Ergebnisse der Tieftemperaturforschung III.

Elektronenwärme des Palladiums

Von KLAUS CLUSIUS und LISELOTTE SCHACHINGER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. 2a, 90–97 [1947]; eingegangen am 5. Dezember 1946)

Die Atomwärme eines Metalls bei konstantem Druck C_p besteht gewöhnlich aus vier Anteilen: 1. einem von den Gitterschwingungen herrührenden Betrag C_g , 2. der Differenz $C_p - C_v$, 3. der Elektronenwärme C_e , die nach Sommerfeld bei freien Elektronen linear mit T ansteigt und 4. einem von Born-Brody angegebenen Korrekturglied für die Anharmonizität der Gitterschwingungen. Bisher ist die Elektronenwärme überzeugend nur bei tiefen Temperaturen nachgewiesen worden, bei denen die Beiträge 2. und 4. verschwinden; die Gründe für die bei hohen Temperaturen auftretenden Schwierigkeiten eines Nachweises werden diskutiert. Bei stark paramagnetischen und ferromagnetischen Metallen zeigt zwar die Atomwärme bei Heliumtemperaturen ebenfalls ein in T lineares Glied, das einer zusätzlichen Elektronenwärme entspricht, diese ist jedoch rund 10-mal größer, als man für freie Elektronen erwarten muß. Bei diesen Metallen, z. B. dem Palladium, läßt sich zeigen, daß das einfache T -Gesetz für die Elektronenwärme nicht mehr bei hohen Temperaturen gelten kann. Um daß in einem größeren Temperaturbereich gültige Gesetz aufzufinden, werden Messungen der wahren Atomwärme des Pd zwischen 12 und 270° abs. vorgenommen. Die erhaltenen C_p -Werte werden auf C_v reduziert und diese analysiert. Dabei stellt sich heraus, daß die Elektronenwärme proportional $\chi_e T$ verläuft, wobei χ_e die temperaturabhängige paramagnetische Atomsuszeptibilität des Palladiums bedeutet; man erhält

$$C_e = 2,22 \chi_e T.$$

Der Restbetrag $C_p - C_e = C_g$ läßt sich mit guter Näherung durch eine Debye-Funktion darstellen ($\Theta_D = 275$ bis 295°). Die angegebene Beziehung behält ihre Gültigkeit bis 1000° abs. Die Anharmonizitätskorrektur dürfte danach wenigstens beim Palladium sehr klein sein, da sie sich bis zu diesen Temperaturen nicht bemerkbar macht. Für die Normalentropie des Pd ergibt sich bei 25°C ein Wert von 9,04 Clausius.

A. Aufgabenstellung

1. Die durch eine Messung der spezifischen Wärme zugängliche Atomwärme eines einatomigen Metalls besteht nach unseren gegenwärtigen Kenntnissen aus vier Anteilen:

a) Dem von den Atomschwingungen herrührenden Beitrag, der theoretisch durch die Berechnung des Spektrums des Gitters erfaßt werden kann. Die theoretischen Ansätze liefern die Atomwärme konstanten Volumens C_v ; unter ihnen wird die von Debye gegebene Darstellung wegen ihrer Einfachheit und Klarheit allen übrigen Behandlungsarten meist vorgezogen. Im folgenden legen wir sie ebenfalls zugrunde, zumal Blackman gezeigt hat, daß bei Gittern aus gleichschweren Massenpunkten die Atomwärme als

Funktion eines einzigen Parameters Θ_D , der Debyeschen charakteristischen Temperatur, in einem weiten Temperaturbereich recht gut wiedergegeben werden kann.

b) Der Differenz $C_p - C_v$ der Atomwärmen konstanten Druckes und konstanten Volumens, die rechnerisch ermittelt werden muß, da die calorimetrische Messung stets nur C_p liefert. Sie läßt sich bei Zimmertemperatur und darunter genau berücksichtigen und macht einige Prozent von C_p aus. So beträgt sie z. B. für Silber bei 20°C $6,084 - 5,848 = 0,236 \text{ cal/}^\circ$, also 3,9% von C_p .

c) Einem von den Metallelektronen herrührenden Anteil C_e , dessen Berechnung für freie Elektronen zuerst Sommerfeld angegeben hat¹.

¹ A. Sommerfeld, Z. Physik 47, 1 [1928].

