

suchen¹⁴ über die Erzeugung von Kanalstrahlen aus festen Stoffen durch Ionenbeschuß wurden außer den Ionen der beschossenen Substanz auch Ionen der absorbierten Gase gefunden.

Bei den Aufnahmen C und D wurden die Ionen in einer normalen Metallentladungsröhre erzeugt, in die durch ein Nadelventil Leuchtgas gelassen wurde. Das Loch in der Energieintervallblende wurde auf einen Durchmesser von 3 mm verkleinert und hierdurch eine noch größere Schärfe der Punkte erreicht. Auf diesen Aufnahmen sind die bekannten Kohlenwasserstoffserien sowie CO₂ und CO, und vor allem die beiden Kupferisotope 63 und 65 zu sehen. Diese kommen aus der zerstäubenden Kathode der Entladungsröhre, die aus Kupfer

besteht. Auf allen Aufnahmen, besonders aber auf der sehr knapp exponierten Aufnahme D, kann man erkennen, daß die Spektralkpunkte auf der ganzen Photoplatte gleichmäßig scharf sind. Die Lage der Photoplatte ist hierbei nicht besonders kritisch; sie kann um einige Millimeter bewegt werden, ohne daß eine wesentliche Bildverschlechterung eintritt. Baut man den ganzen Spektrographen genau nach den rechnerisch ermittelten Daten, so erhält man bereits eine gute Bildschärfe, die auch für analytische Zwecke vollkommen ausreicht. Um jedoch beste Bildschärfe zu erhalten, ist eine besonders sorgfältige Fein-Justierung notwendig, die bei diesem Instrument langwierig und schwierig ist¹⁵.

¹⁴ R. Herzog u. F. Viehböck, *Physic. Rev.* **76**, 855 [1949].

¹⁵ Über die hierbei gemachten Erfahrungen wird an anderer Stelle ausführlich berichtet werden.

Über den Einfluß des Tropfenvolumens auf die Unterkühlbarkeit von Wassertropfen und die Bedeutung des Gefrierkernspektrums

Von WALTER RAU

Aus der Forschungsstelle für Physik der Stratosphäre in der Max-Planck-Gesellschaft, Weissenau

(Z. Naturforschg. **8a**, 197—204 [1953]; eingegangen am 22. September 1952)

Durch Beobachtungen an kleinen Wassertropfen ($\geq 0,01 \text{ mm}^3$) wird nachgewiesen, daß der von Heverly angegebene funktionelle Zusammenhang zwischen Gefriereinsatz und Tropfengröße bei kleinen Tropfen ebenso ungültig ist wie bei den einheitlich großen Tropfen von $0,6 \text{ cm}^3$, welche im Temperaturbereich des an ihnen ermittelten Gefrierkernspektrums erstarren und nicht diesem Zusammenhang entsprechend bei einer einheitlichen Temperatur. Die relativ leichtere Unterkühlbarkeit kleiner Tropfen ist nur der bei zufällig vorhandenen Gefrierkernen zu erwartende rein statistische Volumeneffekt. Unabhängig von der Tropfengröße treten die Häufungsstellen des Gefrierkernspektrums wieder bei -4 , -10 bis -12 und -20°C auf. Die Kristallisationen in dem früher noch unsicheren 3. Maximum werden mit abnehmender Tropfengröße immer häufiger; somit ist auch die Anzahl der im 2. Maximum wirksamen Gefrierkerne gering und ermittelbar. Das bisher beobachtete Vorherrschen des 2. Maximums kommt dadurch zustande, daß die hier wirksamen Kerne in großen Tropfen nur selten fehlen und mit jeder Eisbildung alle Kerne mit tieferen charakteristischen Temperaturen überdeckt werden.

Die Ergebnisse erklären viele Unterschiede, welche zwischen den über die Eiskeimbildung vorliegenden Beobachtungen bestehen, und ihr Vergleich mit den Untersuchungen von Tammann u. a. an langsam kristallisierenden Stoffen ermöglicht Rückschlüsse auf die Wirkungsweise der Gefrierkerne und das Zustandekommen des Gefrierkernspektrums.

Die hohe Kristallisationsgeschwindigkeit des Wassers hat zur Folge, daß bei unterkühlten Proben gewöhnlich der erste Eiskeim sofort durch das ganze Volumen durchwächst. Weitere Keimbildungen sind nicht zu beobachten und finden wohl auch nicht statt, weil das Wasser durch die Er-

starrungswärme über die Entstehungstemperatur des ersten Eiskeimes erwärmt wird. Somit gelangt in jeder Probe nur der Gefrierkern mit der höchsten charakteristischen Temperatur zur Wirkung und nimmt allen im gleichen Volumen enthaltenen „weniger guten“ Gefrierkernen die Möglichkeit, in Er-



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

scheinung zu treten. Deshalb ist beim Wasser die von Tammann¹ bei anderen unterkühlten Schmelzen angewandte einfache Untersuchungsmethode nicht zu gebrauchen, bei der man die pro Sekunde bei bestimmten Temperaturen in der Schmelze gebildeten Keime auszählt und die Wirkung der die Kristallisation beeinflussenden Faktoren aus dem Verhalten dieser „Keimbildungsgeschwindigkeit“ erfaßt. Hier kann das Kristallisationsvermögen bzw. der Gefrierkerngehalt nur ermittelt werden, wenn man die Zählung der sonst in einer einzigen Probe nebeneinander vorhandenen Keime durch eine Statistik ersetzt, und zwar entweder über den Gefrierbeginn bei einer Reihe von getrennten Wasserproben oder bei wiederholten Kristallisationen derselben Probe (mit dazwischen liegendem Auftauen). Im letzteren Falle ist dies nur möglich, weil infolge der bei solchen Versuchen feststellbaren Alterung² der Gefrierkerne allmählich auch Kerne mit niedrigeren charakteristischen Temperaturen zur Wirkung gelangen.

