**10. Über die thermische Ausdehnung
und die spezifische Wärme der Metalle;
von E. Grüneisen.**

(Mitteilung aus der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt.)

Im folgenden möchte ich auf eine empirische Beziehung aufmerksam machen, die für experimentelle und molekular-theoretische Untersuchungen interessant ist.

Der Quotient aus dem Ausdehnungskoeffizienten und der spezifischen Wärme eines Metalles ist von der Temperatur nahezu unabhängig.

Wenn auch diese Beziehung sich erst bei einer beschränkten Zahl von Metallen hat nachprüfen lassen, so sind hierunter doch gerade solche, deren Ausdehnungskoeffizienten sich in sehr verschiedenem Grade mit der Temperatur ändern. Deshalb halte ich eine allgemeinere Gültigkeit des Satzes für wahrscheinlich, obgleich ich eine theoretische Begründung nicht zu geben vermag.

Aus obigem Satze folgt z. B., daß die Wärmeausdehnung nur dann durch eine quadratische Temperaturformel darstellbar ist, wenn die spezifische Wärme sich linear mit der Temperatur ändert. Einen ähnlichen Satz hat bereits Hr. Slotte¹⁾ ausgesprochen, der den Zusammenhang zwischen der thermischen Ausdehnung und der spezifischen Wärme fester Körper bemerkte, ihm aber, wohl aus Mangel an geeignetem Beobachtungsmaterial, nicht seine einfache Form gab.

In der Tabelle sind für die Metalle Aluminium, Eisen, Nickel, Kupfer, Palladium, Silber, Iridium, Platin die wahren linearen Ausdehnungskoeffizienten ($\alpha = (1/l_0)(dl/dt)$, wo l_0 eine lineare Dimension bei der Temperatur 0°C. bedeutet) und die wahren spezifischen Wärmen c_p (in g-cal) in einem möglichst weiten Temperaturintervall miteinander verglichen.²⁾ Die Bildung des

1) K. F. Slotte, S.-A. aus Öfversigt af Finska Vet.-Soc. Förhandlingar 44. 1902.

2) Bei der Aufstellung der Zahlen sind vorzugsweise die Versuche der nachbenannten Beobachter herangezogen. Im übrigen vgl. Landolt-

Quotienten α/c_p zeigt, daß die oben ausgesprochene Beziehung recht gut erfüllt ist, besonders wenn man bedenkt, daß die zugrunde liegenden Messungen an verschiedenen Metallproben gemacht und deshalb nicht ohne weiteres vergleichbar sind.

Aluminium.

$t =$	-173°	-100°	0°	100°	300°	438°
$\alpha \times 10^6 =$	13,6	18,2	23,0	24,9	29	29,8
$c_p =$	(0,127)	0,167	0,210	0,223	0,243	0,265
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	(107)	109	110	112	119	112

(Schmiede-)Eisen.

$t =$	-87°	0°	100°	300°	500°	700°	$\begin{smallmatrix} 880^\circ \\ -950^\circ \end{smallmatrix}$
$\alpha \times 10^6 =$	9,0	11,7	12,7	14,8	17,0	16	24,5
$c_p =$	0,086	0,107	0,116	0,142	0,19	0,32	0,218
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	105	109	109	104	89	50	112