Nach ihm ist

$$C_e = \frac{\pi^2 n m k}{h^2} \left(\frac{8 \pi V}{3 n N_L} \right)^{2/3} R T$$

$$= 3,26 \cdot 10^{-5} V^{2/3} n^{1/3} T [\text{cal/}^\circ \text{g-Atom}] \quad (1)$$

(m die Elektronenmasse, V das Atomvolumen, n die Zahl der freien Elektronen pro Atom, N_L die Loschmidtsche Zahl, h das Plancksche Wirkungsquantum, k die Gaskonstante pro Atom und R die universelle Gaskonstante). Bei einem typischen Metall wie Silber ist die Zahl der freien Elektronen $n_e = 1$ und das Atomvolumen V in der Größenordnung von 10 cm; man findet dann

$$C_e = 1,54 \cdot 10^{-4} T \text{ cal/}^\circ \text{g-Atom}.$$

Danach beträgt die Elektronenwärme bei Zimmertemperatur nur 0,045 cal/°, d. h. 0,74% der Atomwärme. Ihr Anteil ist somit rund 5-mal kleiner als die unter b) erwähnte Korrektur $C_p - C_v$, und es leuchtet ein, daß sie wegen ihrer Geringfügigkeit nur schwierig zu ermitteln sein wird, wenn wirklich nur die *freien* Elektronen einen Beitrag liefern.

d) Noch unsicherer ist schließlich eine bei hohen Temperaturen nach Born und Brody zu erwartende Korrektur C_a , die von der Anharmonizität der Gitterschwingungen herrührt. Die genannten Autoren leiteten dafür ebenfalls einen T proportionalen Anstieg ab, so daß sie von der Elektronenwärme gar nicht ohne weiteres zu trennen ist. Sie kommen ferner zu dem Schluß, daß diese Korrektur meist positiv sein dürfte². Eucken vertritt die entgegengesetzte Auffassung; nach ihm muß die Anharmonizitätskorrektur bei konstantem Gesamtvolumen wegen der mit zunehmender Elongation rasch anwachsenden abstoßenden Kräfte unter allen Umständen negativ sein³.

2. Die Möglichkeiten, die interessante Elektronenwärme nachzuweisen, übersehen wir am besten, wenn wir die Grenzfälle hoher und tiefer Temperaturen betrachten.

Bei *hohen* Temperaturen sollte die von den Gitterschwingungen herrührende Atomwärme schließlich den klassischen Grenzwert von $3 R = 5,958 \text{ cal/}^\circ$ erreichen. Dieser Betrag muß von

der gemessenen Atomwärme abgezogen und der Rest unter die Anteile $C_p - C_v$, C_e und C_a aufgeteilt werden. Tatsächlich ist aber allen dahin zielenden Bemühungen bis jetzt ein wirklich überzeugender Erfolg versagt geblieben. Wie unsicher dieses Vorgehen ist, ersieht man am besten aus der vortrefflichen Prüfung der Frage durch Eucken⁴. Die Gründe für das unbefriedigende Ergebnis sind in folgenden Tatsachen zu sehen:

a) Die Elektronenwärme erscheint unter allen Umständen als Differenz großer Zahlen, ist also mit sämtlichen Versuchsfehlern unverhältnismäßig belastet;

b) dieser Umstand ist um so mißlicher, als die C_p -Messungen um so unsicherer werden, je höher die Versuchstemperaturen liegen. Dadurch wird der an sich günstige Einfluß, daß C_e linear mit T wächst, zunichte gemacht;

c) ferner fällt auch die mit der Temperatur ansteigende Korrektur $C_p - C_v$ immer mehr ins Gewicht und läßt sich mangels thermodynamischer Unterlagen bei hohen Temperaturen nicht so genau ermitteln wie bei tiefen;

d) schließlich muß sich die Anharmonizitätskorrektur von Born-Brody mit steigender Temperatur irgendwie bemerkbar machen. Wie oben erwähnt, herrscht hier nicht einmal hinsichtlich des Vorzeichens Klarheit, und ihre Absolutberechnung ist vorderhand unmöglich. Wahrscheinlich ist die Korrektur geringfügiger als die Elektronenwärme, und verschiedene Autoren sind heute geneigt, eine beobachtete Überschreitung des klassischen Grenzwertes von $3 R$ für C_v eher auf den Einfluß der Elektronen als auf den der Anharmonizität der Gitterschwingungen zurückzuführen.

3. Bei *tiefen* Temperaturen trifft man viel günstigere Verhältnisse. Hier verschwinden die Anharmonizitätskorrektur und die Differenz $C_p - C_v$ vollkommen, so daß neben der Elektronenwärme nur noch der vom Gitter herrührende Anteil auftritt. Es ist nun für den Nachweis von C_e ein glücklicher Umstand, daß bei Heliumtemperaturen der Gitteranteil C_g nach dem T^3 -Gesetz von Debye, C_e jedoch nur linear mit T abnimmt. Man erhält daher

$$C_v = C_g + C_e = 464,5 \left(\frac{T}{\theta_D} \right)^3 + a T \quad (2)$$

² M. Born u. E. Brody, Z. Physik 6, 132 [1921].

