

Sitzungsberichte
der
mathematisch - physikalischen Classe
der
k. b. Akademie der Wissenschaften
zu **München.**

Band VII. Jahrgang 1877.



München.
Akademische Buchdruckerei von F. Straub.
1877.

In Commission bei G. Franz.

Sitzung vom 7. Juli 1877.

Der Classensecretär v. Kobell legt vor und bespricht nachstehende Abhandlung:

„Versuche über das Verhalten des Wassers
in engen Räumen bei Glühhitze, von
Dr. Fr. Pfaff“.

Unter den vielen Fragen, welche in der Geologie behandelt werden, ist für das Kapitel der Gesteinslehre wohl keine wichtiger, als die: Wie verhält sich das Wasser bei sehr hohem Drucke und sehr hoher Temperatur gegen die verschiedenen chemischen Verbindungen, mit denen wir es in den Gebirgsarten zu thun haben, vor Allem gegen die Silicate?

Auch für den Techniker und Physiker ist die Frage nach dem Verhalten des Wassers bei hoher Temperatur unter starkem Drucke insoferne von der grössten Bedeutung, als ja das Kochen des Wassers, also die Dampfbildung in einem bestimmten Verhältnisse zu dem Drucke steht, über welches nach den verschiedenen empirisch festgestellten Thatsachen sehr abweichende Gesetze aufgestellt wurden.

Wenn man sich nun vergegenwärtigt, dass in geschlossenen Gefässen die Spannkraft des Dampfes sehr rasch mit der Temperatur steigt, so begreift man auch sofort, warum

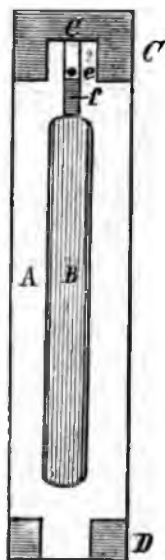
im Ganzen noch so wenig sichere Resultate über das Verhalten des Wassers bei sehr hoher Temperatur vorliegen und warum unter den Geologen noch so viel Streit über die Wirkung und Leistungsfähigkeit des Wassers und der Wasserdämpfe bei Temperaturen bis 2000, wie wir sie in der Tiefe der Erde annehmen dürfen, herrscht. Die Schwierigkeiten des Experimentirens steigen eben auch sehr bedeutend mit der Steigerung der Temperatur, bei welcher man seine Versuche anstellen will, und auch abgesehen von der Gefährlichkeit schrecken die so oft negativen d. h. nicht gelungenen Versuche wohl Manchen von der Wiederholung derselben ab. In den letzten Jahren hat der leider so früh der Wissenschaft entrissene Vogelsang in Gemeinschaft mit Dr. Bettendorf Versuche der Art angestellt, indem er das Wasser in kupfernen Cylindern einschloss.¹⁾ Meistens ergaben dieselben ein negatives Resultat, indem bei längerer Dauer der Erhitzung das Wasser unmerklich entwich. Vogelsang wendete eine Temperatur von beiläufig Zinkschmelzhitze an, er giebt sie zu 400—480° an. Er erwähnt dabei früherer Versuche von Daubrée, der Glas in einen eisernen Cylinder einschloss und noch höhere Temperaturen anwandte. Er berichtet, dass die Röhren häufig zersprangen und sagt über die Abhandlung desselben in den *Annales des mines*, die mir selbst nicht zugänglich geworden ist, „man vermisst darin leider meistentheils die einfach referirende Darstellung, welche die Arbeiten der französischen Naturforscher im Allgemeinen so vortheilhaft auszeichnen.“ Andre Versuche sind mir nicht bekannt geworden und insofern möchten die im folgenden kurz beschriebenen Versuche, bei denen das Wasser bis zu lebhafter Rothglühhitze des Eisens erhitzt wurde, nicht ohne Interesse sein, obwohl sie nur in kleinem Massstabe angelegt wurden, was ja bei so hohen Temperaturen kaum anders möglich sein dürfte.

