

Thermometer basirt sind, aber zugleich bei andern Flüssigkeitswägern und Thermometern gebraucht werden können.

Amsterdam, C. G. van der Post 1860.

VI. Ueber die thermischen Verhältnisse der Krystalle: von F. Pfaff in Erlangen.

(Mitgetheilt vom Hrn. Verf. aus d. Sitzungsab. d. Münchn. Akad. 1860.)

I. Die Wärmeleitung der Krystalle.

Das Verhalten der Körper gegen die Wärme ist für die Molecularphysik gewiss von derselben Wichtigkeit wie ihr Verhalten gegen das Licht, ja wegen der grösseren Mannigfaltigkeit der Beziehungen der Wärme gegen die Stoffe von noch grösserem Belange als dieses. Nichts desto weniger ist dieses Gebiet der Physik verhältnissmässig nur wenig nach seinen verschiedenen Seiten systematisch durchforscht worden.

In noch viel höherem Grade gilt dieses für das Verhalten der krystallinischen Substanzen gegen die Wärme, über das nur wenige vereinzelte Thatsachen bisher bekannt waren, die kaum zu einem bestimmten Gesetze sich vereinigen, aber *bis jetzt* durchaus nicht erklären lassen.

Der Grund hievon mag wohl darin zu suchen seyn, dass eines Theils die prachtvollen Erscheinungen, wie sie in der Optik der Mineralien sich dem Auge darbieten, bei den thermischen Untersuchungen natürlich gänzlich fehlen, andern Theils die Wärmetheorie den hohen Grad der Ausbildung noch nicht erreicht hat, wie die Theorie des Lichtes, und dadurch schon für die Untersuchungen sich Schwierigkeiten ergeben, die mit den anderweitigen, bei den Versuchen auftretenden, die Wärmeversuche sehr mühevoll machen.

In den folgenden Blättern habe ich nun die Resultate niedergelegt, welche meine Untersuchungen über die *Wärmeleitung der Krystalle* ergaben. Daran hoffe ich eine Fortsetzung derselben, soweit mir eben Material dazu zu Gebote steht, in Bälde anknüpfen zu können, zugleich mit den Resultaten über die *specifische Wärme*, die ich nach einer wesentlich modificirten Methode bestimme.

In Beziehung auf die Wärmeleitung der Krystalle nach ihren verschiedenen Axen liegen bis jetzt nur die Untersuchungen von Senarmont vor. Aus denselben geht hervor, daß die Krystalle des regulären Systems die Wärme nach allen Seiten gleichmäfsig fortleiten, daß bei den übrigen Krystallen aber eine Verschiedenheit der Leitung in den krystallographisch verschiedenen Axen und Richtungen eintritt. Das Verfahren, dessen er sich bediente, erlaubte ihm aber nur, bei einigen Krystallen das relative Verhältnifs der Wärmeleitung nach den verschiedenen Axen zu bestimmen, aber nicht ein absolutes Maafs für dieselbe oder auch nur das Wärmeleitungsvermögen verschiedener Mineralien im Verhältnifs zu einander zu finden. Er untersuchte nämlich in der Art, daß er Krystallplatten nach verschiedenen Richtungen geschliffen, mit einer dünnen Wachsschicht überzog, durch ein Loch in der Mitte der Platte einen erhitzten dünnen Metallcylinder führte und nun die Form der nach und nach immer weiter sich ausdehnenden Schmelzungscurve bestimmte. Ueberall, wo in der Ebene der Platte verschiedene Axen liegen ist die Curve eine Ellipse; das Verhältnifs der langen zur kurzen Axe giebt das Verhältnifs der grössten und geringsten Leitungsfähigkeit.

Meine Untersuchungen bezweckten nun, genauer, als dieses nach dem eben angegebenen Verfahren möglich ist, die Verschiedenheit der Wärmeleitung nach verschiedenen Axen zu bestimmen und zugleich das Leitungsvermögen aller Krystalle im Verhältnifs zu dem der bereits bekannten anderen Körper in Zahlen ausdrückbar festzustellen.

Das Verfahren, dessen ich mich dazu bediene, soll hier zunächst kurz mitgetheilt werden.

