Sitzungsberichte

der

mathematisch-physikalischen Klasse

der

K. B. Akademie der Wissenschaften

zu München

1912. Heft II
Mai- bis Julisitzung

München 1912
Verlag der Königlich Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)

Bestimmungen des thermischen linearen Ausdehnungskoeffizienten von Cuprit und Diamant.

Von **W. C. Röntgen.**

Vorgetragen in der Sitzung vom 6. Juli 1912.

Bei seinen bekannten, auf eine große Anzahl von Kristallen ausgedehnten Untersuchungen über die thermischen Ausdehnungskoeffizienten erhielt Fizeau u. a. das Resultat, daß diese Koeffizienten für Cuprit und Diamant innerhalb der gewählten Beobachtungstemperaturgrenzen von ca. 70° bis ca. 20° verhältnismäßig klein sind und in diesem Gebiet eine ziemlich rasche Abnahme mit abnehmender Temperatur aufweisen. Fizeau stellte das Resultat seiner Beobachtungen durch die empirischen Formeln

$$\frac{1}{l_0}\frac{dl}{dt} = \alpha = 60 \cdot 10^{-8} + 1.44 \cdot 10^{-8} t \qquad \text{für Diamant}$$

und

$$\alpha = 9 \cdot 10^{-8} + 2.10 \cdot 10^{-8} t \qquad \text{für Cuprit}$$

dar.

Aus diesen Ergebnissen zog er den Schluß, daß der Diamant bei $t = -41°7$ und der Cuprit bei $t = -4°3$ ein Dichtemaximum besitzen müsse. Dieses für Kristalle des regulären Systems merkwürdige Resultat war mir schon vor sehr langer Zeit aufgefallen, und ich hatte mir vorgenommen eine sich darbietende Gelegenheit zu benützen, um dasselbe einer direkten Prüfung zu unterwerfen. Die zu Fizeaus Zeiten noch bestehende Schwierigkeit, längere Zeit konstant bleibende tiefe Temperaturen herzustellen, ist heutzutage durch die Leichtigkeit der

Beschaffung von flüssigem Kohlendioxyd und von flüssiger Luft nicht mehr vorhanden.

Im Frühjahr 1910 fand ich in Fräulein A. Dembowska eine sehr geeignete Persönlichkeit, um die Untersuchung unter meiner Leitung in Angriff zu nehmen. Nicht geringe Schwierigkeiten stellten sich der Ausführung entgegen. Zunächst was die Beschaffung des Untersuchungsmaterials anbetrifft; erst nach manchen fruchtlosen Versuchen mit Kristallen verschiedener Herkunft gelang es durch das freundliche Entgegenkommen von Herrn Professor A. Nies in Mainz geeignete Cupritkristalle und durch die besondere Bereitwilligkeit der Firma Ginsberg in Hanau brauchbare Diamanten zu erhalten. Den genannten Herren spreche ich meinen verbindlichsten Dank aus. Dann zeigte es sich, daß es trotz der vorzüglichen Einrichtung des Fizeau-Abbéschen Dilatometers nicht leicht war, so geringe Beträge der Ausdehnung, wie sie die beiden genannten Körper in tieferen Temperaturen aufweisen, mit der erwünschten Sicherheit zu messen. Es mußten besondere Vorrichtungen, die an einem anderen Ort beschrieben werden sollen, ausgeführt werden. Infolge dieser Umstände verging eine ungewöhnlich lange Zeit, und es mußte ein großes Beobachtungsmaterial angesammelt und auch zum Teil wieder verworfen werden, bis die Arbeit als einigermaßen abgeschlossen betrachtet werden konnte. Ich gestatte mir im folgenden über die Ergebnisse der Arbeit kurz zu berichten.

Was zunächst das Verhalten des Cuprits anbetrifft, so ist zu erwähnen, daß, gegen meine Erwartung, die Vorhersage Fizeaus, dieser Kristall besitze bei nicht all zu tiefen Temperaturen ein Dichtemaximum, in der Tat sich als zutreffend erwies. Es gelang zwar noch nicht die Lage dieses Maximums genau festzustellen, da dasselbe ein sehr flaches ist; es konnte aber mit Sicherheit die sehr bemerkenswerte Tatsache konstatiert werden, daß der Cuprit sich bei Abkühlung von etwa 0° bis auf die Temperatur der flüssigen Luft zuerst nur wenig, dann aber sehr beträchtlich ausdehnt und zwar

niemals sprungweise, sondern durchwegs kontinuierlich. Ein auf eine Abkühlung folgende Erwärmung führt ihn wieder in seinen früheren Zustand zurück.

Der Diamant dagegen verhält sich nicht so, wie Fizeau meinte. Ich teile zunächst in folgender Tabelle die an 3.758 mm dicken, geschliffenen Diamanten gefundenen Beobachtungsresultate mit.

Tabelle 1.