³ A. Eucken, Lehrbuch d. Chem. Physik, Akadem. Verlagsgesellschaft Leipzig 1944, Bd. II, 2. Tl., S. 672/673.

⁴ A. Eucken, Handbuch d. Experimentalphys. VIII, 1. Tl., Energie- und Wärmehalt, Akadem. Verlagsgesellschaft 1929, S. 214/223.

Diese Beziehung beschreibt bei einer ganzen Reihe von Metallen zwischen 1° und etwa 15° abs die Atomwärme tatsächlich vorzüglich, wie in den Kältelaboratorien von Leiden und Oxford gefunden wurde. Für normale Metalle, Ag, Cu, Al, wird der Koeffizient des T -Gesetzes dabei durchaus in der nach Gl. (1) zu erwartenden Größenordnung gefunden, wenn man die Zahl der freien Elektronen zu 1 bis 3 annimmt. Dagegen ist bei den Übergangsmetallen Co, Ni, Pt und Pd der Proportionalitätsfaktor von T etwa eine Zehnerpotenz größer, als man erwartet, wenn die Elektronenwärme nur von den *freien* Elektronen verursacht wird. So kann nach Pickard zwischen $2,5$ und 22° abs die Atomwärme des Palladiums durch den Ausdruck

$${}_{2,5^\circ}^{22^\circ} C_v = 464,5 \left(\frac{T}{275} \right)^3 + 31 \cdot 10^{-4} T [\text{cal}^\circ/\text{g-Atom}] \quad (3)$$

wiedergegeben werden⁵. Dabei ist der Zahlenfaktor vor T rund 22-mal größer, als sich aus Gl. (1) bei Wirksamkeit eines einzelnen freien Elektrons errechnet! Bei den ferromagnetischen oder zumindest stark paramagnetischen Metallen sind offenbar die wenigen *freien* Elektronen überhaupt nicht die Ursache der anomal hohen Elektronenwärme. Sicherlich ist bei ihnen der ursprüngliche Sommerfeldsche Ansatz unzulässig, da er die Wechselwirkung des Elektronengases mit dem Gitter nicht berücksichtigt; darauf kommt es bei diesen Metallen aber gerade an.

4. Wir berichten heute über Messungen der wahren Atomwärme des Palladiums zwischen 12° abs und Zimmertemperatur. Dieses Metall haben wir mit gutem Grund gewählt. In der ursprünglichen Sommerfeldschen Theorie hängt die in bezug auf T lineare Beschaffenheit der Elektronenwärme mit der Tatsache einer extrem hohen Entartungstemperatur des Elektronengases von $T_0 \approx 10^4$ Grad zusammen, und das lineare Gesetz muß für Temperaturen $T \ll T_0$ gelten, d. h. bis zum Schmelzpunkt der Metalle, mindestens aber bis Zimmertemperatur. Beim Palladium kann nun die Entartungstemperatur keineswegs so hoch liegen, da die Annahme des uneingeschränkten T -Gesetzes mit dem bei tiefen Temperaturen ermittelten Faktor zu viel zu großen Werten für die Elektronenwärme bei hohen Temperaturen führt. So müßte nach Gl. (3) bei 1000° abs die Elek-

tronenwärme $C_e = 3,1 \text{ cal}^\circ$ betragen, während $C_p = 7,18 \text{ cal}^\circ$ gefunden wird; zieht man noch die Differenz $C_p - C_v = 0,64 \text{ cal}^\circ$ in Betracht, so bleibt für den Anteil des Gitters an der Atomwärme der viel zu kleine Wert von $3,44 \text{ cal}^\circ$ übrig. Daher muß bei hohen Temperaturen die Elektronenwärme des Palladiums sicher kleiner sein, als aus dem bei Heliumtemperaturen gefundenen Gesetz folgt. Andererseits weist der C_v -Wert von $7,18 - 0,64 = 6,54 \text{ cal}$ darauf hin, daß der klassische Grenzwert von $3R = 5,958 \text{ cal}$ bei 1000° abs immer noch viel stärker überschritten wird, als es die ursprüngliche Annahme freier Valenzelektronen fordert. Die Elektronenwärme des Palladiums muß also im ganzen Gebiet beträchtlich sein. Genaue Messungen seiner Atomwärme oberhalb von 12° abs sollten einen also am ehesten in stand setzen, das Gesetz ausfindig zu machen, dem die Elektronenwärme in einem größeren Temperaturbereich folgt. Dieses Ziel glauben wir auch durch eine phänomenologische Erweiterung des Sommerfeldschen T -Gesetzes erreicht zu haben.

