicht merklich abnimmt. Dies ist wahrscheinlich die erste direkte Bestimmung der Zusammendrückbarkeit des gewöhnlichen Eises, die jemals gemacht worden ist. Der Unterschied zwischen unserer niedrigen Zahl und dem von BRIDGMAN durch indirekte Berechnung gefundenen höheren Wert ist wahrscheinlich wenigstens zum Teil auf einen großen Temperaturkoeffizienten zurückzuführen.

Cambridge, Mass., Wolcott Gibbs Memorial Laboratory.

Bei der Redaktion eingegangen am 7. Januar 1915.