¹⁾ Cfr. Vogelsang, *Philosophie der Geologie*.

Die Mittheilungen Vogelsangs, so wie die Thatsache, dass glühende Metalle für Glas permeabel seien, liess mich von der Wahl metallener Gefässe für das Wasser absehen. So wählte ich daher ebenfalls, wie Daubrée, Glasröhren, die in eiserne Cylinder eingeschlossen wurden. Die ersten Versuche stellte ich in der Art an, dass ich Stücke von dicken Thermometerrohren, wie sie zu Maximumthermometern verwendet werden, mit Wasser füllte und dieselben dann zuschmolz, wobei natürlich stets an dem einen Ende ein kleines Stück des Lumens von Wasser frei bleiben musste. Diese Stücke wurden dann in ein rundes mit entsprechender Bohrung versehenes Eisenstück, welches oben zugeschraubt wurde, gesteckt, dann mittelst einer dreifachen Bunsenschen Gaslampe zur Rothglühhitze gebracht und eine Stunde derselben ausgesetzt. Die Versuche hatten in dieser Weise angestellt stets denselben Ausgang, wie er auch wohl erklärlich ist. Zunächst war es, nach Hinwegnahme der Schraube stets unmöglich, die Glasröhre aus dem Eisen herauszubringen. Bei dieser Temperatur wurde nemlich auch das Glas erweicht und der in dem oberen Theil des Röhrchens sich entwickelnde Dampf trieb die Glasröhre so weit auf, und presste sie so fest an das Eisen an, dass selbst nach dem Durchsägen des Eisens dieselbe nicht herausgenommen werden konnte. Dabei zeigte sich noch ein fernerer Uebelstand, nemlich der, dass die Glasröhre eine sehr grosse Menge von Rissen bekam, die nothwendige Folge der stärkeren Zusammenziehung des Eisens, das beim höchsten Hitzegrade, dem der Apparat ausgesetzt war, sich enge an das Glas anschmiegte und beim Erkalten dasselbe zusammenpresste. Man konnte auch bei genauer Beobachtung des Apparates während des Erkaltes ganz deutlich in einem bestimmten Zeitpunkte ein eigenthümliches Geräusch im Innern des Apparates vernehmen, wie es reissende Glasmassen verursachen. Tropfbarflüssiges Wasser fand ich in diesen Fällen nicht mehr

vor, aber eigenthümliche Veränderungen des Glases, auf die ich später noch zurückkommen werde.

Ich suchte nun diesen beiden Uebelständen, nemlich dem, dass man die Glasröhre nicht mehr herausnehmen konnte, und dass sie der sich stärker contrahirende Eisencylinder zersprengte, abzuhelpen, und es gelang mir das auch, wenn auch nicht in allen Fällen mittelst einer sehr einfachen Abänderung des Verfahrens.



Ich benützte nemlich einen schon vor dem Versuche der Länge nach durchsägten Eisencylinder A. Derselbe zerfiel so in 2 Hälften, von denen die Figur eine Darstellung in natürlicher Grösse giebt. B ist die Höhlung, in welche die Glasröhre gelegt wurde. Beide Hälften waren oben und unten so abgedreht, dass unten ein starker Eisenring D, oben ein Deckel C übergeschoben und so die beiden Hälften fest zusammengehalten werden konnten. Bei e ging ein cylindrischer Kanal durch den Deckel C und die beiden Theile des Cylinders, in welche ein stählerner Stift passte, durch den sowohl der Deckel, wie auch ein kleiner eiserner Cylinder f, welcher den obersten Theil der Bohrung verschloss, und auf der Glasröhre aufsass, fest gehalten wurde.

