

ÜBER KRYSTALLOGRAPHISCHE  
UNTERSUCHUNGEN BEI TIEFEN  
TEMPERATUREN

VON

V. M. GOLDSCHMIDT

*in Kristiania*

(VIDENSKAPSELSKAPETS FORHANDLINGER FOR 1912. No. 1)



KRISTIANIA  
IN KOMMISSION BEI JACOB DYBWAD  
1912

# ÜBER KRYSTALLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNGEN BEI TIEFEN TEMPERATUREN

VON

**V. M. GOLDSCHMIDT**

(VIDENSKAPSELSKAPETS FORHANDLINGER FOR 1912. No. 1)



**KRISTIANIA**  
IN KOMMISSION BEI JACOB DYBWAD  
1912

**Fremlagt i den mat.-naturv. klasses møte den 27de januar 1912.**

**A. W. BRØGGERS BOKTRYKKERI A/S.**

Schon lange hatte ich die Absicht, krystallographische Untersuchungen im Gebiet niedriger Temperaturen vorzunehmen. Es fehlte mir indessen bisher an der notwendigen Vorbedingung zu solchen Arbeiten, der leichten Beschaffung flüssiger Luft. Ein Aufenthalt in München am mineralogischen Institut gab mir die willkommene Gelegenheit, solche Arbeiten durchzuführen.

Es gibt meines Erachtens kaum eine andere Aufgabe von ähnlicher Bedeutung für die zukünftige Entwicklung der theoretischen Krystallographie.

Die geometrischen und physikalischen Untersuchungen an Krystallen sind bisher fast ausschliesslich im Gebiet mittlerer und höherer Temperaturen angestellt worden<sup>1</sup>. Man konnte dabei zwar bequem arbeiten, erhielt jedoch ausschliesslich Resultate, die durch die thermischen Variationen der betreffenden Eigenschaften getrübt waren. So wurden mit der allergrössten Sorgfalt die Achsenverhältnisse zahlloser krystallisierter Körper durch goniometrische Untersuchungen ermittelt und diese Zahlenwerte dann als charakteristische Grössen der Substanz betrachtet. Indessen ist es meist übersehn worden, dass die Achsenverhältnisse verschiedener, etwa isomorpher, Körper durchaus nicht bei willkürlichen Temperaturen miteinander vergleichbar sind. Streng übereinstimmender Zustand zweier Krystalle tritt erst ein, wenn die Wärmebewegung der Moleküle verschwindend klein geworden

---

<sup>1</sup> Eine Ausnahme bildet die krystallographisch-chemische Arbeit von A. RIES, *Zeitschr. f. Kryst.* 49 (1911) 513, in welcher die Umwandlungserscheinungen polymorpher Körper systematisch auch bei tiefen Temperaturen verfolgt wurden.

ist, das heisst in Gebieten nahe  $\div 273^\circ$ , dem absoluten Nullpunkt der Temperaturskala.

Nun zeigen die Untersuchungen von W. NERNST und seinen Schülern, dass schon bei relativ leicht erreichbaren niedrigen Temperaturen die spezifische Wärme fester Körper stark abnimmt, dass man also Krystalle tatsächlich in einen Zustand relativ geringen Wärmeinhalts versetzen kann.

Es war demnach in hohem Grade verlockend, das Verhalten der Krystalle bei tiefen Temperaturen vom speziell krystallographischen Standpunkt zu untersuchen, da man hoffen konnte, die Eigenschaften des thermisch ruhenden Krystallgebäudes kennen zu lernen, ohne dass dieselben, wie im gewöhnlichen Temperaturintervall, durch die Wärmebewegung modifiziert waren.

Als erste Experimentaluntersuchung bei tiefen Temperaturen wählte ich die thermische Winkeländerung nichtregulärer Krystalle. Als Material dienten Quarz, Kalkspat und rhombischer Schwefel, deren thermische Deformation bei gewöhnlicher Temperatur genau bekannt war. Ich führte möglichst genaue Winkelmessungen vorläufig bei drei Temperaturen aus:  $+ 20^\circ$  ( $293^\circ$  abs.),  $\div 78^\circ$  ( $195^\circ$  abs.) und  $\div 180^\circ$  ( $93^\circ$  abs.). Die ausführliche Darlegung meiner Untersuchung wird später erscheinen, jetzt sei nur das Ergebnis mitgeteilt, dass die thermischen Winkeländerungen in dem untersuchten Temperaturgebiet per Grad Temperaturunterschied von derselben Grössenordnung waren, wie in dem Intervall zwischen  $0^\circ$  und  $100^\circ$  ( $273^\circ$ — $373^\circ$  abs.). Eine geringe Abnahme des Winkelgefälles mit sinkender Temperatur ist jedoch nachweisbar.