Bei früheren Untersuchungen^{2,3} an Wassertropfen, die auf blanken Metallflächen in einer abgeschlossenen Kammer gekühlt wurden, haben beide Wege dieselbe, als Spektrum der beteiligten Gefrierkerne deutbare Häufigkeitsverteilung der Erstarrungstemperaturen ergeben. Diese zeichnet sich durch ausgeprägte Maxima bei -4 und -10 bis -12°C aus. Ein weiteres Maximum ist bei -20° angedeutet. Um für die Statistik ein möglichst gleichwertiges Material zu erhalten, wurden nur gleich große Tropfen ($0,6\text{ cm}^3$) destillierten Wassers verwendet. Eisbildungen im 1. Maximum konnten auch willkürlich durch Impfung der unterkühlten Tropfen mit Fremdstoffen ausgelöst werden. Dagegen erwies sich das besonders stark hervortretende 2. Maximum praktisch als unbeeinflussbar, und das 3. Maximum trat erst bei stärkerer Alterung in Erscheinung. Der experimentell ermittelte Verlauf des Gefrierkernspektrums hängt somit infolge der zwangsläufigen Bevorzugung der besten Kerne immer von den Versuchsbedingungen ab. Insbesondere können die erst bei tieferen Temperaturen ansprechenden Gefrierkerne erst erfaßt werden, wenn man die früheren Eisbildungen ausschaltet. Das ist bei den meist seltenen Kernen des

1. Maximums durch Alterung möglich. Für die Kerne des 2. Maximums, bei denen die Alterung nicht mehr genügt, wurde es in der vorliegenden Arbeit durch Variation der Tropfengröße erreicht und damit eine Bestätigung des 3. Maximums und die Klärung des Zusammenhangs zwischen Tropfengröße und Unterkühlbarkeit erzielt. In der engen funktionellen Art, wie er zuletzt von Heverly⁴ mitgeteilt und von Bowen⁵ zur Erklärung seiner Radarbeobachtungen über den Vereisungsbeginn in unterkühlten Wolken herangezogen worden ist, stände dieser Zusammenhang nämlich nicht nur zum Gefrierkernspektrum in Widerspruch, sondern überhaupt zu der heute theoretisch und experimentell gesicherten Erkenntnis, daß die Kristallisation des Wassers im allgemeinen durch Gefrierkerne ausgelöst wird.

I. Versuchsergebnisse

Um möglichst vergleichbare Ergebnisse zu erhalten, wurde die früher angewandte Untersuchungsmethode ungeändert beibehalten. Die Serien von Wassertropfen mit verschiedenem Volumen wurden wieder auf hochglanzpolierten Chromflächen in einer abgeschlossenen Kammer gekühlt. Größere Tropfen wurden mit einer Meßpipette eingebracht; bei kleineren Tropfen wurde das Volumen aus den geometrischen Abmessungen errechnet. Geringe Volumenunterschiede können unberücksichtigt bleiben, weil sie sich auf den gefundenen Zusammenhang nicht auswirken. Die Methode erlaubt eine größere Anzahl Tropfen (von 12 großen bis 81 kleineren in unseren Versuchen) gleichzeitig zu untersuchen, erreicht damit besonders einheitliche Versuchsbedingungen und liefert rasch ein ausreichendes statistisches Material. Die Temperaturmessung durch Thermolemente muß möglichst sorgfältig ausgeführt werden, und es ist unerlässlich, durch einen Ventilator für gleichmäßige Temperaturverteilung zu sorgen; bei ruhender Luft sind die gemessenen Temperaturwerte erheblich ungenau.

Die beobachteten Erstarrungstemperaturen wurden wieder zu Gefrierkernspektralen zusammengefaßt (Abb. 1). Die beiden ersten Kurven zeigen die früheren Ergebnisse bei 600 mm^3 -Tropfen. Kurve 1 ist das zuerst mitgeteilte Gefrierkernspektrum²; es ist nur unter der Wirkung der normalen Kernalterung gewonnen, d. h. durch successives Gefrieren und Schmelzen derselben Wassertropfen. Das Maximum bei -20°C kommt bei Versuchen mit besonders starker Alterung (Kurve 1a) etwas deutlicher

¹ G. Tammann, *Aggregatzustände*, Verlag von Leopold Voß, 2. Aufl. Leipzig 1923.

² W. Rau, *Schr. dtsh. Akad. Luftfahrtforsch.* 8, 65 [1944].

³ W. Rau, *Z. Naturforschg.* 5a, 667 [1950].

⁴ J. R. Heverly, *Trans. Amer. geophysic. Union* 30, 205 [1949].