B. Experimentelles

1. Das Palladium wurde uns von der Firma W. C. Heraeus (Hanau) in größter Reinheit freundlichst leihweise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken. Der zylindrische Versuchskörper hatte eine Länge von 36 mm bei 17,1 mm Durchmesser; er wurde mit einem 0,05 mm dicken Konstantandraht zur Zufuhr der elektrischen Heizenergie und einem Bleidraht von 0,07 mm Stärke zur elektrischen Temperaturmessung bewickelt. Guter Wärmekontakt und elektrische Isolation wurden mit feinstem Seidenpapier und etwas Japanlack erreicht. Die Lackierung ließen wir einige Tage an der Luft trocknen und vollendeten diesen Prozeß durch eine 18 Stdn. währende Erwärmung in einem elektrischen Trockenschrank, wobei die Temperatur langsam auf 120°C gesteigert wurde. Die spezif. Wärme des Lacks wurde durch gesonderte Versuche an analog behandelten Proben im ganzen Temperaturbereich genau bestimmt und ebenso wie die der Heiz- und Bleiwicklung rechnerisch berücksichtigt.

2. Der Versuchskörper wurde in die früher beschriebene Anordnung eingebaut, in der er bis 10° abs mit festem Wasserstoff abgekühlt werden konnte⁶. Vor und nach jeder Messung wurde der Bleidraht bei 0°C auf Konstanz des Widerstandes geprüft und weiterhin durch Eintauchen des ganzen Versuchskörpers in flüssigen Wasserstoff und flüssige Luft geeicht. Bei 20° abs leiteten wir die Temperatur aus

⁵ G. L. Pickard, Nature [London] **138**, 123 [1936]. (Das Original war uns nicht zugänglich.)

⁶ K. Clusius u. J. Goldmann, Z. physik. Chem. Abt. B **31**, 256 [1936].

dem Dampfdruck des Bades, bei 81° abs aus der Tension eines gleichzeitig eintauchenden O₂-Dampfdruckthermometers ab. Die Abweichungen der Hat-Werte der Temperaturen des Bleidrahtes von den Soll-Werten der zur Temperaturberechnung benutzten Tabellen waren stets kleiner als 0,15° und konnten mit der Nernstschen α -Regel bequem berücksichtigt werden.

C. Ergebnisse und Diskussion

1. Die Ergebnisse für vier verschiedene Meßreihen sind in Tab. 1 verzeichnet.

Meßreihe	T° abs	C _p	Meßreihe	T° abs	C _p
IV/ 1	13,70	0,1024	I/ 3	88,67	3,886
IV/ 6	14,84	0,1221	III/ 8	89,77	3,925
IV/10	14,96	0,1288	I/ 4	92,38	4,018
IV/14	16,82	0,1537	III/ 9	93,71	3,998
IV/ 2	16,95	0,1509	I/ 5	95,95	4,130
IV/18	17,33	0,1735	III/10	97,35	4,216
IV/ 7	17,45	0,1666	I/ 6	101,63	4,311
IV/11	17,49	0,1673	I/ 7	105,82	4,435
IV/15	19,50	0,2192	I/ 8	110,82	4,574
IV/ 3	19,62	0,2188	I/ 9	115,53	4,696
IV/ 8	19,94	0,2367	I/10	120,16	4,792
IV/19	20,37	0,2518	I/11	124,73	4,878
IV/ 4	22,51	0,3137	I/12	129,18	4,973
IV/ 9	22,69	0,3203	I/13	134,49	5,072
IV/13	24,03	0,3716	I/14	138,77	5,143
IV/16	25,32	0,4298	I/15	143,67	5,213
IV/ 5	25,92	0,4585	I/16	149,94	5,302
IV/20	26,23	0,4803	I/17	155,31	5,362
IV/17	27,83	0,5539	I/18	159,99	5,432
IV/21	33,20	0,8562	I/19	164,95	5,478
IV/22	38,57	1,199	I/20	170,26	5,539
IV/23	41,88	1,407	I/21	179,53	5,633
IV/24	44,59	1,625	I/22	185,76	5,677
IV/25	47,90	1,826	I/23	191,05	5,740
IV/26	50,07	2,025	I/24	196,69	5,743
III/ 1	57,50	2,413	II/ 1	201,18	5,738
IV/27	57,92	2,443	I/25	201,87	5,766
IV/28	61,55	2,657	II/ 2	205,34	5,820
III/ 2	62,31	2,692	I/26	206,95	5,821
IV/29	65,08	2,854	II/ 3	210,52	5,888
III/ 3	67,38	2,992	II/ 4	215,78	5,897
III/ 4	72,14	3,211	II/ 5	222,09	5,914
IV/30	75,10	3,350	II/ 6	226,04	5,955
III/ 5	76,66	3,430	II/ 7	230,15	5,970
IV/31	78,82	3,501	II/ 8	237,31	5,973
I/ 1	80,70	3,532	II/ 9	242,16	6,005
III/ 6	81,42	3,633	II/10	249,17	6,044
IV/32	83,61	3,695	II/11	253,02	6,081
I/ 1	84,43	3,707	II/12	258,67	6,100
III/ 7	85,34	3,762	II/13	263,68	6,115
			II/14	268,44	6,133

