

Alle diese Erscheinungen führen dazu, daß der Zusammenhang zwischen dem Druck am Probenort<sup>7</sup> und der Pressenkraft nicht reproduzierbar ist. Das wird illustriert durch die Abb. 3, in der für verschiedene Experimente aufgetragen ist, bei welcher Pressenkraft eine Phasenumwandlung bekannten Druckes beobachtet wurde.

### b) Prinzip der Druckeichung

Die fehlende Reproduzierbarkeit im Kraft-Druck-Zusammenhang zeigt eindringlich die Notwendigkeit eines inneren Manometers auf. Aus den in der Einleitung angeführten Gründen bietet sich als druckabhängige Meßgröße speziell für Tieftemperaturexperimente die Sprungtemperatur  $T_c$  von Blei an. Ihre Druckabhängigkeit soll auf folgende Weise bestimmt werden:

Nach der in Teil Id) beschriebenen Doppelprobentechnik wird neben die Bleiprobe eine Probe einer Eichsubstanz gelegt, die bei einem bekannten Druck bei Zimmertemperatur eine Phasentransformation erleidet. Damit diese Umwandlung in elektrischen Messungen gut zu beobachten ist, muß sie sich in einer sprunghaften Änderung des elektrischen Widerstandes äußern.

An die Zelle wird nun die Kraft in Schritten von 300 kp angelegt, worauf jeweils kurze Wartezeiten von ein bis zwei Minuten folgen, damit sich in der Zelle ein Gleichgewichtszustand einstellen kann. Bei Annäherung an eine Phasenumwandlung in der Eichsubstanz wird diese Rate stufenweise bis auf etwa 30 kp pro Schritt herabgesetzt. Sobald das erste Einsetzen der Transformation zu bemerken ist, wird die Belastung nicht mehr verändert. Danach kann sofort eingekühlt und die Sprungtemperatur von Blei gemessen werden. Man erhält auf diese Weise eine Zuordnung von  $T_c$  zu den entsprechenden Umwandlungsdrücken der Eichsubstanzen bei Raumtemperatur.

Eine Zusammenstellung der aus der Literatur bekannten Eichsubstanzen und ihrer Umwandlungsdrücke ist in Tab. 1 gegeben. Namentlich bei den höheren Umwandlungsdrücken herrschen noch relativ große Differenzen zwischen den Angaben der verschiedenen Autoren. Diese Drücke müssen auch heute noch als nicht endgültig festgelegt betrachtet werden.

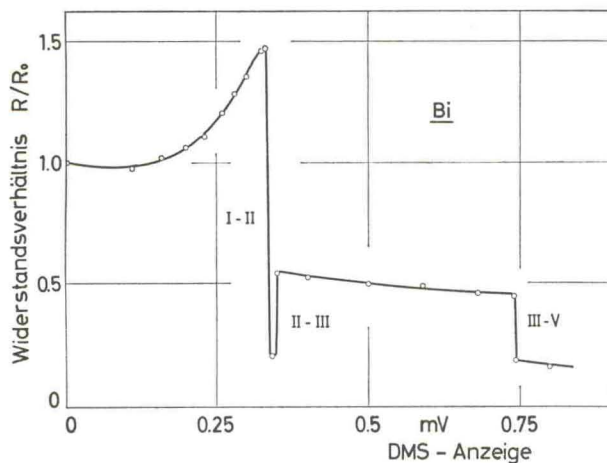


Abb. 4. Widerstandsverlauf von Wismut über der Pressenkraft

<sup>7</sup> Darunter ist der über die Länge zwischen den Potentialsonden gemittelte Druck zu verstehen.

Das bedeutet, daß eine Absolutbestimmung des Druckes nach obigem Verfahren nur vorläufigen Charakter besitzt. Da aber die gemessenen Sprungtemperaturen direkt den Phasenumwandlungen zugeordnet sind, wird bei einer Neubestimmung der Umwandlungsdrücke auch die Eichkurve  $T_c(p)$  korrigiert.

Unter den Eichsubstanzen ist Wismut besonders gut geeignet, weil es im verfügbaren Druckbereich allein drei Umwandlungen erleidet, die im Widerstandsverlauf deutlich markiert sind (Abb. 4). Auch Tl zeigt eine gut auflösbare Widerstandsänderung. Bei Zinn dagegen beträgt die Widerstandszunahme nur etwa 5% und ist daher schwer zu bemerken. Das kann dazu führen, daß beim Anlegen der Kraft der Umwandlungsdruck überschritten wird<sup>8</sup>.

Tabelle 1. Umwandlungsdrücke von Eichsubstanzen

Eichsubstanz	Phasenumwandlungen	Umwandlungsdruck bei Raumtemperatur (in kbar)	Widerstandsänderung
Wismut	I—II	25,3 .. 25,5 [15]	Abfall 1 : 0,15
		25,4 ± 0,09 [16]	
		26,2 ± 0,8 [17] <sup>a</sup>	
	II—III	26,9 ± 0,19 [16]	Anstieg 1 : 2,3
		29,1 ± 0,8 [17]	
	III—V	90 [13]	Abfall 1 : 0,5
81—82 [18]			
78—82 [19]			
75,7 ± 1,3 [17]			
Thallium	II—III	36,7 ± 0,1 [16]	Abfall 1 : 0,7
		35,4 ± 2,1 [17]	
Zinn	I—II	113—115 [21]	Anstieg 1 : 1,05
		107 [22]	
		92 ± 3 [17, 23]	

<sup>a</sup> Dieser Arbeit sind jeweils die beim Andrücken bestimmten Werte der Umwandlungsdrücke entnommen.