Die Bohrung B wurde etwas weiter gemacht, als der Durchmesser der verwendeten Glasröhren war. Der Zwischenraum wurde mit fein gepulvertem geblühten Speckstein ausgefüllt. Nachdem nemlich die Glasröhre in die Bohrung bei B gelegt worden war, wurden die beiden Hälften des Apparates auf einander gelegt und durch den Ring D an einander gehalten. Dann wurde oben von dem Pulver soviel eingebracht, als durch Klopfen an

den Apparat und durch Nachstopfen hineinging. Schliesslich der Stift *f* aufgesetzt, der Deckel *C* übergestülpt und durch den Stuhlstift festgehalten. Die hervorstehenden Enden desselben dienten zum Aufhängen des Apparates an einem Platinadraht während des Glühens. Ein Versuch die Glasröhre zunächst in einem dünnen Specksteincylinder und diesen in einen Eisencylinder einzuschliessen, zeigte den Uebelstand, dass die Glasröhre aus dem Specksteincylinder nur durch Zersägen desselben herauszubringen war, ebenfalls, weswegen ich dann immer in der eben beschriebenen Weise verfuhr.

Wenn auch auf diesem Wege nicht immer, so wurde doch öfter erreicht, dass die Glasröhren ganz blieben, obwohl der Cylinder bis zum Rothglühen erhitzt wurde. Länger als eine Stunde wurde jedoch die Erhitzung nicht fortgesetzt, weil die Untersuchung der Beschaffenheit der Röhren schon nach halbstündiger Dauer der Glühhitze mir eine längere Fortsetzung zwecklos erscheinen liess.

Mit Ausnahme eines einzigen Falles, den ich noch näher besprechen werde, zeigte sich das Resultat bei allen Versuchen ziemlich gleich, ohne Ausnahme war das Lumen aller Glasröhren auf das 2 fache im Durchmesser erweitert und das Glas bis zur Hälfte von innen heraus ganz eigenthümlich verändert. Es war nemlich in eine poröse schneeweisse, undurchsichtige Masse verwandelt, die aber nicht pulverförmig war, sondern ziemlich fest zusammenhielt; flüssiges Wasser war nicht mehr in den Röhren. Die meiste Masse liess sich nur schwer von dem unveränderten Glase lösen. Deutliche Spuren von irgend welcher krystallinischer Bildung konnten auch unter dem Mikroskope nicht nachgewiesen werden, dagegen allerdings schwache polarisirende Eigenschaften derselben, die ja aber auch auf den starken Druck oder die rasche Abkühlung zurückgeführt werden können.

Nur in einem Falle war noch neben dieser Veränderung der Glasmasse ungefähr $\frac{1}{5}$ der in das Glasröhrchen eingebrachten Wassermenge deutlich in tropfbarem Zustande vorhanden. Ob hier eine etwas andre Beschaffenheit des Glases dieses abweichende Resultat erzeugte, wage ich nicht zu entscheiden. Der Versuch ist aber insoferne interessant, als er vor den anderen deutlich zeigt, dass tropfbar flüssiges Wasser auch bei Rothglühhitze in einer geschlossenen Glasröhre sich erhalten kann.

Sehr auffallend ist die ungemein energische Einwirkung des Wassers in der Hitze auf das Glas. Das Lumen des Röhrchen betrug nur $\frac{1}{2}$ mm, die Menge des in demselben enthaltenen Wassers nur 8—10 Milligramme. Dennoch reichte diese geringe Menge hin eine Zone von $1\frac{1}{2}$ mm Durchmesser der Glasröhre, somit beiläufig 225 Milligramme des Glases umzuwandeln. Mein verehrter Collega, Herr Professor Hilger, unterzog sich der Mühe, die umgewandelte Glasmasse und die unveränderte äussere Rinde einer gesonderten Untersuchung zu unterwerfen, und den Wassergehalt direct zu bestimmen, d. h. nicht aus dem Gährungsverluste zu berechnen. Die von ihm untersuchten Glasröhren ergaben nun einen Wassergehalt:

- 1) in der äusseren Rinde; 5,3—5,6 %,
- 2) in der inneren umgewandelten Masse:
 - a) lufttrocken 11,2 %,
 - b) 6 Stunden getrocknet 9,7 %.