Alle Krystalle, die ich untersuchte, wurden zu möglichst gleich großen Würfeln geschliffen, so daß die Axen senkrecht zu den Flächen standen, wie es im Folgenden noch näher bezeichnet werden soll. Die Leitung der Wärme durch diese Würfel wurde nun mittelst eines, Fig. 12, Taf. VIII, im Durchschnitte dargestellten Apparates bestimmt, indem als Maassstab für die Leitungsfähigkeit die Zeitdauer gewählt wurde, welche nöthig war, bis das gleiche Quantum Wasser von der nur durch die Würfel hindurch zugeführten Wärme um die gleiche Anzahl Grade erhöht wurde.

A ist ein Kästchen von Weisblech mit einer im Durchschnitte quadratischen Erhöhung bei *B*, die oben mit einer aufgelötheten Silberplatte geschlossen ist, und einer cylindrischen Röhre *C*, auf die ein längeres Gummirohr angepaßt werden kann. Der Kasten *A* ist mit einem zweiten von Holz ohne Boden umgehen, der nur die Silberplatte bei *B* und die Röhre *C* frei läßt. Auf diese Platte *B* wird der ganze obere Theil des Apparates mit dem Krystalle *D* aufgestellt. Dieser obere Theil des Apparates besteht aus folgenden Stücken: Ein dünnes, rechtwinklig vierseitiges Gefäß von Messingblech *a*, ebenfalls mit einer Silberplatte am Boden geschlossen, ist so eingelöthet in ein zweites *b*, daß zwischen beiden ein vollkommen abgeschlossener Luftraum sich befindet. *b* ist mit Papier überzogen und oben und unten bei *c* und *d* so mit Schnur umwunden, daß es dadurch in dem hölzernen, ebenfalls vierseitigen Kästchen *e* sich noch ziemlich leicht mit Reibung verschieben läßt. Das Kästchen *e* nimmt unten den Kork *E* auf, der so durchfeilt ist, daß die Krystalle *D* seine vierseitige Oeffnung genau ausfüllen, dabei ist er weniger hoch als diese, so daß diese Würfel oben und unten über ihn hervorstehen.

In das obere Gefäß *a* wird nun Wasser *F* eingefüllt und dann dasselbe durch den ein Thermometer unschlie-

fsenden Kork *G* gut geschlossen. Der Gebrauch der Vorrichtung ist nun sehr einfach. Zuerst wird der obere Theil des Apparates zurecht gemacht. Das Gefäßchen *a* mit der bestimmten Quantität Wassers gefüllt, bei meinem Apparat $11\frac{1}{2}$ Gr., der Kork *E* mit dem Krystalle *D* in dem Holzkästchen *e* an den Boden des oberen Gefäßes *a* leicht angedrückt und nun nach Einbringung des Thermometers ruhig stehen gelassen. Dann wird das Wasser in dem Blechkasten *A* durch eine kleine Weingeistlampe, die so eingeschlossen ist, daß ihre Wärme nur an einer Stelle an den Boden des Kastens dringen kann, zum Kochen gebracht und das Gummirohr bei *C* zum Ableiten der Dämpfe aufgesetzt. Hat das Wasser einige Zeit stark gekocht, so wird nun rasch der obere Theil des Apparates mit dem Krystalle auf die untere Silberplatte bei *B* aufgesetzt, die Sekunde des Aufsitzens und die Temperatur des Thermometers notirt und dann einfach beobachtet, welche Zeit verstreicht, bis das Thermometer um die bestimmte Anzahl Grade gestiegen ist. Bei sonst gleichen Verhältnissen steht die Wärmeleitung zweier Würfel zu einander im umgekehrten Verhältnisse zu der Zeit, welche nöthig war, um dieselbe Temperaturerhöhung im Wasser hervorzurufen. Auf diese Weise habe ich nun die folgenden Resultate erhalten, deren Mittheilung ich noch einige Bemerkungen über die Untersuchungen voranschicke.