Börnsteins Tabellen, 3. Aufl. 1905 und Winkelmanns Handbuch, 2. Aufl. 3. 1906. — Für die Ausdehnung in tiefer Temperatur: H. D. Ayres, *Phys. Rev.* 20. p. 38. 1905; F. Henning, *Ann. d. Phys.* 22. p. 631. 1907; K. Scheel, *Verh. d. Deutsch. Physik. Ges.* 9. p. 3. 1907; K. Scheel u. W. Heuse, ebenda p. 449; J. S. Shearer, *Phys. Rev.* 20. p. 52. 1905. — Für die Ausdehnung in höherer Temperatur: J. R. Benoit, *Travaux et Mém. du Bur. intern.* 6. p. 1. 1888; G. Charpy u. L. Grenet, *Compt. rend.* 134. p. 540. 1902; W. Dittenberger, *Zeitschr. d. Ver. D. Ing.* 46. p. 1532. 1902; L. Holborn u. A. Day, *Ann. d. Phys.* 4. p. 104. 1901; L. Holborn u. S. Valentiner, *Ann. d. Phys.* 22. p. 16. 1907. — Für die spezifischen Wärmen in tiefer Temperatur: U. Behn, *Ann. d. Phys.* 1. p. 257. 1900 u. *Wied. Ann.* 66. p. 237. 1898; W. A. Tilden, *Proc. Roy. Soc.* 71. p. 220. 1902; *Phil. Trans.* 201. p. 38. 1903. — Für die spezifischen Wärmen in höherer Temperatur: W. Bontschew, *Inaug.-Diss. Zürich* 1900; *Beibl.* 25. p. 179. 1901; W. Jaeger u. H. Diesselhorst, *Wiss. Abh. d. Phys.-Techn. Reichsanstalt* 3. p. 393. 1900; W. N. Hartley, *Electrician* 39. p. 36. 1897; L. Lorenz, *Wied. Ann.* 13. p. 422. 1881; A. Naccari, *R. Acc. di Torino* 23. p. 107. 1887; Pionchon, *Compt. rend.* 102. p. 1122. 1886; J. W. Richards, *Chem. News* 65. p. 97. 1892; 68. p. 58; 69. p. 82. 1893; N. Stücker, *Wiener Ber.* 114. p. 657. 1905; W. A. Tilden, l. c.; J. Violle, *Compt. rend.* 85. p. 543. 1877; 87. p. 981. 1878; 89. p. 702. 1879.

Nickel.

$t =$	-87°	0°	100°	300°	500°
$\alpha \times 10^6 =$	10,1	12,5	14,0	16	16,8
$c_p =$	0,086	0,104	0,116	0,14	0,133
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	117	120	121	114	126

Kupfer.

$t =$	-87°	0°	100°	400°	600°
$\alpha \times 10^6 =$	14,1	16,1	16,9	19,3	20,9
$c_p =$	0,081	0,091	0,094	0,108	0,115
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	174	177	180	179	182

Palladium.

$t =$	-150°	-100°	0°	100°	875°
$\alpha \times 10^6 =$	9,2	10,1	11,5	12,2	15,5
$c_p =$	0,048	0,053	0,058	0,062	0,076
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	192	191	198	197	204

Silber.

$t =$	-167°	-87°	0°	100°	500°	800°
$\alpha \times 10^6 =$	15,0	17,1	18,3	19,2	23,1	26,0
$c_p =$	(0,047)	0,052	0,056	0,058	0,066	0,076
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	(319)	329	327	331	350	342

Iridium.

$t =$	0°	100°	1200°
$\alpha \times 10^6 =$	6,36	7,0	9,5
$c_p =$	0,081	0,033	0,046
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	205	212	207

Platin.

$t =$	-150°	-100°	0°	100°	875°
$\alpha \times 10^6 =$	7,4	7,9	8,9	9,2	11,2
$c_p =$	0,0275	0,0295	0,0318	0,0332	0,042
$\frac{\alpha}{c_p} \times 10^6 =$	269	268	280	277	267

Unabhängig von der Temperatur erscheint α/c_p nur beim Iridium und Platin, bei den anderen Metallen ist ein langsames Anwachsen des Quotienten mit steigender Temperatur zu bemerken, welches nur in denjenigen Temperaturintervallen unregelmäßig wird, in welchen molekulare Umwandlungen stattfinden. Das ist beim Eisen der Fall zwischen 500 und 800° , beim Nickel bei etwa 300° , und vielleicht auch beim Aluminium bei etwa $200-300^{\circ}$.¹⁾ Oberhalb dieser Temperaturen nimmt der Quotient α/c_p wieder seinen normalen Wert an. Daß molekulare Umwandlungen, die mit einer Wärmetönung verbunden sind, die Konstanz von α/c_p unterbrechen müssen, ist selbstverständlich und kann kaum als Ausnahme der Regel gelten. Auffallender erscheint es, daß die magnetische und unmagnetische Modifikation sowohl beim Eisen, wie beim Nickel fast das gleiche Verhältnis zwischen α und c_p zeigt.