Es geht daraus, namentlich aus dem Resultate 2b jedenfalls soviel hervor, dass sich unter sehr starkem Drucke bei einer Temperatur von Rothglühhitze wasserhaltige Silicate bilden können. Wie rasch übrigens diese Umwandlung des Glases vor sich gehe, zeigte ein Versuch, welcher zugleich zum Beweise dienen kann, welcher gewaltige Druck in dem Innern des Glasröhrchens vorhanden sei. Ich hatte zugleich

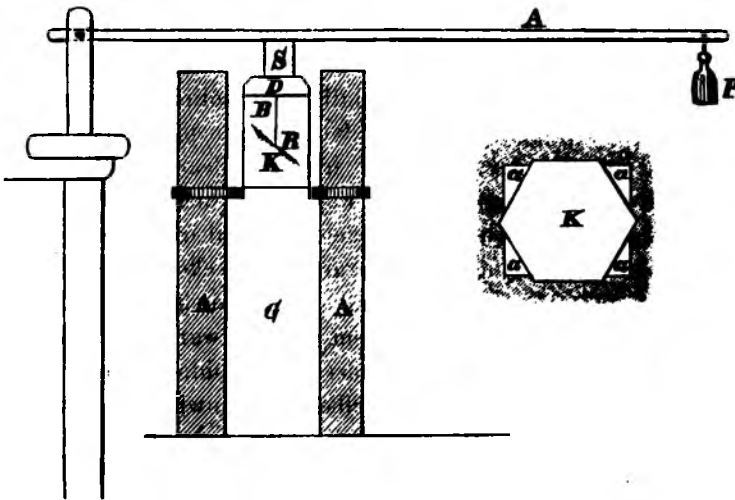
mit dem oben beschriebenen kleinen Apparate von Eisen einen ganz gleichen von Messing angefertigt, bei dem die vor dem Zersägen in 2 Hälften vorgenommene Bohrung etwas wenig schief gegangen war, so dass an dem untern Ende die eine Wand etwas dünner war, indem die Höhlung nicht genau in der Mitte sich hielt. Als ich nun diesen Apparat genau in derselben Weise in Glühhitze versetzte, entstand nach 10 Minuten eine mit gewaltigem Knall verbundene Explosion, indem das Glasröhrchen und der Messingcylinder an der Stelle, an welcher der letztere am schwächsten war, ähnlich einer Thermometerkugel aufgetrieben und mit einer c. 3^{mm} weiten Oeffnung durchbohrt wurde. Nichts destoweniger zeigte sich auch dieses Glasröhrchen im Innern schon theilweise in eine weisse Masse umgewandelt.

Bei einigen dieser Versuche hatte ich feine Splitterchen von Bergkrystall und, um sie leichter unterscheiden zu können, von Amethyst mit dem Wasser in das Glasröhrchen gebracht, um zu sehen, wie sich die freie Kieselsäure unter diesen Umständen verhalte. Es war mir aber nicht möglich, ein sicheres Resultat zu erhalten. Die Splitterchen, die natürlich sehr fein sein mussten, um noch in das feine Lumen eingebracht werden zu können, liessen sich nach Beendigung des Versuches nicht mehr erkennen, da aber die innere Wand so eigenthümlich umgewandelt und aufgebläht sich zeigte, so ist es sehr wohl möglich, dass sie irgendwo in dieser Masse eingeschlossen waren und so dem Blicke sich entzogen.

Ich versuchte daher noch auf andrem Wege die Frage nach dem Verhalten des Quarzes bei hoher Temperatur und hohem Drucke zu lösen, auf dem ich zugleich auch über den Grad des Druckes, der bei dieser Temperatur herrschte, Auskunft erhielt. Zu diesem Behufe liess ich einen starken Bergkrystall oben und unten mit einer geraden Endfläche versehen und nun in der Mitte, in der Richtung der kry-

stallographischen Hauptachse eine Bohrung $1\frac{1}{4}^{\text{mm}}$ im Lichten und 22^{mm} lang vornehmen. Von einer Säulenfläche zu der ihr gegenüberliegenden, also in der Richtung der Zwischenachsen (s nach Weiss) hatte der Krystall 3^{cm} , so dass also die Wandstärke um die Bohrung im Minimum 14^{mm} betrug.