⁵ E. G. Bowen, *J. atmospheric terrestr. Physics*, 1, 125 [1951].

heraus. Kurve 2 zeigt dagegen die Wirkung frischer, trockener Kerne³ in einem ausgeprägten 1. Maximum, dem steilen 2. Maximum und dem vollständigen Fehlen von Unterkühlungen im Bereich des 3. Maximums. Für successive Kühlungen bei demselben erhöhten Kerngehalt weist das Spektrum 2a nur ein verbreitetes Maximum um -12°C auf. Das 1. Maximum verschwindet fast ganz. Vereinzelt reichen auch hier wieder Unterkühlungen bis ins 3. Maximum. Schon bei dieser einheitlichen Tropfengröße von 600 mm^3 kommen also Erstarrungstemperaturen von 0 bis nahezu -30°C vor, und der Gehalt an Gefrierkernen und deren Alterung bzw. Abtrocknung ist von so wesentlichem Einfluß³, daß es keine dieser Tropfengröße entsprechende definierte Unterkühlung gibt.

Daß diese Aussage nicht auf große Tropfen beschränkt ist, zeigen die neuen Untersuchungen (Kurven 3 bis 11). Auch hier ist immer der ganze Bereich von 0°C ab besetzt, die Maxima sind nicht verschoben und nur ihre Höhe wechselt. Bei Tropfen von 200 mm^3 (Kurve 3) und 80 mm^3 (Kurve 4) hat man noch den Verlauf der Kurve 2. Dann tritt das 3. Maximum hervor und bildet sich zu Lasten des 2. immer stärker heraus, bis es bei den kleinsten Tropfen ($0,15$ und $0,015\text{ mm}^3$) praktisch allein übrig bleibt. Das 1. Maximum, das von Keimbildungen bei tieferen Temperaturen und damit von der Verwendung kleinerer Tropfen nicht beeinträchtigt werden sollte, ist immer gleichmäßig da, in Kurve 6 fehlt es nur zufällig. Derartig frühe Eisbildungen in kleineren Tropfen sprechen eindeutig für Gefrierkerne⁶.

Ein interessantes Ergebnis ist durch Zusammenfassen der Kurven 3 bis 11 zu erhalten (Abb. 2). Dieses Spektrum ist bei natürlichem Gefrierkern-

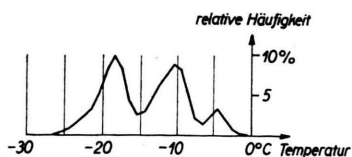


Abb. 2. Gefrierkernspektrum für ein Gemisch von verschieden großen Tropfen.

⁶ Die Eisbildungen bei so geringen Unterkühlungen beweisen außerdem, daß in unseren Wassertropfen keine ihren Gefrierpunkt erniedrigenden Verunreinigungen enthalten waren. (Vgl. die Einwände von A. W. Brewer u. H. P. Palmer, Proc. phys. Soc. Sect. B. 64, 765 [1951]). Die Temperaturangaben wurden durch das Auswachsenlassen von Eisresten in den Tropfen laufend kontrolliert.

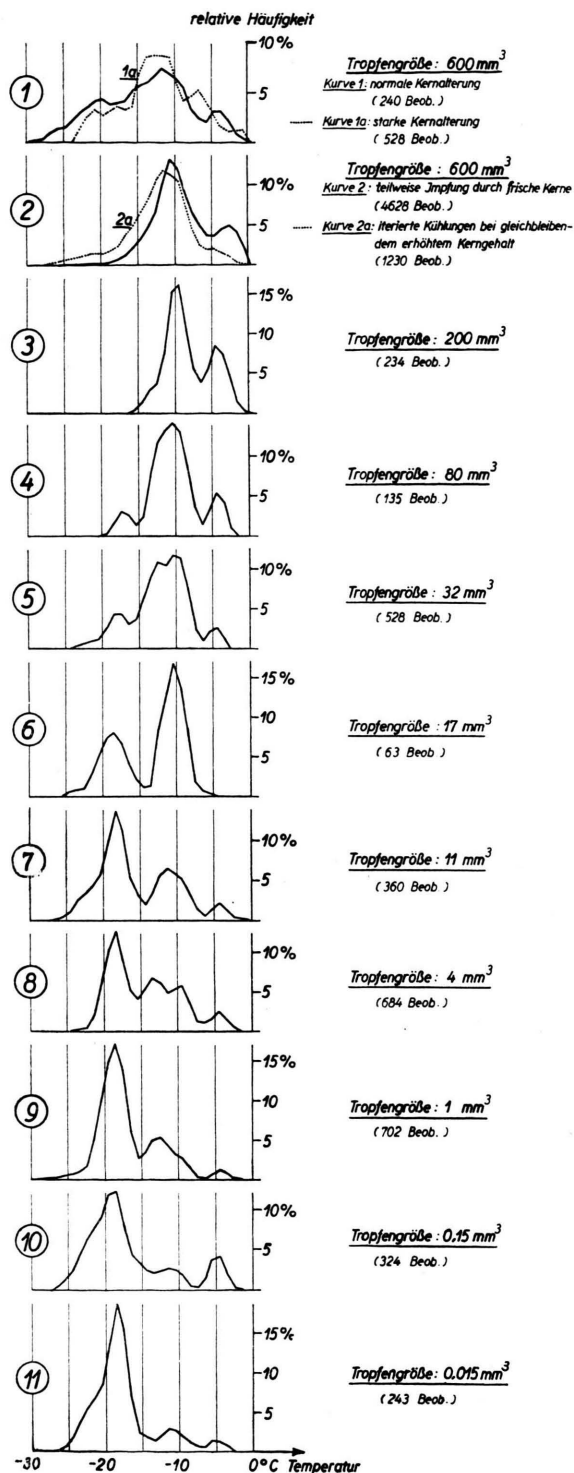


Abb. 1. Gefrierkernspektrum für verschiedene Tropfengrößen.

gehalt in einem entsprechenden Gemisch verschiedenen großer Tröpfchen zu erwarten: alle drei Maxima sind gleich ausgeprägt; das dritte ist ebenso hoch wie das zweite.