Es ist bisher nicht möglich, die Prüfung der Beziehung weiter auszudehnen, denn obwohl die Veränderung der spezifischen Wärme mit der Temperatur noch für viele andere Metalle gemessen worden ist, fehlt es bei ihnen noch an Ausdehnungsmessungen, die genau genug wären, um die Veränderung des Ausdehnungskoeffizienten mit der Temperatur daraus zu entnehmen.

Der Parallelismus zwischen Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme legt die Vermutung nahe, daß die Veränderlichkeit beider auf die gleichen Ursachen zurückgeführt werden muß. Ob wir dabei die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_p oder die bei konstantem Volumen c_v ins

1) Vgl. W. Dittenberger, l. c.

Auge fassen, ist praktisch gleichgültig, da ihre Differenz, wenigstens bei tiefer Temperatur, klein ist im Verhältnis zur Veränderung der Einzelwerte mit der Temperatur.

Für die Veränderlichkeit der spezifischen Wärme c_v hat nun Hr. Richarz¹⁾ eine Ursache angegeben. Wenn infolge kleinen Atomgewichtes und kleinen Atomvolumens die Schwingungsamplitude des Atoms nicht mehr klein ist gegen den mittleren Abstand der Atome, so hängt, wie Richarz zeigt, das Verhältnis zwischen mittlerer kinetischer und mittlerer potentieller Energie des Atoms von der Größe der Amplitude, bzw. von der Temperatur ab. Wenn man also, wie üblich, die mittlere kinetische Energie der absoluten Temperatur proportional setzt, so kann das für die potentielle Energie, also auch für den gesamten Wärmehalt nicht mehr geschehen. Die spezifische Wärme ändert sich also mit der Temperatur. In der Tat lehrt die Erfahrung, daß diese Änderung am größten ist, wenn kleines Atomgewicht und -volumen zusammentreffen.

Wie nun aber die Veränderung des Verhältnisses zwischen mittlerer potentieller und kinetischer Energie des Atoms auf den Ausdehnungskoeffizienten einwirkt, ist eine Frage, die wohl nicht ohne sehr spezielle Annahmen zu lösen ist. Einen Ansatz hierzu hat Hr. Slotte in der oben erwähnten Abhandlung gemacht, indem er aus seinen kinetischen Vorstellungen über einatomige feste Körper eine Gleichung²⁾ entwickelte, die formell sogar mit der Beziehung $\alpha/c_p = \text{const.}$ Ähnlichkeit hat. Um beide in Einklang zu bringen, muß man aber Annahmen machen, die teils zur Erfahrung, teils zu den Voraussetzungen Slottes im Widerspruch stehen. Eine befriedigende Erklärung für die Beziehung zwischen Ausdehnungskoeffizient und spezifischer Wärme vermag seine Theorie also nicht zu geben.

Man wird die Beziehung zunächst als eine rein empirische ansehen müssen, die der weiteren experimentellen Bestätigung bedarf. Sie läßt z. B. erwarten, daß die Metalle Natrium,

1) F. Richarz, Wied. Ann. 48. p. 708. 1893; 67. p. 704. 1899. Sitzungsab. d. G. z. B. d. g. N. Marburg, 10. p. 194. 1906.

2) l. c. Gleichung (13).

Kalium, Zinn, Gold, Thallium, Blei wegen ihres großen Atomvolumens bzw. Atomgewichtes sehr wenig veränderliche Ausdehnungskoeffizienten besitzen. Endlich möchte ich noch bemerken, daß die Beziehung im flüssigen Aggregatzustande nicht zu gelten scheint. Für Quecksilber nimmt α mit wachsender Temperatur ein wenig zu, während c_p langsam abnimmt. Allerdings beträgt die ganze Änderung von α/c_p auf 100° nur etwa 3 Proz.

Charlottenburg, April 1908.

(Eingegangen 16. April 1908.)