

NOTIZEN

Eine neue Methode zur Bestimmung kleinster Dichtedifferenzen

Von GÖSTA BROGREN UND BENGT STEBLER

Physikalisches Institut der Chalmers Technischen Hochschule, Göteborg, Schweden

(Z. Naturforschg. 17 a, 86—87 [1962]; eingegangen am 23. Oktober 1961)

Bei Untersuchungen über Änderungen der Struktur und der Eigenschaften gewisser Einkristalle — Si, SiO_2 u. a. — waren wir daran interessiert, auch den Einfluß einer Neutronendosis von weniger als 10^{16} bis 10^{17} schnellen Neutronen/cm² festzustellen. Diese Änderungen sind aber so gering, daß sie z. B. mit konventioneller RÖNTGEN-Methodik nicht mehr erfaßt werden können. Ein fundamentaler Parameter schien uns bei den meisten Untersuchungen ähnlicher Art vernachlässigt worden zu sein: die Dichte. Der Grund hierfür dürfte die geringe zu erwartende Dichteänderung sein (wenige Millionstel). Die Methode, die wir zuerst verwendet haben, war identisch mit der von JOHNSTON und HUTCHISON¹ modifizierten, altbekannten Methode des in einer Flüssigkeit approximativ gleicher Dichte schwebenden Körpers^{2, 3}. Die Körper werden durch Erhöhen und Senken der Temperatur zum Sinken und Steigen gebracht. Man findet so aus den verschiedenen Gleichgewichtstemperaturen und aus der separat bestimmten Wärmeausdehnung der Flüssigkeit die gesuchten Unterschiede in der Dichte der Körper. JOHNSTON und HUTCHISON hatten diese Gleichgewichtstemperaturen auf $\pm 0,002^\circ$ genau gemessen. Wir haben es zuerst versucht, diese Genauigkeit noch zu verbessern und sahen dabei, daß dies zwar möglich war, jedoch die für eine einzelne Messung benötigte Zeit ad absurdum führte, und — viel war dabei nicht zu gewinnen.

Die Nachteile dieser Methode sind: die Schwierigkeit, die Temperatur einer Flüssigkeit nach Wunsch um 0,001 Grad oder weniger zu ändern; die nie völlig zu vermeidende Konvektion; die Trägheit im Temperaturausgleich zwischen der Flüssigkeit und dem äußeren Temperaturbad.

Ist es also recht schwierig, eine Temperaturänderung von 10^{-4} Grad (die für längere Zeit bestehen muß) einzustellen, so ist es um so leichter, ein Wasserbad auf $\pm 0,0001^\circ$ genau bei einer Temperatur konstant zu halten, die innerhalb eines gewählten Temperaturintervalls von ungefähr $0,004^\circ$ liegt.

Wir haben bei unseren Messungen ein BECKMANN-Thermometer, welches 1° umspannt und in $0,001^\circ$ unterteilt ist, verwendet. Unser Thermostat war denkbar einfach: ein äußeres Wasserbad ($50 \times 25 \times 25$ cm³) mit Kontaktthermometer versehen, und in diesem ein inne-

res Bad, das sich dank der Trägheit des Wärmeaustausches auf weniger als $0,0001^\circ$ genau auf den Mittelwert der Außentemperatur einstellt (siehe Abb. 1).

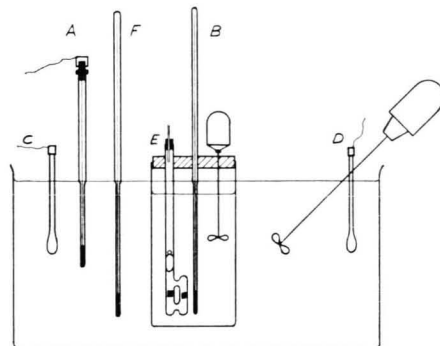


Abb. 1. Die experimentelle Versuchsanordnung. In dem größeren Wasserbad befinden sich ein Kontaktthermometer A, ein Präzisionsthermometer F, eine elektrische Heizvorrichtung C mit Wärmezufuhr über ein Relais mit Kontaktthermometer und eine Heizeinrichtung D mit konstanter Wärmezufuhr. Im inneren Wasserbad befinden sich eine Röhre E mit Kristallen und ein BECKMANN-Thermometer.