Eine Platte von demselben Krystalle wurde nun vollkommen eben geschliffen, sie diente als Deckel auf den gebohrten Krystall. Die sämtlichen Arbeiten an dem Krystalle wurden von Steeg in Homburg auf das Vollkommenste ausgeführt. Die Art, wie die Versuche angestellt wurden, ergibt sich am einfachsten aus der folgenden Figur. Auf ein kleines Gehäuse von Backsteinen A wurde eine 1^{cm} starke gusseiserne Platte gesetzt, auf welche der Krystall K so gestellt wurde, wie es die kleine nebenstehende Figur erkennen lässt. Die Platte war nemlich genau ent-



sprechend den Dimensionen des Krystalls rechteckig durchbrochen, so dass der Krystall nur mit 2 Seiten und 2 Ecken aufstand und in den rechten Winkeln des

[1877. II. Math.-phys. Cl.]

durchbrochenen Rechtecks (a a) die Flamme frei hindurch konnte. Auch oben war der Krystall mit Backsteinen umgeben. Der Deckel D wurde durch den starken Hebel A, der mit Gewichten P belastet werden konnte, und den eisernen Stempel S fest auf den Krystall aufgepresst. Die Stärke des Druckes konnte so leicht berechnet werden. Das Gas konnte von einem Nebenzimmer, aus dem auch der Stand des Hebelarmes bei P zu übersehen war, abgesperrt werden. Ich versuchte Anfangs Druckgrade von 800—1000 Atmosphären, und liess den Krystall eine Stunde in den Gasflammen, das Resultat war aber immer dasselbe, es fand keine Explosion, kein Aufheben des Hebelarmes Statt, aber nachdem das Gas ausgelöscht und der Apparat, der sich sehr langsam abkühlte, untersucht werden konnte, fand sich kein tropfbar flüssiges Wasser, auch keine bemerkbare Veränderung des Krystalles vor. Dasselbe Resultat ergab sich bei noch stärkerem Drucke. Offenbar fand bei der ungeheueren Spannung der Dampf zwischen dem Deckel, der wie der Krystall nicht polirt, sondern nur sehr fein matt geschliffen war, langsam einen Ausweg. Ich verfuhr nun in der Art, dass ich, nachdem die Bohrung aufs Neue mit Wasser gefüllt war, einen kleinen etwas konisch zugefeilten Kupferstift wie einen Keil in den obersten Theil der Bohrung eintrieb, darauf den Deckel in derselben Weise aufpresste. Nun gelang der Versuch, es entwich kein Wasser; nach einstündigem Glühen war, als der Krystall erkaltet war, die cylindrische Höhlung noch mit Wasser gefüllt; ob aber dasselbe eine Einwirkung auf die Wände ausgeübt hatte, konnte nicht constatirt werden. Ich glühte nun, in der Hoffnung, die allenfallsige Einwirkung zu verstärken, mit derselben Wassermasse aufs Neue, erhielt aber auch jetzt wieder kein sicheres Resultat in dieser Beziehung, indem die Wände, etwas rauh von der Bohrung, eine merkliche Veränderung nicht erkennen liessen.

Der nächste Versuch machte, ohne über diese Frage Aufschluss zu geben, weiteren insoferne eine Ende, als der Krystall von dem untern Ende der Bohrung aus einen breiten schief nach oben und unten laufenden, in der Figur mit R angedeuteten Riss bekam, der vielfach uneben war, aber mit Ausnahme einer ganz schmalen Linie, nirgends die äusseren Flächen erreichte. Wasser war nicht mehr vorhanden.

Wenn nun auch diese Resultate nicht besonders er-muthigend für die Fortsetzung ähnlicher Versuche sind, so haben sie doch wenigstens den Beweis geliefert, dass Wasser bei Rothglühhitze im flüssigen Zustande bestehen und wasserhaltige Silicate dabei bilden kann.