Durch die neuen Versuche wird somit das bei großen Tropfen gefundene Gefrierkernspektrum voll bestätigt. Die stärkere Unterteilung der Tropfen unterbindet nur das Überwiegen der besten Kerne und damit des 2. Maximums.

II. Vergleich mit anderen Unterkühlungsversuchen an Wassertropfen

Abb. 3 zeigt die z. Zt. vorliegenden Beobachtungsergebnisse an unterkühlten Wassertropfen. Die glatte Kurve H ist von Heverly⁴ aus etwa 50 Einzelbeobachtungen an Wassertropfen abgeleitet,

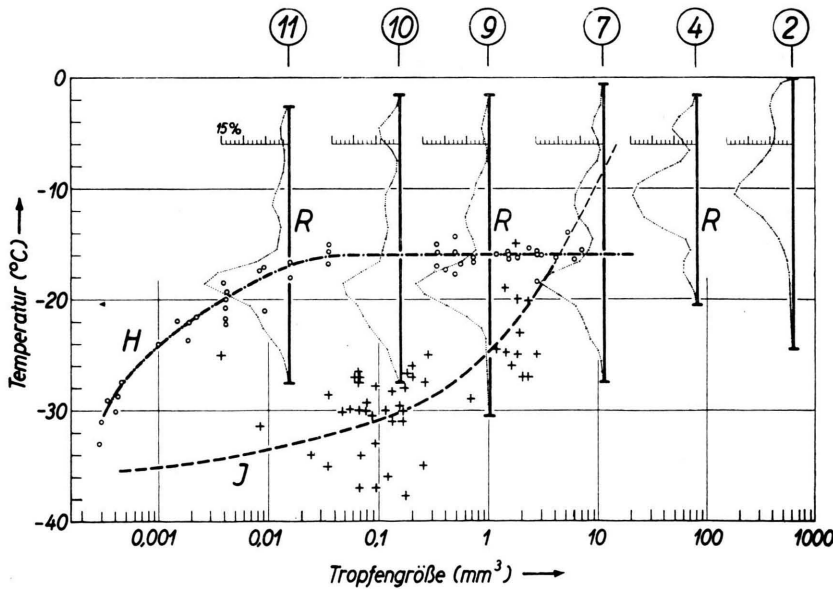


Abb. 3. Erstarrungstemperatur von Wassertropfen in Abhängigkeit von der Tropfengröße (○, H: Heverly; +, J: Johnson; I R: Rau).

die auf Metall oder Wachspapier lagen und z. Tl. auch den Gefrierpunkt erniedrigende Substanzen enthielten. Die Einzelpunkte (Kreise) liegen sehr eng dabei. Ihre Streuung ist für solche Untersuchungen abnormal klein. Darauf hat schon Johnson⁷ hingewiesen, dessen ebenfalls etwa 50 Beobachtungen (Kreuze) an Tropfen, welche an dünnen Drähten hingen, so stark streuen, daß z. B. die

⁷ J. C. Johnson, Trans. Amer. geophysic. Union 31, 123 [1950].

Temperatur -25°C mit Tropfen erreicht wird, deren Volumina um 3 Zehnerpotenzen variieren. Johnson findet den Zusammenhang sehr lose und in erster Näherung durch eine Gerade darstellbar, welcher in unserem Diagramm die Kurve J entspricht. Unsere Beobachtungen sind als die pro Tropfengröße ermittelten Temperaturintervalle R eingetragen, die jeweilige spektrale Verteilung ist einpunktirt. Die angeschriebenen Ziffern entsprechen der Numerierung der Spektren in Abb. 1⁸.

Die Beobachtungen selbst widersprechen sich nicht. Sie zeigen übereinstimmend, daß mit kleineren Tropfen tiefere Unterkühlungstemperaturen häufiger erreicht werden. Durch einen funktionellen Zusammenhang zwischen Tropfengröße und Unterkühlbarkeit können sie aber nicht gedeutet werden. Der von Heverly angegebene horizontale Verlauf bei -16°C entspricht unserem 3. Maximum. Die Temperaturdifferenz kann daher kommen, daß sich seine Temperaturangaben teilweise auf die umgebende ruhende Luft beziehen. Die Messungen von Johnson deuten, spektral betrachtet, eine Häufungsstelle bei -28°C an, also in einem Temperaturbereich, den wir hier nur selten erreichen konnten, der aber auch bei anderen Untersuchungen schon durch stärkere Eisbildung aufgefallen ist. Offenbar kann auch das 3. Maximum bei gewissen Bedingungen ausfallen. Es erscheint aber wahrscheinlicher, daß in unseren Versuchen mit dem 3. Maximum nur ein an sich viel breiteres Temperaturgebiet mit besonders starker Eiskeimbildung angeschnitten wurde.

Besonderer Wert wurde von Johnson auf die Feststellung gelegt, daß im Durchmesser-Temperatur-Diagramm sowohl seine Gerade als auch die Kurve von Heverly bei Extrapolation zur Tropfengröße 0 Erstarrungstemperaturen im Bereich von -35 bis -40°C zustreben, wo teilweise bei Versuchen mit

tereres Temperaturgebiet mit besonders starker Eiskeimbildung angeschnitten wurde.