Tab. 1. Atomwärme von Palladium
(gemessen wurden 92,717 g = 0,86895 g-Atome;
Atomgewicht 106,7).

Meßreihe I am 17. 5. 44, Bad: flüssige Luft.

Meßreihe II am 25. 5. 44, Bad: CO₂-Methylalkohol.

Meßreihe III am 8. 6. 44, Bad: abgepumpte flüssige Luft.

Meßreihe IV am 28. 6. 44, Bad: fester u. flüssiger H₂.

Bei tiefen Temperaturen folgen zwischen 13 und 22° abs unsere Daten gut der von Pickard in Abschnitt A 3 angegebenen Funktion (3). Diese ist als ausgezogene Kurve in Abb. 1 mit unseren Meßpunkten eingetragen, woraus sich der gute Anschluß der neuen Werte an die Oxforder Beobachtungen ergibt. Immerhin findet man jedoch hier schon eine Andeutung, daß oberhalb von 20° abs die ausgeglichenen C_p-Werte etwas tiefer liegen, als die Funktion (3) es erwarten läßt. Zur Veranschaulichung der durch die Elektronenwärme bedingten Anomalie ist noch die Debye-Funktion für $\Theta = 275^\circ$ eingezeichnet, die viel

Abb. 1. Atomwärme des Palladiums bei tiefen Temperaturen. Die ausgezogene Kurve entspricht der von Pickard angegebenen Funktion $C_v = 464,5 (T/275)^3 + 31 \cdot 10^{-4} T$. Zum Vergleich sind die Meßpunkte dieser Arbeit und die Debye-Funktion $C_v = D(275^\circ)$ eingetragen. Im Bereich dieses Schaubildes ist C_p mit C_v gleichzusetzen.

rascher abfällt als die wirklich beobachtete Atomwärme.

Am oberen Ende unseres Meßbereiches erreichen wir die Ordinate für 18° C durch eine kleine Extrapolation bei 6,24₅ cal, was recht genau dem von Jaeger und Diesselhorst⁷ angegebenen Wert (6,25 cal) entspricht. Aus mittleren spezifischen Wärmen haben verschiedene Beobachter

⁷ W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. physik. techn. Reichsanst. 3, 269 [1900].

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
$T^\circ \text{ abs}$	$C_p \text{ graph.}$	$C_p - C_v$	$C_v \text{ beob.}$	Θ_{C_v}	C_{e_1}	$C_v - C_{e_1}$	$\Theta_{(C_v - C_{e_1})}$	C_e	$C_v - C$	$\Theta_{(C_v - C_{e_2})}$
20	0,232	—	0,232	252	0,062	0,170	279	0,050	0,182	273
40	1,295	0,000 _s	1,294	264	0,124	1,170	276	0,090	1,204	273
60	2,566	0,005	2,561	270 ₅	0,186	2,375	285	0,129	2,432	281
80	3,558	0,012 _s	3,545 _s	273	0,248	3,297 _s	294	0,164	3,381	286 ₅
100	4,260	0,022 _s	4,237 _s	271	0,310	3,927 _s	302	0,198	4,039 _s	291
120	4,790	0,034	4,756	261 ₁₅	0,372	4,384	307	0,231	4,525	290
140	5,162	0,046	5,116	248	0,434	4,682	316	0,261	4,855	290
160	5,422	0,058 _s	5,363 _s	234 ₁₅	0,496	4,867 _s	329	0,289	5,074 _s	292
180	5,626	0,070 _s	5,555 _s	214	0,558	4,997 _s	344	0,313	5,242 _s	292
200	5,794	0,083	5,711	184	0,620	5,091	361	0,334	5,377	289
220	5,920	0,095 _s	5,824 _s	147	0,682	5,142 _s	383	0,353	5,471 _s	289
240	6,010	0,107	5,903	101 ₁₅	0,744	5,159	413	0,369	5,534	293
260	6,086	0,119	5,967	—	0,806	5,161	447	0,382	5,585	297
273,2	6,132	0,127	6,005	—	0,846	5,159	471	0,391	5,614	299