Temperaturintervall	Längenänderung in μ		
	beobachtet	berechnet	Differenzen
84°8 (abs.) bis 194°1 (abs.)	0.075	0.073	+ 0.002
desgl. bis 273°2 (abs.)	0.247	0.248	— 0.001
desgl. bis 296°2 (abs).	0.331	0.329	+ 0.002
desgl. bis 328°0 (abs.)	0.471	0.471	0.000
desgl. bis 351°1 (abs.)	0.597	0.598	— 0.001

Ausdrücklich wurde konstatiert, daß eine Ausdehnung des Diamanten in dem benutzten Temperaturintervall bei Abkühlung nicht eintrat. Wir berechneten deshalb aus der Tabelle 1 die mittleren Ausdehnungskoeffizienten für die verschiedenen Temperaturintervalle; sie sind in der Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

Temperaturintervall	Mittlerer linearer Ausdehnungskoeffizient	Bei der Temperatur
84°8 (abs.) bis 194°1 (abs.)	0.18×10^{-6}	139°5 (abs.)
194°1 (abs.) bis 273°2 (abs.)	0.58 „	233°7 (abs.)
273°2 (abs.) bis 296°2 (abs.)	0.97 „	284°7 (abs.)
296°2 (abs.) bis 328°0 (abs.)	1.17 „	312°1 (abs.)
328°0 (abs.) bis 351°1 (abs.)	1.45 „	339°6 (abs.)

Es ergeben sich somit aus unseren Versuchen mit Diamant unmittelbar folgende Resultate: 1. Das von Fizeau vermutete Maximum der Dichte zwischen den Temperaturen $t = 78^0$ und $t = -188^0$ existiert nicht. 2. Der mittlere Ausdehnungskoeffizient des Diamants wird in dem soeben angegebenen Temperaturintervall mit abnehmender Temperatur beträchtlich kleiner und erreicht eine ungewöhnliche kleine Größe.

Wir haben nun auch versucht aus den erhaltenen Daten Werte für den wahren Ausdehnungskoeffizienten $\alpha = \frac{1}{l_0}\frac{dl}{dt}$ zu erhalten. Das kann in diesem Fall nur dadurch geschehen, daß man eine passende Interpolationsformel wählt, die die Beobachtungen möglichst gut darstellt und dann aus ihr die Werte von α berechnet. Diesem Verfahren haftet selbstverständlich eine gewisse Unsicherheit an, die um so größer ist, je größer das Temperaturintervall ist, in dem keine Beobachtungen vorliegen, somit hier zwischen den Temperaturen $t = -79^0$ und $t = -188^0$.

Da sich nun ergab, daß die Thiesensche Formel

$$l_T - l_{T_0} = \gamma\, l_0 (T^{1+\varepsilon} - T_0^{1+\varepsilon})$$

(T bezeichnet die absolute Temperatur) mit den von uns berechneten Konstanten $\varepsilon = 2.47$ und $\gamma = 2.35 \times 10^{-13}$ unsere Beobachtungen mit aller wünschenswerten Genauigkeit wiedergibt (vgl. Tabelle 1, Kolumne 2 und 3), so berechneten wir mit ihrer Hilfe die folgende Tabelle:

Tabelle 3.

Absol. Temperatur	Celsius-Temperatur	Wahrer linearer Ausdehnungskoeffizient
353^0	$+ 80^0$	1.60×10^{-6}
333^0	$+ 60^0$	1.39 „
323^0	$+ 50^0$	1.29 „
313^0	$+ 40^0$	1.19 „
303^0	$+ 30^0$	1.10 „
293^0	$+ 20^0$	1.01 „
273^0	$\pm 0^0$	0.85 „
253^0	$- 20^0$	0.70 „
233^0	$- 40^0$	0.57 „
213^0	$- 60^0$	0.46 „
173^0	$- 100^0$	0.27 „
133^0	$- 140^0$	0.14 „
93^0	$- 180^0$	0.06 „
83^0	$- 190^0$	0.04_5 „

Schenkt man der Thiesenschen Interpolationsformel das nötige Zutrauen, so wird man aus der obenstehenden Tabelle

noch besser als aus der Tabelle 2 auf eine besonders rasche Abnahme des ohnehin schon kleinen Ausdehnungskoeffizienten von Diamant in dem Temperaturintervall von $t = +80^0$ bis $t = -190^0$ schließen, und man wird der Ansicht Ausdruck geben können, daß das Verhalten des Diamants, im Vergleich zu dem der anderen Körper, bis jetzt am meisten geeignet ist, um die Wahrscheinlichkeit der von Herrn Planck aus dem Nernstschen Wärmetheorem gezogenen Folgerung, nach der der Ausdehnungskoeffizient jedes chemisch homogenen festen und flüssigen Körpers sich bei abnehmender Temperatur unbegrenzt dem Werte Null nähern muß, wenigstens für einen einzelnen Fall darzutun.

Von der Benützung noch tieferer Temperaturgebiete durch Anwendung von flüssigem Wasserstoff haben wir abgesehen. Denn die dort zu erwartenden Werte der Ausdehnung sind so klein, daß sie einer einigermaßen genauen Bestimmung nicht zugänglich sein dürften. Auch würde durch solche Versuche die Unsicherheit in der Frage, ob der Ausdehnungskoeffizient des Diamants beim absoluten Nullpunkt der Temperatur den Wert Null hat, nicht definitiv behoben, sondern höchstens auf ein noch tieferes Temperaturgebiet hinausgeschoben werden können.