Besonderer Wert wurde von Johnson auf die Feststellung gelegt, daß im Durchmesser-Temperatur-Diagramm sowohl seine Gerade als auch die Kurve von Heverly bei Extrapolation zur Tropfengröße 0 Erstarrungstemperaturen im Bereich von -35 bis -40°C zustreben, wo teilweise bei Versuchen mit

⁸ Die aus Gründen der besseren Übersicht ausgelassenen Tropfengrößen ergeben dasselbe Bild.

Expansions- und Nebelkammern stärkere bzw. erste Eisbildung beobachtet worden ist⁹. Diese Übereinstimmung ist schon bei dem unsicheren Verlauf, vor allem der Johnsonschen Geraden, zweifelhaft. Sie geht ganz verloren, wenn man die entsprechenden Kurven J und H der Abb. 3 extrapoliert, ganz abgesehen davon, daß die entsprechende Extrapolation der Kurven zu großen Volumen unmögliche Folgerungen ergeben würde.

III. Deutung der Ergebnisse

Die starke Streuung der beobachteten Eiskeimbildungstemperaturen ist am einfachsten durch Gefrierkerne zu verstehen. Die 3 Häufungsstellen (M_1 , M_2 und M_3) verlangen dann aber drei verschiedene Kernarten (K_1 , K_2 und K_3) oder wenigstens Kernwirkungsweisen. Diese sind teilweise schon bekannt. Als Kerne K_1 kommen nach den früheren Untersuchungen³ alle Substanzen in Frage, die genügend zerkleinert in trockenem Zustand in die unterkühlten Tropfen gelangen. Da diese Impfung nicht auf M_1 beschränkt ist und man durch Fernhalten von trockenen Kernen erreichen kann, daß M_1 ausbleibt (etwa in Abb. 1, Kurve 2), können die Eisbildungen in M_1 im folgenden außer Betracht bleiben.

Beim 2. Maximum liegen die Verhältnisse ganz anders. Es war immer beherrschend und eine analoge Beeinflussung unmöglich. Tiefere Unterkühlungen waren bei derselben Wasserprobe nur verhältnismäßig selten durch die Alterung der Kerne K_2 (wie etwa in den Kurven 1 und 1a, Abb. 1) zu erreichen; sie werden sonst bekanntlich durch Reduzierung des Kerngehaltes mittels Filtrierens und Destillierens erzielt und enden dann meist im Bereich des 3. Maximums. Über die Kerne K_2 war bisher — in Übereinstimmung mit Tammans Unterkühlungsversuchen in Glasröhrchen — nur auszusagen, daß sie verschiedene, auch strukturfremde Stoffe sein müssen, die sich im Wasserinnern befinden. Wenn sie in begrenzter Anzahl vorkommen, muß dann aus rein statistischen Gründen bei Verwendung von immer kleineren Tropfen eine Entflechtung ihrer Wirkung eintreten und müssen immer mehr Kerne K_2 zur Wirkung gelangen.

Diese Annahme und die damit mögliche zwanglose Erklärung der Spektrenfolge der Abb. 1 kann

⁹ Z. B. von V. J. Schaefer, bei $-39,0^\circ\text{C}$ (Bull. Amer. meteorolog. Soc. 30, 142 [1949]) oder von B. M. Cwilong bei -32 bzw. -41°C (Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 190, 137 [1947]) u. a.

dadurch nachgeprüft werden, daß die Abnahme von M_2 den Wahrscheinlichkeitsgesetzen entsprechen muß. Für den notwendigen Vergleich der Maxima untereinander bieten ihre Flächen mit der Abszissenachse ein unabhängiges Maß. Bestimmt man damit den Anteil der Eisbildungen in M_2 in % der gesamten Eisbildungen in M_2 und M_3 für jedes der Spektren 2 bis 11, so ergeben sich für die Abhängigkeit des Maximums M_2 vom Tropfenvolumen die in Abb. 4 mit 2 bis 11 bezeichneten Punkte. Eine

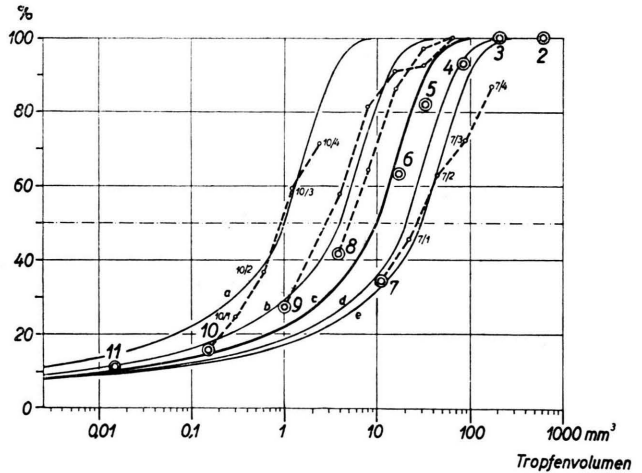


Abb. 4. Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein von im 2. Maximum ansprechenden Kernen in Abhängigkeit vom Tropfenvolumen. ⊙ experimentelle Werte.