Tab. 2. Atomwärme des Palladiums und ihre Aufteilung zum Nachweis der Elektronenwärme zwischen 20° und $273,2^\circ$ abs.

folgende Interpolationsformeln abgeleitet:

Behn⁸:

$$C_p = 6,199 + 3,457 \cdot 10^{-3} t - 2,73 \cdot 10^{-5} t^2, \quad (4a)$$

Jäger und Veenstra⁹:

$$^{1500^\circ} C_p = 6,229 + 1,286 \cdot 10^{-3} t + 2,75 \cdot 10^{-8} t^2, \quad (4b)$$

Holzmann¹⁰:

$$C_p = 6,232 + 1,691_5 \cdot 10^{-3} t. \quad (4c)$$

Aus diesen Beziehungen folgen für 18°C die Werte $6,25_2 \text{ cal/}^\circ$ (Behn), $6,25_2 \text{ cal/}^\circ$ (Jaeger u. Veenstra) und $6,26_2 \text{ cal/}^\circ$ (Holzmann). Der Anschluß unserer Messungen an frühere Beobachter ist also auch bei Zimmertemperatur gut.

Aus den Daten der Tab. 1 ergibt sich graphisch die Entropie des Palladiums bei 25°C zu $9,04$ Clausius.

2. Da unsere Meßpunkte oberhalb 20° abs mit wenigen Ausnahmen auf 1 bis 2‰ genau auf einem glatten Kurvenzug liegen, benutzten wir für die folgenden Betrachtungen von 10 zu 10° interpolierte Werte, die auszugswise in Tab. 2 zusammengestellt sind. Die Differenz $C_p - C_v$ wurde durch die Beziehung

$$C_p - C_v = A T C_p^2 = 1,24 \cdot 10^{-5} T C_p^2 \quad (5)$$

berücksichtigt. Der numerische Wert von A ergab sich aus der exakten Formel¹¹

$$C_p/C_v = 1 + \alpha \gamma T \quad (5a)$$

⁸ U. Behn, Ann. Physik **66**, 237 [1898].

⁹ F. M. Jaeger u. W. A. Veenstra, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **37**, 280 [1934].

bei 20° mit den Werten $\gamma = 2,23$ und $\alpha = 34,5 \cdot 10^{-6}$, dem Ausdehnungskoeffizienten.

3. Die so erhaltenen C_v -Werte wurden nach drei verschiedenen Verfahren unter Berücksichtigung der Tatsache analysiert, daß es unterhalb der Zimmertemperatur viel aufschlußreicher ist, den Verlauf der Θ_D -Werte als den der C_v -Kurve zu betrachten. Dabei wurde zunächst angenommen, daß in dem von uns untersuchten Temperaturbereich die Born-Brodysche Korrektur wegfällt, so daß die C_v -Werte außer einem von den Elektronen herrührenden Anteil C_e nur noch die von den Gitterschwingungen hervorgerufene Atomwärme enthalten. Bei voller Gültigkeit der Debyeschen Theorie für das Gitter und beim Fehlen einer Elektronenwärme muß der aus C_v berechnete Θ_D -Wert über den gesamten Temperaturbereich konstant sein.

I. Es wurde zunächst untersucht, wie weit dies für die Atomwärme C_v selbst zutrifft, wie weit sie sich also durch eine Debye-Funktion *allein* darstellen läßt:

$$\Theta_D = D(C_v). \quad (6a)$$

Die aus C_v tabellarisch für Θ_D gefundenen Werte sind in Tab. 2, Spalte 5, und auf Abb. 2 durch die ausgezogene Kurve I als Funktion von T wiedergegeben. Von einer Konstanz des Θ_D -Wertes kann keine Rede sein. Für das folgende ist zu beachten, daß ein *zu kleiner* Θ_D -Wert einer *zu großen*

¹⁰ H. Holzmann, Siebert-Festschrift, Hanau 1931.

¹¹ Zahlenwerte nach E. Grüneisen, Handbuch d. Physik X, S. 28.