In das innere Bad wird nun je nach Anzahl und Größe der unbekannten Körper ein System von aneinandergeschmolzenen vertikalen Glasröhren getaucht — Abb. 2 und 3.



Abb. 2. Die Röhre mit großen Kristallplatten.

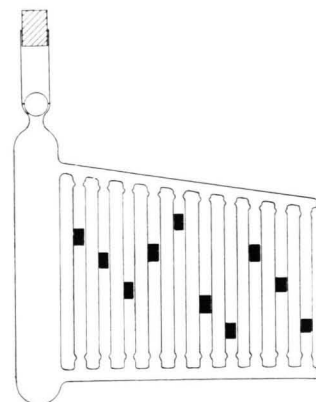


Abb. 3. Die Röhre mit mehreren kleinen Kristallen.

In den Röhren befinden sich ein Referenzkörper und die unbekannten Körper in der Flüssigkeit von fast gleicher Dichte. Als Flüssigkeit wählten wir wie JOHN-

¹ H. L. JOHNSTON u. C. A. HUTCHISON, J. Chem. Phys. 8, 869 [1940].

² G. N. LEWIS, J. Amer. Chem. Soc. 55, 1297 [1933].

³ G. N. LEWIS u. R. T. McDONALD, J. Chem. Phys. 1, 341 [1933].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

STON und HUTCHISON u. a. ein Gemisch aus Bromoform, *n*-Pentanol und *n*-Hexanol. Die Temperatur wird fixiert auf einen Wert, der etwas über der Schwebetemperatur liegt — die Körper sinken. Die Röhren sind verbunden mit einem Quecksilbermanometer und einer Anordnung zur Regelung eines mäßigen Überdrucks. Man mißt nun nicht die Schwebetemperatur eines jeden Körpers, sondern bei konstanter Temperatur den zum Freischweben nötigen Überdruck. Der Druck läßt sich — im Gegensatz zur Temperatur — ohne Schwierigkeit genau einstellen, und trotz gesteigerter Genauigkeit wird die benötigte Meßzeit verringert, was auch dazu beiträgt, die Messungen weniger von der nie völlig zu vermeidenden Zersetzung der Flüssigkeit abhängig zu machen.

Wir haben nun den „Schwebedruck“ der verschiedenen Körper relativ zum Referenzkörper gemessen, können jedoch diese Daten nicht ausnutzen, solange die Kompressibilität der Flüssigkeit nicht bekannt ist. Diese läßt sich aber leicht bestimmen: Bei einigen verschiedenen konstanten Temperaturen wird für ein und denselben Körper der Schwebedruck festgestellt — man erhält die Temperatur-Druck-Funktion. Auf konventionelle Weise (mit hydrostatischem Wägen) bestimmt man die Wärmeausdehnung der Flüssigkeit und erhält so aus den beiden Funktionen die gewünschte Kompressibilität. Wir geben hier ein Beispiel (von einer Versuchsreihe mit Quarzkristallen):

Für die Flüssigkeit (Dichte = 2,65 g/cm³) erhielten wir die spezifische Volum-Wärmeausdehnung $0,919 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$. Weiter entsprach die Temperaturdifferenz $0,1000^\circ$ einer Druckdifferenz von 1340 Torr, oder anders ausgedrückt: die Druck-Temperaturabhängigkeit war $1,34 \cdot 10^4 \text{ Torr Grad}^{-1}$. Die relative Dichteänderung pro Druckeinheit beträgt also

$$\frac{1}{\rho} \cdot \frac{\Delta \rho}{\Delta p} = 6,85 \cdot 10^{-8} \text{ Torr}^{-1}.$$

Die Unsicherheit in der Bestimmung einer Dichtedifferenz: Bei der genannten Temperaturkonstanz $\pm 0,0001 \text{ Grad}$ erhalten wir daraus den Fehler

$$\Delta \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right) = \pm 2 \cdot 0,919 \cdot 10^{-7} = \pm 1,838 \cdot 10^{-7}.$$