Kurve durch diese Punkte würde die Ordinate 50% bei etwa 10 mm³ Tropfenvolumen schneiden, d. h. daß bei unserem destillierten Wasser für den 10-mm³-Tropfen eine Wahrscheinlichkeit von 50% besteht, daß er im Temperaturbereich des M_2 , also durch einen Kern K_2 erstarrt. Daraus kann man die entsprechenden Wahrscheinlichkeiten für andere Tropfengrößen berechnen und erhält die Kurve c, die sich den experimentellen Punkten sehr gut einfügt. Entsprechende Kurven a, b, d und e sind für die Ausgangswahrscheinlichkeit 50% für einen Kern K_2 in Tropfen von 1, 5, 20 und 30 mm³ eingezeichnet. Wie man sieht, liegen alle Punkte 2 bis 11 zwischen den Kurven b und d. Die Streuung der experimentellen Werte kann also schon allein dadurch verursacht sein, daß die Tropfengröße, in der ein K_2 mit 50% Wahrscheinlichkeit anzutreffen ist, zwischen 5 und 20 mm³ schwankt.

Aus den Beobachtungen an kleinen Tropfen kann auch die gegenseitige Überlagerung der Kerne direkt rekonstruiert werden, indem man in Ge-

danken successive immer mehr kleine Tropfen zu größeren zusammenfaßt und für den resultierenden Tropfen die höchste Erstarrungstemperatur der Einzeltropfen ansetzt, die in Wirklichkeit immer dominiert. Solche theoretischen Spektren für die Ausgangstropfen von 1 mm^3 des Spektrums 9 zeigt Abb. 5. Die Spektrenfolge der Abb. 1 wird tatsächlich rückwärts durchlaufen, M_3 schwindet und M_2 herrscht wieder vor. Besonders gut wird die Übereinstimmung mit den direkten Beobachtungen wenn man analog Abb. 2 auch aus den theoretischen Spektren das Spektrum für ein Gemisch verschieden großer Tropfen bildet (9a) und mit Spektrum (9b) für das entsprechende Gemisch von beobachteten Tropfen vergleicht.

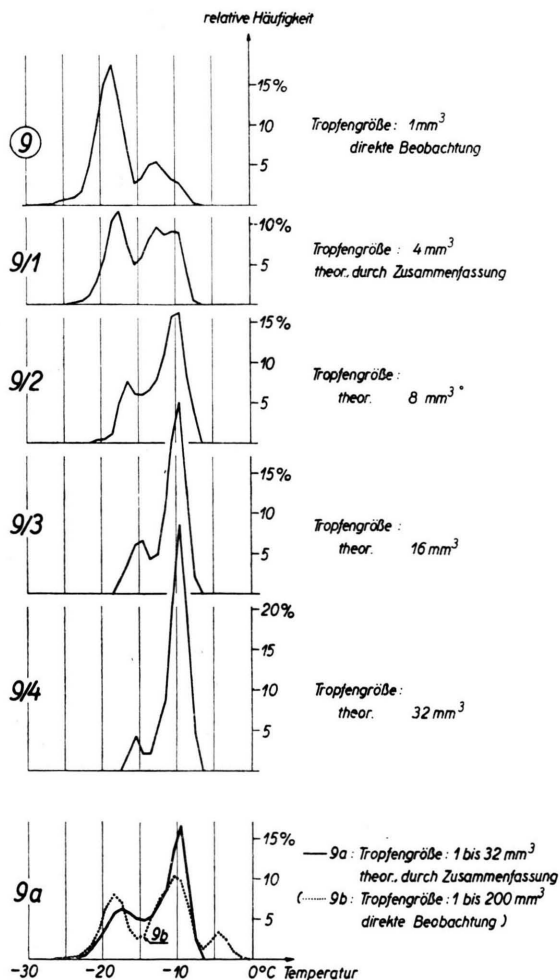


Abb. 5. Durch Zusammenfassen von 1-mm^3 -Tropfen gebildete theor. Gefrierkernspektren für verschiedene Tropfengrößen.

Unterteilung in kleine Tropfen und Zusammenfassen von kleinen Tropfen zu größeren haben also genau dieselbe Wirkung in verschiedener Richtung. Das ist wieder nur möglich, wenn die Unterkühlbarkeit nicht direkt von der Tropfengröße abhängt, sonst müßte das 3. Maximum wenigstens beim Zusammenfassen länger erhalten bleiben. Damit ist nachgewiesen, daß die oft beobachtete leichtere Unterkühlbarkeit der kleinen Tropfen nur der rein statistische Volumeneffekt ist. Ferner ist die Zahl der Gefrierkerne im 2. Maximum trotz dessen häufigen Überwiegens relativ gering und feststellbar.

Die Übereinstimmung zwischen Experiment und statistischer Erwartung ist aber noch enger. Aus dem systematischen Gang der Abweichungen der experimentellen Punkte von der Kurve c in Abb. 4 folgt, daß in kleineren Tropfen relativ mehr Kerne K_2 zur Wirkung gelangen als in großen. Das geht aus den theoretischen Spektren noch deutlicher hervor: M_2 wächst in Abb. 5 viel rascher als bei den experimentellen Spektren der Abb. 1. Daß das allgemein gilt, erkennt man, wenn man auch für die anderen untersuchten Tropfengrößen solche theoretischen Spektrenfolgen bildet und dafür wieder das Wachstum von M_2 ausrechnet. Man erhält dann die in Abb. 4 an den Punkten 7 bis 10 ansetzenden Punktfolgen 7,7/1 . . . 7/4 bis 10,10/1 . . . 10/4. Für 8 und 9 verlaufen die Punktfolgen eng bei Kurve b, entsprechend 50% Wahrscheinlichkeit eines K_2 in 4 mm^3 , bei 10 entsprechen sie dieser Wahrscheinlichkeit in 1 mm^3 und bei 7 derselben Wahrscheinlichkeit in 30 mm^3 . Die anderen Punkte liegen dazwischen, nur 11 spricht für noch mehr Kerne K_2 . Da für Änderungen der Kerndichte kein Grund vorliegt, kann das nur daher kommen, daß sich schon Kerne K_2 gegenseitig überdecken und damit ihre wirksame Gesamtzahl heruntersetzen. Bei der Ermittlung der mutmaßlichen Dichte der Kerne K_2 im Wasser wird man daher den aus kleineren Tropfen ableitbaren Werten den Vorrang geben. Mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit ist danach ein Kern K_2 (nach Kurve a oder b) in 10 bis 30 mm^3 Wasser enthalten.