Was zunächst die Fehlerquellen betrifft, welche unvermeidlich sind, so giebt es deren hauptsächlich zwei, nämlich einmal ist, trotz der doppelten Umhüllung und der zwischenliegenden Luftschichten, die Temperatur der äußeren Umgebung nicht ohne allen störenden Einfluß auf das Wasser *F*; dann ist es nicht möglich, daß die Wärme allein durch den Krystall *D* hindurch dem Wasser zukomme, etwas wird eben immer auch durch den Kork *E* hindurch und neben diesem an dieses gelangen. Je länger nun der Versuch dauert, desto mehr werden diese Fehlerquellen Störungen verursachen. Ich habe daher absichtlich nur eine geringere Versuchsdauer gewählt, indem ich das Wasser

nur um 5° C. sich höher erwärmen liefs, als es beim Anfang des Versuches temperirt war. Dabei richtete ich es so ein dafs die Anfangstemperatur desselben 2 bis 3" unter der des umgebenden Raumes war, dann war die Endtemperatur ebenfalls nur 3 bis 2" über der desselben. Auf diese Weise wurden diese beiden Fehlerquellen möglichst vermieden. Ebenso achtete ich darauf, überhaupt möglichst unter denselben äufseren Verhältnissen zu untersuchen; es ging dieses in soweit an, dafs die Anfangstemperaturen nur zwischen 16° und 19° schwankten.

Die Zeit, welche zu dieser Erhöhung die Temperatur um 5" nöthig war, gestattete immerhin noch, geringe Differenzen in der Leitungsfähigkeit nachzuweisen; das Minimum der Zeit betrug 170 Sekunden, das Maximum 440 Sekunden. Der Moment des Aufsetzens des Krystalles kann sehr genau bestimmt werden, ich habe mich überzeugt, dafs bei der Art meines Verfahrens keine halbe Sekunde nöthig ist, um dasselbe zu bewerkstelligen.

Mein Thermometer ist ein sehr feines, unmittelbar in $\frac{1}{100}$ " eingetheiltes, so dafs auch der Moment des Eintretens der bestimmten Temperaturerhöhung ganz genau erkannt werden kann; dabei ist ein merklicher Fehler um so weniger möglich, als zuletzt die Temperaturzunahme sehr rasch erfolgt.

Ich brauche wohl nicht zu bemerken, dafs sehr viel darauf ankommt, dafs der Krystall die beiden Platten stets genau mit seiner ganzen Fläche berühre, dafs sie auch vollkommen eben seyn müssen. Das erste ist, wenn das letztere erfüllt ist, leicht zu erreichen, der Kork *E* sitzt nämlich ziemlich beweglich in *e*, so dafs ein leichter Druck auf den Apparat bei *G* sicher den Krystall zur innigen Berührung mit beiden Platten bringt.

Es ist natürlich nicht möglich, absolut genau dieselbe Gröfse für alle Würfel zu erhalten, ich habe alle genau mittelst eines Sphärometers nach ihren Durchmesser oder auch ihre Seiten mit einem Mikrometer unter mäßiger Vergrößerung gemessen und dann alle auf dieselbe Gröfse be-

rechnet, auf 10,3^{mm} d. h. ich habe bei den etwas kleineren, die gerade 14^{mm} groß sich zeigten, dann bei den größeren (der größte hatte 10,45^{mm}) eine Correction am gefundenen Resultate nach den Annahmen angebracht, daß die Wärmeleitung bei gleichem Querschnitte sich verhalte umgekehrt wie die Länge der Körper und daß die Menge der abgegebenen Wärme dem Flächeninhalt der Oberfläche proportional sey.

In der folgenden Tabelle sind nun die von mir bis jetzt bestimmten 15 Wärmeleitungscoëfficienten zusammengestellt; die erste Kolumne enthält die Namen der Mineralien, die zweite die Zeit, welche verfloss, bis die Temperaturerhöhung um 5° erfolgt war, die dritte das Wärmeleitungsvermögen, das Silber mit 1000 als Einheit genommen, das Kupfer zu 860. Da mir kein Silberwürfel zu Gebote stand, habe ich eben an einem von Kupfer dieselben Versuche angestellt, und als die Wärmeleitung dieses die Zahl 860 als Mittelwerth zwischen den älteren und neueren Bestimmungen angenommen.

Ich erwähne noch, daß alle Zahlen das Mittel von mindestens zwei Versuchen sind. Ich war selbst überrascht, wie genau die verschiedenen Versuche zusammentrafen; oft betrug die Differenz kaum eine Sekunde, äußerst selten mehr als 8 Sekunden und dieß nur in den Fällen, in denen überhaupt das Maximum der Zeit nöthig war. Nach den Krystallsystemen geordnet fand ich folgende Resultate:

| | Zeitdauer in Sekunden | Leistungsver- mögen des Silbers 1000 |
|---------------------------|--------------------------|--|
| Bleiglanz | 408 | 246 |
| Schwefelkies | 168 | 599 |
| Flussspath | 227 | 443 |
| Kalkspath nach <i>a</i> | 307 | 327 |
| " " <i>c</i> | 268 | 375 |
| Quarz nach <i>a</i> | 257 | 391 |
| " " <i>c</i> | 200 | 503 |
| Turmalin nach <i>a</i> | 327 | 307 |
| " " <i>c</i> | 301 | 334 |
| Schwerspath nach <i>a</i> | 405 | 248 |
| " " <i>b</i> | 410 | 245 |
| " " <i>c</i> | 440 | 228 |
| Adular nach <i>a</i> | 417 | 241 |
| " " <i>b</i> | 386 | 260 |
| " " <i>c</i> | 337 | 298 |
| Kupfer | 117 | 860 |

In der vorstehenden Tabelle bezeichnet bei den drei hexagonalen Krystallen *a* die Neben-, *c* die Hauptaxe. Beim Schwerspath ist die Haüy'sche Stellung angenommen, *a* als die kurze, *b* als die lange horizontale Axe. Beim Adular ist *b* senkrecht auf dem zweiten blättrigen Bruche, *a* senkrecht auf der stumpfen Kante der Säule *T*, und *c* senkrecht auf ihnen beiden.

Die Resultate des Adulars sind etwas unsicher, indem, wie ich erst später bemerkte, ein Stück des Würfels abgesprungen und vom Steinschleifer mit Canadabalsam aufge kittet war.

Werfen wir einen Blick auf diese Zahlen, so ergibt sich daraus zunächst eine Bestätigung der von Sénarmont gefundenen Thatsachen, und bei den Mineralien wie Quarz, Kalkspath, Schwerspath eine Uebereinstimmung der relativen Werthe in ein und demselben Krystalle, wie man sie nur erwarten kann. Sénarmont fand für den Quarz als Mittel aus 8 Versuchen als Verhältniß der Leitungsfähigkeit von *a*:*c* 1:1,31, die verschiedenen Versuche schwanken bei ihm von 1,25 bis 1,37; nach Zugrundlegung meiner obigen Zahlen findet man für den Quarz $a:c=1:1,285$. Für den Kalkspath fand er das Verhältniß von $a:c=$ im

Mittel 1:1,12, Schwankungen von 1:1,09 bis 1,19; meine Zahlen geben $a:c = 1:1,19$. Für den Schwerspath giebt er an, die Schmelzungscurven seyen nahezu kreisrund gewesen; unsere Zahlen geben das Verhältniß von $b:a = 1:1,01$ von $c:b = 1:1,07$, Gröfsen, die nach seiner Methode allerdings nicht mehr meßbar erscheinen.

Betrachten wir nun das Wärmeleitungsverhältniß der verschiedenen Krystalle zu dem des Silbers und anderer Körper, so sehen wir, daß die Krystalle zum Theil sehr gute Wärmeleiter sind, wenigstens die Wärme viel besser leiten als manche Metalle; besonders ist dieses bei dem Quarze in der Richtung der Hauptaxe der Fall, dessen Wärmeleitungsvermögen nur von wenigen Metallen übertroffen wird.

Die vorstehenden Zahlen bestätigen ebenfalls, daß bei den drei- und einaxigen Krystallen ohne Rücksicht auf ihren optischen Charakter die Wärmeleitung in der Richtung der Hauptaxe gröfser ist als nach den Nebenaxen. Die Wärmeleitung steht auch in keinem Verhältnisse zu der Ausdehnung durch die Wärme; dies ergibt sich sogleich durch Vergleichung der von mir gefundenen Ausdehnungscoefficienten¹⁾ mit dem Leitungsvermögen.

Wenn es erlaubt ist, aus zusammengesetzten Körpern auf die Leitung der sie bildenden zu schliessen, so müfste der Schwefel ein auferordentlich gut leitender Körper seyn, da Schwefelkies und Bleiglanz ein viel stärkeres Leitungsvermögen haben, als Eisen und Blei. Es war mir bisher leider nicht möglich, einen Schwefelkrystall zu erhalten, an dem ich diese Vermuthung hätte bestätigen können.

Weitere Schlüsse zu ziehen, wird überhaupt erst möglich seyn, wenn eine recht grofse Anzahl von Krystallen untersucht seyn wird. Ich hoffe, eine weitere Reihe bald nachtragen zu können.

1) Pogg. Ann. Bd 104 und 107.