Bei einer Bestimmung jedes einzelnen Schwebedruckes mit der Genauigkeit $\pm 1 \text{ Torr}$ erhalten wir den Fehlerbeitrag

$$\Delta \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right) = \pm 2 \cdot 6,85 \cdot 10^{-8} = \pm 1,37 \cdot 10^{-7}.$$

Total ergibt sich daraus

$$\Delta \left(\frac{\Delta \rho}{\rho} \right) = \pm 3,21 \cdot 10^{-7} \approx 3 \cdot 10^{-7}$$

Es ist zu bemerken, daß bei dieser Genauigkeit die Bewegung der Körper (durch ein Meß-Teleskop beob-

achtet) sehr langsam und von Form und Dimension sowohl der Körper wie der Röhren abhängig ist. Aus diesem Grunde kann man nicht damit rechnen, bei jeder Art von Körpern die angegebene Genauigkeit zu erreichen. Wir haben immer mit Kristallplättchen gearbeitet, in Größen von etwa $3 \times 5 \times 0,5 \text{ mm}^3$ bis $15 \times 25 \times 1 \text{ mm}^3$. Zuerst haben wir die Kristalle in ziemlich großen Röhren schweben lassen, was wenig erfolgreich war. Die Plättchen stellten sich quer, wonach eine Bewegung nicht mehr zu beobachten war. So fanden wir es zuletzt am zweckmäßigsten, die Röhren so eng wie möglich zu wählen, wobei die Kristalle — immer aufrecht stehend und so den kleinsten Bewegungswiderstand bietend — sehr leicht auf den kleinsten Druck- oder Temperaturunterschied reagierten.

Um das Problem der Flüssigkeitsinstabilität durch Verdunsten zu beseitigen, haben wir eine Art Kolben oder Ventil bei den Röhren eingeführt. Dies geht aus den Abb. 2 und 3 hervor. Die Anordnung in Abb. 2 wurde bei größeren Kristallen verwendet, bei welchen man nicht sämtliche Kristalle in eine Reihe von parallelen Röhren einschmelzen konnte — die Dimensionen der Apparatur sowie der Chemikalienverbrauch erlaubten dies nicht. Nur der Referenzkristall ist hier eingeschmolzen, während die zu messenden Kristalle nacheinander in das nach oben offene Rohr eingeführt wurden. Der nicht völlig dicht schließende Kolben aus Glas dient als „Deckel“ über der Flüssigkeit. Ein Nachteil dieser Anordnung ist der aus Temperaturstabilitätsgründen unvermeidbare Zeitverlust beim Einführen eines neuen Kristalls. Eine bedeutende Zeitersparnis wurde dadurch erreicht, daß die zu untersuchenden Kristalle während der ganzen Versuchsreihe in einer extra Röhre im Thermostat aufbewahrt wurden. Zwei weitere Röhren enthielten das Hilfswerkzeug (aus dünnem rostfreien Draht) zum Aufnehmen der Kristalle, teils aus der oben erwähnten Röhre, teils aus der Flüssigkeit. Da sämtliche Kristalle sowie das Hilfswerkzeug die richtige Temperatur besaßen, wurde die zum Temperaturengleich benötigte Zeit wesentlich verkürzt. Bei kleinen Körpern ist es möglich, wie in Abb. 3, mehrere Röhren aneinanderzuschmelzen. Hier wurde eine kleine Glaskugel als Ventil benutzt — auch hier darf das Ventil, wie im vorigen Fall der Kolben, nicht ganz dicht abschließen.

Die Apparatur wurde über ein halbes Jahr mit sehr befriedigendem Resultat verwendet. Veränderungen der Dichte von Einkristallen aus SiO_2 und Si wurden bei sehr geringer Bestrahlung durch Neutronen festgestellt. Es stellte sich auch heraus, daß die Variationen der Dichte verschiedener Plättchen aus ein und demselben Einkristall nicht unbedeutend waren. Zur Zeit wird eine Untersuchung dieser Variationen durchgeführt.