IV. Genaue Temperaturwerte der Maxima und deren Bedeutung

Die genaue Lage der Maxima M_2 und M_3 erhält man damit, daß man die experimentellen Verteilungen der Abb. 1 durch Glockenkurven annähert und die Temperaturen der Scheitelpunkte in Ab-

hängigkeit vom Tropfenvolumen aufträgt. Der in den so erhaltenen Punktfolgen der Abb. 6a und b erkennbare leichte Gang mit der Temperatur spricht, falls er reell ist, wieder für die bei der Kerndichte angeführte Überlagerung der Kerne in M_2 oder M_3 selbst, und man müßte auch die Maxima mehr bei der etwas tieferen Temperatur der kleineren Tropfen annehmen. Ohne Berücksichtigung dieses Ganges ergibt sich als Mittelwert für M_2 die Temperatur $-11,07 \pm 0,24^\circ\text{C}$, für M_3 die Temperatur $-18,96 \pm 0,16^\circ\text{C}$.

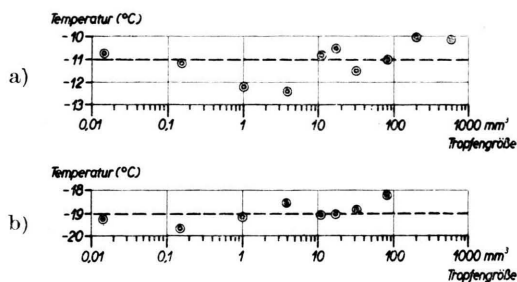


Abb. 6. Temperatur a) des 2., b) des 3. Maximums des Gefrierkernspektrums in Abhängigkeit von der Tropfengröße.

Diese auffällige Temperaturkonstanz sowie der bei der Annäherung durch Glockenkurven deutlich erkennbare, vollkommen statistische Charakter der Gefrierkernmaxima verdienen besondere Beachtung. Gerade diese Merkmale sind bei den eingangs erwähnten Untersuchungen von Tammann über die „Keimbildungsgeschwindigkeit“ in unterkühlten Schmelzen immer aufgetreten; nur hatten diese Schmelzen bei der Keimbildungstemperatur oft so geringe Kristallisationsgeschwindigkeiten, daß die Keime latent blieben und erst bei Temperaturen in Schmelzpunktnähe auf sichtbare Größe „entwickelt“ werden mußten. Die Keimbildungshäufigkeit (pro Sekunde) weist in Abhängigkeit von der Keimbildungstemperatur immer ein ausgeprägtes Maximum auf, das man der Maxwell'schen Geschwindigkeitsverteilung der Eigenbewegung der Moleküle in der Schmelze, also Eigenschaften der Substanz selbst, zuschreibt¹⁰. Die Höhe dieses Maximums unterliegt, genau wie beim Wasser, in ebenfalls noch nicht geklärter Weise sekundären Einflüssen und wird durch geringe Verunreinigungen (Staub u. dergl.) fast stets vergrößert. Seine Temperatur bleibt aber erhalten. Besonders

wichtig ist die Beobachtung, daß in einer Schmelze auch verschiedene (beim Betol z. B. zwei) Keimarten von polymorphen Kristallarten nebeneinander entstehen können, die zudem meist instabil sind und langsam in die stabile Modifikation übergehen. Zieht man noch in Betracht, daß aus dem Einfluß der Fremdsubstanzen (Kerne) hervorgeht, daß es sich auch bei Tammanns Untersuchungen um Keimbildungen in der inhomogenen Phase handelt, so stimmen die Ergebnisse beim Wasser mit denjenigen bei anderen Stoffen vollkommen überein, und das Gefrierkernspektrum kann als eine nach einem anderen Verfahren ermittelte Tammannsche Häufigkeitsverteilung der Keimbildung aufgefaßt werden. Der Unterschied liegt rein äußerlich in der Kristallisationsgeschwindigkeit.

Dadurch verliert das Wasser die bezüglich seiner Unterkühlbarkeit vielfach vermutete Sonderstellung. Für die Eiskeimbildung legt diese Analogie den Schluß nahe, daß nicht die Gefrierkerne und ihre Eigenschaften allein bestimmend sein können, sondern daß das Wasser selbst für das Spektrum mitverantwortlich ist. Das Auftreten von mehreren Maxima ist dann nicht außergewöhnlich. Sie können wie bei den anderen Stoffen durch polymorphe Keime verursacht werden. Dazu sind nur Konstitutionsänderungen des Wassers notwendig, die bei bestimmten Temperaturen gewisse Kerne bevorzugt zur Wirkung gelangen lassen. Man kommt also auch hier zu Folgerungen, wie sie sich schon aus der im Temperaturgebiet um -10°C wesentlich erleichterten elektrischen Eiskeimbildung¹¹ ergeben haben, wo schon auf die Änderung der Kristallform und den maximalen Dampfdruckunterschied zwischen Wasser und Eis in diesem Temperaturbereich hingewiesen wurde. Solche temperaturbedingten Strukturänderungen im Wasser (Assoziationen) sind aus dessen Anomalien (Dichtemaximum, Ausdehnung beim Gefrieren, Polymorphismus bei tiefen Temperaturen und hohen Drucken u. a.) bereits bekannt. Es wäre daher erstaunlich, wenn sich das Wasser gerade bei der Keimbildung seiner festen Phase als normale Flüssigkeit betragen würde und seine Keimbildungsmaxima, deren strenge Glockenform, ausgeprägte Temperaturkonstanz und rein statistisches Verhalten, in Abweichung von anderen Stoffen, allein durch spezifische Kerneigenschaften zustande kommen würden.