Atomwärme entspricht und umgekehrt. Der steile Abfall von Θ_D bei tiefen Temperaturen, bei denen sich die zusätzliche Elektronenwärme am deutlichsten bemerkbar macht, veranschaulicht diese Tatsache. Zwischen 30 und 120° abs durchläuft Θ_D ein breites Maximum, fällt aber dann erst langsam und schließlich rasch auf verschwindende Werte ab. Das Maximum liegt in dem Gebiet, wo die C_v - T -Kurve ihren Wendepunkt durchlaufen hat und noch steil ansteigt; hier ist Θ_D gegen eine Variation von C_v am unempfindlichsten. Bei höheren Temperaturen wird jedoch Θ_D in dem Maße, wie sich die C_v -Kurve dem Grenzwert $3R = 5,958 \text{ cal/}^\circ$ nähert, außerordentlich stark durch geringe zusätzliche Wärmeeffekte — hier offensichtlich die Elektronenwärme — beeinflusst, und zwar herabgedrückt. Außer den Ferromagnetica Fe, Co, Ni ist bisher wohl kaum ein Metall bekannt, das durch einen absonderlichen Verlauf der Θ_D - T -Kurve die Anwesenheit der Elektronenwärme im gesamten Temperaturbereich so deutlich verrät wie das Palladium.

II. Welcher Temperaturfunktion folgt aber diese Elektronenwärme? Untersuchen wir probe-weise an zweiter Stelle den Θ_D - T -Verlauf, wenn die Elektronenwärme C_{e1} mit der bei Helium- und Wasserstofftemperaturen gültigen Formel bis Zimmertemperatur in Rechnung gestellt wird.

$$\Theta_D = D(C_v - 31 \cdot 10^{-4} T) \quad (6b)$$

Wir wissen zwar, daß diese Darstellung bei 1000° abs bestimmt versagt (s. A 4), immerhin können wir aber so feststellen, wann und wo die Abweichungen vom linearen Gesetz beginnen. Die erhaltenen Θ_D -Werte stehen in Tab. 2, Spalte 8, und sind in Abb. 2 durch die punktierte Kurve II veranschaulicht. Man erkennt, daß Θ_D bei tiefen Temperaturen bis etwa 40° abs konstant ist, um dann monoton stark anzusteigen. Ein solcher Verlauf der Θ_D - T -Kurve wird bei einem Element „ohne Gruppenbildung“ niemals beobachtet. Physikalisch würde er bedeuten, daß die Grenzfrequenz mit steigender Temperatur schneller wird, wozu kein ersichtlicher Grund vorliegt. Da dieser Θ_D -Verlauf zu kleinen Atomwärmen entspricht, wird er offensichtlich dadurch vorge-täuscht, daß die Elektronenwärme nach Gl. (6b) zu hoch angesetzt ist, und daß die Abweichungen vom linearen Gesetz — und zwar Unterschreitungen — bereits dicht oberhalb von Wasserstofftemperaturen beginnen. Tatsächlich dürfte das

schon oben erwähnte, auf Abb. 1 bemerkbare Zurückbleiben der ausgeglichenen C_v -Werte gegenüber der Pickardschen Kurve oberhalb 20° abs auf das beginnende Versagen des linearen Gesetzes für C_e zurückzuführen sein.

III. Um zu einer rationalen Darstellung der Verhältnisse zu gelangen, erinnerten wir uns, daß Mott zuerst auf eine Proportionalität zwischen C_e und $\chi_e T$ bei freien Elektronen hingewiesen hat, wobei χ_e die von den Elektronen herrührende paramagnetische Atomsuszeptibilität bedeutet¹².

Abb. 2. Verlauf der Θ_D -Werte des Palladiums für verschiedene Berechnungsarten. Näheres siehe Text.

Wird mit χ_D die diamagnetische Atomsuszeptibilität der positiven Metallionen und mit χ_A die experimentell gemessene Atomsuszeptibilität bezeichnet, so gilt

$$\chi_A = \chi_e - |\chi_D| \quad (7)$$

Nach Mott ergibt sich bei tiefen Temperaturen für das Verhältnis

$$C_e / \chi_e T = \pi^2 k^2 / 3 \mu^2 \quad (8)$$

(μ das Bohrsche Magneton). Für den Fall eines Paramagnetismus „kollektiver“ Elektronen tritt auf die rechte Seite von Gl. (8) noch ein Faktor, der die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter berücksichtigt, sich aber numerisch nicht ohne weiteres feststellen läßt¹³. Wir

¹² Mott, Proc. phys. Soc. **47**, 571 [1935],

¹³ E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **154**, 656 [1936].