### c) Meßergebnisse an Blei

Die nach dem oben besprochenen Verfahren gewonnene Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur von Blei ist in Abb. 5 und Tab. 2 angegeben.

Tabelle 2. Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur von Blei

Phasenumwandlung	Hier gewählter Wert des Umwandlungsdruckes (kbar)	Sprungtemperatur <sup>a</sup> von Blei (°K)
	0	7,20 ± 0,02
Bi I—II	25,4 [16]	6,21 ± 0,02
Bi II—III	26,9 [16]	6,15 ± 0,04
Tl II—III	36,7 [16]	5,79 ± 0,06
Bi III—V	78 [19]	4,70 ± 0,04
Sn I—II	107 [22]	4,16 ± 0,06

<sup>a</sup> Als Sprungtemperatur sei die Mitte der Sprungkurve definiert ( $R/R_m = 0,5$ ). Das entspricht etwa einer Mittelung über die verschieden stark komprimierten Teile der Probe.

Neben der Sprungtemperatur sind in Tab. 2, Sp. 3 auch noch die Breiten der Sprungkurven angegeben.

<sup>8</sup> Eine wertvolle Ergänzung der durch oben besprochene Umwandlungen definierten Druckskala stellen die beiden Phasenübergänge in Barium bei 55 und 140 kbar dar [13, 17, 20]. Leider ist es uns nicht gelungen, eine erfolgreiche Messung an Barium zu machen, da bei der Kleinheit der Proben jeder Kontakt mit Luft oder Wasser zur sekundenschnellen völligen Zerstörung des Bariumstreifens führt.

Zu jedem Druckfixpunkt wurden mindestens drei unabhängige Messungen gemacht (Ausnahme Bi I–II; vgl. Teil IIe). Bei der Angabe der Sprungtemperaturen wurde dem Experiment das meiste Gewicht verliehen, bei dem der Druck allem Anschein nach dem Umwandlungsdruck am nächsten kam; in den meisten Fällen war das jeweils die höchste an einem Eichpunkt gemessene Sprungtemperatur. Die zugehörigen Übergangskurven zeigt Abb. 6. Um eine Auftragung

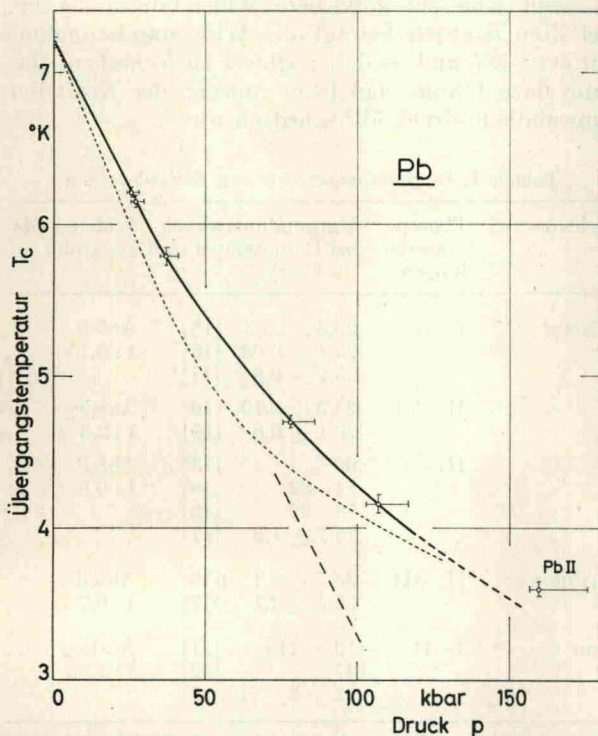


Abb. 5. Druckabhängigkeit der Sprungtemperatur von Blei. Die dünn gestrichelte Kurve zeigt zum Vergleich die vorläufige  $T_c(p)$ -Eichung von WIRTIG [11]