¹⁰ Vgl. z. B. A. Eucken, Grundriß der physikalischen Chemie, Leipzig 1949, S. 382.

¹¹ W. Rau, Z. Naturforschg. **6a**, 649 [1951].

Für diese besondere Bedeutung der Maxima des Gefrierkernspektrums spricht noch die Tatsache, daß sich dieselben Temperaturbereiche auch bei zahlreichen anderen Untersuchungen über die Eiskeimbildung als bevorzugt erwiesen haben, wo ein genau gleicher Gehalt an doch verhältnismäßig spezifischen Gefrierkernen zweifelhaft erscheint. Dabei muß natürlich die Untersuchungsmethode alle Gefrierkerne genügend ungestört zur Beobachtung bringen¹². Nach Wall¹³ u. a. ändert sich gerade bei diesen drei Temperaturen auch die Form der Eiskristalle. Von -2 bis -7°C gibt es Eisnadeln, von

-8 bis -10 bzw. bis -18°C findet Übergang zu Plattenformen und Sternen oder Sternskeletten statt — Formen, die bei der elektrischen Eisbildung schon im Bereich von 0 bis -5°C ausschließlich beobachtet werden — und unterhalb von -18°C kommen prismatische Formen vor. Diese Änderungen des Kristallhabitus können mit Tamman¹ wieder als Hinweis auf Strukturänderungen im Wasser aufgefaßt werden. Die Kerne selbst haben, wie Nakaya¹⁴ u. a. gezeigt haben, keinen Einfluß auf die Kristallform.

¹² W. Rau, erscheint demnächst.

¹³ E. Wall, Wiss. Arb. dtsh. meteorolog. Dienst ZFO, 1, 151 [1947].

¹⁴ U. Nakaya, J. Fac. Sci., Ser. II, Vol. II, No. 1, Hokkaido Imp. Univ., Japan 1938.

Zur Detonationsphysik fester und flüssiger Sprengstoffe

VON EUGEN SÄNGER *

(Z. Naturforsch. 8a, 204—206 [1953]; eingegangen am 21. Juli 1952)

Der Wärmeübergang von der Flamme an ihre eigenen Nahrungsstoffe erfolgt bei mäßigen Reaktionstemperaturen überwiegend durch Wärmeleitung, bei hohen Flammentemperaturen wird dafür Lumineszenzstrahlung angenommen. Deren Intensitäten erlauben die Vorstellung, daß selbst feste und flüssige Sprengstoffe vor der Detonationswelle verdampfen, so daß sich die Theorie der Detonation vorgemischter Gase auch auf solche Sprengstoffe übertragen ließe.

Mit dieser Theorie kann man die Detonation als Phänomen der thermischen Verstopfung verstehen, wobei die Detonationsmachzahl durch die Höhe der chemischen Aufheizung bestimmt wird.

Die Detonationsphysik vorgemischter, brennbarer Gase ist durch die Arbeiten von Hugoniot, Chapman, Jouguet, Becker usw. weitgehend aufgeklärt.

Eine entsprechende Theorie der Detonation fester oder flüssiger Sprengstoffe existiert noch kaum, vor allem deswegen, weil Verdichtungsstöße in diesen Medien nicht die zur Zündung der chemischen Reaktionen erforderlichen Temperatursteigerungen hervorrufen.

Nach einigen neueren Forschungsergebnissen könnte man sich für berechtigt halten, anzunehmen, daß die Detonationswellen sich überhaupt nicht in festen oder flüssigen Medien ausbilden, sondern daß diese Medien zunächst und vor Ankunft des Verdichtungsstoßes geschmolzen und verdampft werden, so daß der eigentliche Verdichtungsstoß, ebenso

wie die nachfolgende chemische Reaktion, schon in gasförmigem Sprengstoff stattfinden. In diesem Fall ließe sich die ausgebildete Theorie der Detonation vorgemischter Gase also auch auf die Detonation fester oder flüssiger Sprengstoffe übertragen.

Man kommt zu dieser Auffassung auf Grund einiger neuerer Anschauungen über den Wärmeübergang von Feuergasen an deren eigene Nahrungsstoffe während des Verbrennungsvorganges.

In der klassischen Verbrennungstheorie nimmt man bekanntlich an, daß dieser Wärmeübergang im wesentlichen durch Wärmeleitung, Diffusion und Transport aktivierter Radikale stattfindet. Damit lassen sich die beobachteten Verbrennungsgeschwindigkeiten jedoch nur bei mäßigen Feuertemperaturen verstehen.

Bei hohen Feuertemperaturen neigt man neuerdings zur Annahme, daß der Wärmeübergang von der Flamme an den Brennstoff überwiegend durch

* Paris, Courcelle-sur-Yvette (S. & O.).