Die Krystalle zeigen demnach zum Teil ganz beträchtliche thermische Winkeländerungen auch bei tiefen Temperaturen<sup>1</sup>, dass heisst, das Achsenverhältnis bei Zimmertemperatur kann von dem wahren Achsenverhältnis des thermisch ruhenden Krystalls merklich verschieden sein. Es erscheint mir ausserordent-

---

<sup>1</sup> Ganz nahe dem absoluten Nullpunkt muss die thermische Winkeländerung wahrscheinlich gleich Null werden, falls nicht die zu Deformationen erforderliche Energiemenge bei tiefen Temperaturen sehr klein wird.

lich wichtig, die thermischen Winkeländerungen möglichst vieler kristallisierter Körper in dem Gebiet tiefer Temperaturen zu messen, damit man die wahren Abmessungen der Krystalle erfährt.

Zurzeit sammelt sich das Hauptinteresse der Physikochemiker um die Untersuchung fester Körper bei tiefen Temperaturen. Es ist gewiss, dass hierbei auch die kristallographischen Eigenschaften ein sehr wichtiges Moment bilden.

Es sei mir gestattet darauf hinzuweisen, dass in der Gleichung für den Wärmehalt fester Körper auch die thermische Deformation berücksichtigt werden muss, die sich bei allen nichtregulären Krystallen findet. Bei regulären Körpern ist die Kenntniss *eines* Ausdehnungskoeffizienten genügend, um die thermische Volumänderung darzustellen, bei nichtregulären Krystallen tritt zu der Dilatation eine mitunter beträchtliche Deformation (wie z. B. bei Kalkspat und Schwefel).

Es gab bisjetzt zwei verschiedene Arten der Vorstellung über den atomistischen Aufbau der Krystalle. Die eine stellte das Krystallgebäude aus Punktsystemen aufgebaut dar, die durch statische Kräfte, etwa elektrischer Art, im Gleichgewicht erhalten werden. Die andere Auffassung war eine kinetische, die in der Wärmebewegung der Krystallbausteine eine Hauptursache der regelmässigen Anordnung sah. Die Untersuchung von Krystallen bei tiefen Temperaturen wird unzweifelhaft die Entscheidung zwischen beiden Auffassungen bringen. Nach der zweiten Vorstellungsweise müssten die Krystalle im Gebiet verminderten thermischen Energieinhalts eine durchgreifende Veränderung ihrer Eigenschaften zeigen, für eine solche Änderung liegt indessen bisjetzt kein sicheres Anzeichen vor. Wahrscheinlich wird demnach die statische Auffassung der Krystalle die Grundlage<sup>1</sup> speziellerer Strukturtheorien bilden. Es sei hier nur kurz auf die geistvolle Darstellung von F. HABER (Verh. d. D. phys. Ges. XIII, 1911, No. 24) hingewiesen, der sich die Krystalle als ein

<sup>1</sup> Bei mittleren und höheren Temperaturen werden sich dagegen kinetische Einflüsse auf das statische Rauggitter stark bemerkbar machen, Einflüsse die sich auch durch die thermische Winkeländerung äussern.

Raumgitter von Elektronen vorstellt, in welches die ponderablen Atome in Gleichgewichtslagen eingehängt sind. Man erkennt leicht, dass man auf ein solches System die SOHNCKE'schen Betrachtungen über ineinandergestellte Punktsysteme anwenden kann. Vom krystallographischen Standpunkt verdient HABERS Auffassung um so mehr Berücksichtigung, als sie vielleicht den Schlüssel zu der rätselhaften Erscheinung liefert, dass Körper mit gleicher Valenzsumme oft überraschende krystallographische Ähnlichkeit zeigen, ohne dass direkte chemische Strukturanalogie vorliegt. Als Beispiele seien nur  $\text{CaCO}_3$  und  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{YPO}_4$  und  $\text{ZrSiO}_4$  erwähnt.

Wie aber auch die zukünftigen Anschauungen über den Aufbau der Krystalle beschaffen sein mögen, ist es jedoch unbedingt erforderlich, mit krystallographischen Experimentaluntersuchungen in das Gebiet tiefer Temperaturen, also geringen Energieinhalts, vorzudringen.

München 22. Januar 1912.