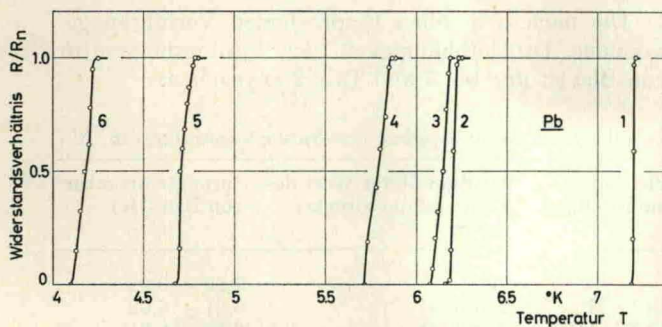


Abb. 6. Die zu den Meßpunkten in Abb. 5 gehörenden Sprungkurven von Blei (vgl. Tab. 2): Kurve 2  $p = 25,4$  kbar, 3  $p = 27$  kbar, 4  $p = 37$  kbar, 5  $p = 78$  kbar, 6  $p = 107$  kbar, 1 nach Entlasten auf  $p = 0$

der Sprungtemperatur über dem Druck vornehmen zu können, mußte hier eine Auswahl zwischen den in Tab. 1, Spalte 3 aufgeführten Druckwerten getroffen werden (s. Tab. 2, Sp. 2). Bis 37 kbar werden die Werte von KENNEDY und LAMORI angegeben, die eigens zur Verwendung als Eichpunkte ermittelt wurden und daher auch in vielen Hochdruckarbeiten als Druckskala dienen. Schwieriger ist es, zwischen den einzelnen Werten der beiden hohen Umwandlungs-

drücke zu entscheiden. Es ist wahrscheinlich, daß die Drücke der älteren Angaben zu groß sind. Demnach müßten die niedrigsten Werte in Tab. 1 dem wahren Umwandlungsdruck am nächsten kommen. Auf der anderen Seite scheint aber das Verfahren von JEFFERY et al. [17], Drücke anhand von theoretisch berechneten Kompressibilitäten von NaCl zu bestimmen, noch nicht genügend gesichert (vgl. LARSON et al. [24], sowie HAYGARTH et al. [20]), so daß hier den oben angegebenen mittleren Druckwerten der Vorzug gegeben wurde.

Blei erleidet selbst eine Phasenumwandlung bei ungefähr 160 kbar [13]. Dort wurde wiederholt eine Sprungtemperatur von  $3,6^\circ$  K gemessen, die der Hochdruckphase zuzuordnen ist (letzter Punkt in Abb. 5). Extrapoliert man den im Druckbereich bis 100 kbar gewonnenen  $T_c$ - $p$ -Zusammenhang bis 160 kbar, so erkennt man, daß sich die Übergangstemperatur von Blei an der Phasenumwandlung nicht stark ändert. Wie groß der geringfügige Anstieg der Übergangstemperatur genau ist, wurde nicht untersucht. Deshalb wird dieser Punkt noch nicht als Eichpunkt verwendet.

Von besonderem Interesse ist die Anfangssteigung der  $T_c(p)$ -Kurve. Man kann sie aus der Auftragung in Abb. 5 entnehmen zu (dickgestrichelte Gerade)

$$(dT_c/dp)_{p=0} = -3,9 \cdot 10^{-5} \text{ grad/bar.}$$

Dieser Wert stimmt gut überein mit denen von GARFINKEL und MAPOTHER ( $-3,84 \cdot 10^{-5}$  grad/atm) [8] sowie SMITH und CHU ( $-3,86 \cdot 10^{-5}$  grad/bar) [9]; dagegen variieren die Angaben der anderen Autoren [6, 7, 10, 11] zwischen  $-4,5$  bis  $-5 \cdot 10^{-5}$  grad/bar. Wie in der Fehlerdiskussion ausgeführt wird, ist bei unserem Eichverfahren zu erwarten, daß die bei den beobachteten  $T_c$ -Werten angegebenen Drücke eher zu niedrig als zu hoch sind. Das bedeutet aber, daß alle bisher gefundenen Werte von  $|(dT_c/dp)_{p=0}|$  über  $4 \cdot 10^{-5}$  grad/bar zu groß sein dürften. Um die Anfangssteigung eventuell noch etwas genauer zu bestimmen, wurde der Versuch unternommen, bei Drücken kleiner als 15 kbar den  $T_c$ - $p$ -Zusammenhang von Blei zu vergleichen mit dem von Zinn, der in der Arbeit von JENNINGS und SWENSON [25] vorliegt. Doch wie schon berichtet, sind bei solch kleinen Drücken genaue Messungen in unserer Druckzelle nicht möglich. Deshalb kam für diese Experimente eine Zelle der gleichen Dicke, aber mit dem größeren Durchmesser von 4,5 mm zur Verwendung. Bei diesen Abmessungen ist die Drucküberhöhung in der Mitte der Zelle geringer, der Druck also homogener; außerdem zeigte sich, daß sich die große Zelle schon bei kleineren Drücken stabilisierte als die kleine. Dennoch waren die Resultate nicht zufriedenstellend. Eine Kontrollmessung an einer Pb-Pb-Doppelprobe<sup>9</sup> ergab, daß Dichteinhomogenitäten in der großen Zelle schlechter ausgeglichen werden. Die Sprungkurven, die gefunden wurden, waren vergleichsweise breit und auffallend strukturiert. Immerhin ließ sich den durchgeführten Sn-Pb-Vergleichsmessungen die qualitative Aussage entnehmen, daß für Blei

$$|(dT_c/dp)_{p=0}| \leq 4 \cdot 10^{-5} \text{ grad/bar.}$$

Eine genauere Bestimmung ist mit unserer Methode in diesem Druckbereich nicht möglich.

<sup>9</sup> Dieses Verfahren wird in Teil II d1 näher beschrieben.