Es ist nun noch von Interesse, die gewonnenen Resultate zu verwenden, um eine Beziehung zu prüfen, die vor einigen Jahren von Herrn Grüneisen ausgesprochen wurde, daß nämlich bei tieferen Temperaturen das Verhältnis von spezifischer Wärme und Ausdehnungskoeffizient fester Körper, bei gleichen Temperaturen gemessen, von der Temperatur unabhängig sein soll, das heißt, daß beide Größen durch dieselbe Temperaturfunktion dargestellt werden können. Es ist diese Prüfung um so mehr von Interesse, als bekanntermaßen durch Herrn Einstein mit Hilfe der Planckschen Quantentheorie die Grundlage für eine Theorie der spezifischen Wärme fester Körper gelegt worden ist.

Um am bequemsten zu einem Vergleiche des Temperaturverlaufes beider Größen zu gelangen, wurde folgendermaßen

verfahren. In der zweiten Kolumne der folgenden Tabelle 4 sind die von Herrn Nernst in seiner Abhandlung: Untersuchungen über die spezifische Wärme bei tiefen Temperaturen (Berl. Akad. der Wiss., 1911, p. 494) angeführten Werte der Atomwärmen des Diamants, wie sie im Temperaturintervall von $t = -70°7$ bis $t = 1058°9$ von H. F. Weber und bei tieferen Temperaturen von $t = -53°$ bis $t = -241°$ von Herrn Nernst beobachtet wurden, angegeben. Daneben in der dritten Kolumne stehen Werte des Produktes eines für den gewünschten Vergleich passend gewählten konstanten Faktors m und von dem Ausdehnungskoeffizienten α, wie er sich aus der Thiesenschen Formel mit $\varepsilon = 2.47$ für das von uns gewählte Temperaturgebiet berechnet.

Tabelle 4.

Absol. Temperatur	Atomwärme A. W.	$m \times$ Ausdehnungskoeffizient $m \times \alpha$
1169°	5.45	—
413°	2.66	—
358°	2.12	2.44
331°	1.84	2.01
306°	1.58	1.65
284°	1.35	1.37
262°	1.14	1.13
232°	0.86	0.83
221°	0.74	0.74
209°	0.66	0.65
205°	0.62	0.62
92°	0.03	0.08_5
88°	0.03	0.07_6
42°	0.00	—
30°	0.00	—

Aus dieser Tabelle wird man erkennen können, daß allerdings in dem Intervall von etwa $t = 0°$ bis $t = -68°$ die Grüneisensche Beziehung mit ziemlicher Genauigkeit zutrifft; auch wird man wohl zugeben wollen, daß sich dieses Gebiet der Übereinstimmung vielleicht als noch etwas weiter nach tieferen Temperaturen hin ausgedehnt ergeben würde, wenn dort Beobachtungen über spezifische Wärme vorlägen.

Oberhalb und unterhalb dieses Intervalles aber sind die Werte von $m \cdot \alpha$ stets größer als die entsprechenden der Atomwärme. Vorläufig müssen wir also die Anwendbarkeit der Grüneisenschen Beziehung noch auf ein relativ nicht großes Temperaturintervall beschränken. — Zu den Werten von A. W. und von $m \cdot \alpha$ bei den Temperaturen 92° (abs.) und 88° (abs.) ist aber zu bemerken, daß sowohl der erstere unsicher ist (nach Herrn Nernst's Angaben möglicherweise um einige Hundertel) als auch der zweite, weil dieser am Ende der durch die Thiesensche Formel dargestellten Gebiete liegt und zwar an dem Ende, wo das große Temperaturintervall von 85° (abs.) auf 194° (abs.) vorkommt, und weil auch unsere Beobachtungen bei den tieferen Temperaturen mit dem relativ größten Fehler behaftet sein können. Es erscheint deshalb nicht ganz unmöglich, daß spätere genauere Messungen auf beiden Gebieten ergeben werden, daß der Grüneisenschen Regel ein wesentlich größeres Gebiet der Anwendung zukommt, als hier gefunden wurde.

Zum Schluß sei noch erwähnt, daß versucht wurde unsere Beobachtungen durch die Einsteinsche Formel für die spezifische Wärme resp. durch die Einstein-Lindemannsche Formel darzustellen. Dabei ergab sich, daß die erstere (mit $\beta\nu = 1330$) gar nicht paßte und die zweite (mit $\beta\nu = 1940$) wohl wesentlich besser als die erstere, aber doch gar nicht in gleich befriedigender Weise wie die Thiesensche Formel. Es darf wohl der Vermutung Ausdruck gegeben werden, daß keine der drei genannten Gleichungen imstande ist, auf einem größeren Bereich den Temperaturverlauf des Ausdehnungskoeffizienten des Diamanten ohne systematische Abweichungen darzustellen.

München, Physikalisches Institut der Universität.