sind nun *versuchsweise* so vorgegangen, daß wir 1. für den gesamten Temperaturbereich die Proportionalität zwischen C_e und $\chi_e T$ angenommen und 2. den Proportionalitätsfaktor in der Weise normiert haben, daß die resultierende Formel bei tiefsten Temperaturen in das lineare Gesetz einmündet. Wir erhalten so unter Berücksichtigung von (3) die Beziehung

$$C_e = \frac{31 \cdot 10^{-4} \chi_e T}{\chi_{e_0}}; \quad (9)$$

in dieser bedeutet χ_e die temperaturabhängige Elektronenssuszeptibilität und χ_{e_0} deren Wert bei den tiefsten Temperaturen. Für χ_A liegen Messun-

Abb. 3. Verlauf der Elektronenwärme C_e des Palladiums.

gen von K. Onnes und Oosterhuis zwischen 14° abs und Zimmertemperatur¹⁴, anschließend bis 450° C solche von Guthrie und Bourland vor¹⁵, deren Ergebnisse gut zu den holländischen Werten passen. Durch Extrapolation der gegen T aufgetragenen $1/\chi_A$ -Werte, die freilich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, finden wir unter Berücksichtigung der temperaturunabhängigen diamagnetischen Atomsuszeptibilität¹⁶ des Palladiums von $\chi_D = -58 \cdot 10^{-6}$ schließlich χ_{e_0} zu $1390 \cdot 10^{-6}$. Wir erhalten dann aus Gl. (9)

$$C_e = 2,22 \cdot \chi_e T [\text{cal}/^\circ] \quad (10)$$

für die „kollektive“ Elektronenwärme. Diese Funktion ist auf Abb. 3 an Hand der Meßpunkte für die Suszeptibilität eingetragen. Zu der geringen Extrapolation oberhalb von 700° abs wurde

die Curie-Weißsche Beziehung

$$\chi_e = \frac{C'}{T - \Theta'} - \chi_D \quad (11)$$

benutzt ($C' = 3,044 \cdot 10^{-3}$ und $\Theta' = -227^\circ$). Vom Nullpunkt ausgehend ist noch gestrichelt die von Pickard bei Helium-Wasserstofftemperaturen gefundene, linear mit T ansteigende Elektronenwärme C_{e_1} vergleichsweise eingezeichnet.

Die so festgelegte Elektronenwärme C_{e_2} befriedigt nun die experimentellen Daten für die Atomwärme überraschend gut. In Tab. 2 sind in Spalte 9 die aus Abb. 3 abgelesenen C_{e_2} -Werte, in Spalte 10 die $C_p - C_{e_2}$ -Werte und in der letzten Spalte die daraus resultierenden Θ_D -Werte angegeben. Letztere sind ferner als Kurve III in Abb. 2 eingetragen. Man erkennt sofort, daß bis auf einen geringfügigen Gang und kleinere Unregelmäßigkeiten die so ermittelten Θ_D -Werte nunmehr nahezu konstant sind und jedenfalls systematische Abweichungen nach hohen Temperaturen zu nicht mehr zeigen. Man darf nicht übersehen, daß man sich bei 0° C in der Nähe des Äquipartitionswertes $3R$ befindet, und hier der Θ_D -Wert gegen geringe Fehler von C_p sehr empfindlich ist; eine Abweichung von 0,1% in C_p spiegelt sich in einer Abweichung von fast 1% von Θ_D wider. Das bedeutet aber, daß C_e bei dieser Temperatur auf 1,5% genau festgelegt sein muß.

Die gefundene gute Übereinstimmung ermutigte uns, zu untersuchen, ob auch oberhalb von Zimmertemperatur die aufgestellten Beziehungen für C_p , $C_p - C_v$ und C_{e_2} noch anwendbar sind. Wie diese Prüfung zwischen 300 und 1000° abs ausfällt, geht aus Tab. 3 hervor. Für die C_p -Werte wurde die oben von Jäger und Veenstra angegebene Funktion benutzt (s. C1). Die letzte Spalte zeigt, daß die so ermittelten Werte für den Anteil des Gitters an der Atomwärme sich sehr allmählich dem Grenzwert von $5,958$ cal nähern und ihn erst bei etwa 1000° erreichen. Auch dieses Ergebnis muß als befriedigend bezeichnet werden. Eine Verfolgung zu noch höheren Temperaturen haben wir jedoch nicht vorgenommen, wohl bewußt, daß der Gültigkeitsbereich *aller* verwendeten Beziehungen — insbesondere auch der immer mehr ins Gewicht fallenden $C_p - C_v$ -

¹⁴ H. K. Onnes u. E. Oosterhuis, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden 139e; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 1914, 1033.

¹⁵ A. N. Guthrie u. L. T. Bourland, Physic. Rev. 37, 303 [1931].

¹⁶ Siehe z. B. E. Stoner, Magnetism and matter, S. 516/517, Methuen & Co. [1934].