

Schmelzentropie und Widerstandsverhältnis am Schmelzpunkt einiger mehrwertiger Metalle*.

Von
A. Knappwost.

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Tübingen.

Mit 5 Abbildungen.

(Eingelangt am 12. April 1954.)

Eine aus der Elektronentheorie der Metalle ableitbare Beziehung zwischen Widerstandsverhältnis am Schmelzpunkt und Schmelzenthalpie wird als eine solche zwischen Widerstandsverhältnis und Schmelzentropie gedeutet. Sie erweist sich entgegen bisherigen Befunden auch bei den Metallen Zink, Blei und insbesondere Aluminium, dem man eine Sonderstellung einräumen zu müssen glaubte, als sehr gut erfüllt.

Die Meßergebnisse wurden mit einer neuen Methode der Widerstandsmessung (Druckguß-Einbettverfahren) gewonnen, bei welcher der die bisherigen Messungen häufig stark störende Einfluß des Volumsprunges am Schmelzpunkt ausgeschaltet wird.

Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist so gut, daß stärkere Abweichungen von der abgeleiteten Beziehung als Kriterium für einen Anstieg der Leitfähigkeits-elektronenkonzentration und damit für eine Änderung der Koordinaten beim Übergang in den flüssigen Zustand anzusehen sind.

Ein bei vielen elementaren Metallen schon früher¹ erkannter Parallelismus zwischen Schmelzwärme und Widerstandsverhältnis am Schmelzpunkt $\frac{\rho_n}{\rho_{\text{fest}}}$ läßt sich leicht zu einem solchen zwischen Widerstandsverhältnis und Schmelzentropie erweitern, der vom Standpunkt der *Matthiessenschen* Regel von vornherein naheliegender erscheint².

* Herrn Prof. Dr. *Ludwig Ebert* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹ *F. v. Hauer*, Ann. Physik **51**, 189 (1916).

² *A. Knappwost*, Habilitationsschrift, Techn. Hochschule Karlsruhe (1943).

Die Betrachtung der Wechselwirkung der Leitfähigkeitselektronen mit den Gitterschwingungen liefert in der Elektronentheorie der Metalle für die elektrische Leitfähigkeit σ den Ausdruck

$$\sigma = \frac{e^2}{m} \frac{M \Theta^2}{T} \cdot \frac{n_l}{n} \cdot \varphi. \quad T \gg \Theta. \quad (1)$$

Dabei wird ein schwingender Gitterbaustein der Masse M als harmonischer Oszillator betrachtet, wodurch die charakteristische Temperatur Θ in die Gleichung kommt. In Gl. (1) ist ferner e die Elektronenladung, m die Elektronenmasse, $\frac{n_l}{n}$ die Zahl der Leitfähigkeitselektronen pro Atom, T die absolute Temperatur und schließlich φ ein unter anderem die Wellenzahl enthaltender Faktor, der nach *Fröhlich*³ monoton mit der Kernladungszahl abfällt und für den der gleiche Autor eine empirische Beziehung angegeben hat. Für die folgenden Überlegungen benötigen wir, da sich alle anderen Faktoren bei der Bildung des Widerstandsverhältnisses $\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}} = \frac{\sigma_{fest}}{\sigma_{fl}}$ fortheben, nur die Proportionalität zwischen σ einerseits und $\frac{n_l}{n}$ und Θ^2 anderseits. Es ist

$$\sigma = \text{prop} \frac{n_l}{n} \Theta^2 \quad (2)$$

eine Beziehung, die sich auf

$$\sigma = \text{prop} \Theta^2 \quad (3)$$

reduziert, wenn sich die Leitfähigkeitselektronenkonzentration beim Phasenübergang fest-flüssig nicht ändert. Ist nun die *Debye*-Temperatur für den Festkörper Θ_{fest} und für die Schmelze Θ_{fl} , wobei man aus der Definitionsgleichung für die *Debye*-Temperatur

$$h \nu_g = k \cdot \Theta \quad (4)$$

erkennt, daß wegen der kleineren Bindungskraft im flüssigen Zustand und der dadurch niedrigeren Grenzfrequenz ν_g gelten muß $\Theta_{fest} > \Theta_{fl}$, so folgt aus Gl. (3)

$$\left(\frac{\sigma_{fest}}{\sigma_{fl}} \right)_{Sm} = \left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}} \right)_{Sm} = \left(\frac{\Theta_{fest}}{\Theta_{fl}} \right)^2. \quad (5)$$

Θ ist über die Zustandssumme Z des linearen harmonischen Oszillators mit der freien Energie pro Atom f verknüpft

$$f_{fest} = k \cdot T_s \ln Z_{fest} + f_{0fest} \quad (6)$$

bzw.

$$f_{fl} = k \cdot T_s \ln Z_{fl} + f_{0fl}.$$

³ H. *Fröhlich*, Elektronentheorie der Metalle. Berlin. 1936.

Hierin bedeutet k die *Boltzmannsche* Konstante, und das Auftreten des Summanden $f_{0\text{fest}}$ bzw. $f_{0\text{fl}}$ erklärt sich daraus, daß das Atom in der Gleichgewichtslage schon diese Energie besitzt.

Für das Zweiphasengleichgewicht fest-flüssig ersetzen wir die Gleichgewichtsbedingung der Gleichheit der chemischen Potentiale

$$\mu_{\text{fest}} = \mu_{\text{fl}} \quad (7)$$

unter Vernachlässigung der Volumarbeit durch

$$F_{\text{fest}} = F_{\text{fl}} = N_L f_{\text{fest}} = N_L \cdot f_{\text{fl}} \quad (8)$$

(N_L : *Loschmidtsche* Zahl) oder

$$f_{\text{fest}} = f_{\text{fl}}. \quad (9)$$

Da $N_L (f_{0\text{fest}} - f_{0\text{fl}})$, wenn wir wieder die Volumeffekte vernachlässigen, gleich der Schmelzenthalpie $L_p = N_L \cdot l_p$ ist, wobei l_p als „Schmelzwärme pro Atom“ bezeichnet werden möge, ergibt sich aus Gl. (6)

$$\frac{Z_{\text{fl}}}{Z_{\text{fest}}} = e^{\frac{l_p}{k T_s}}. \quad (10)$$

Unter der vereinfachenden Annahme, daß alle Atome mit der einheitlichen, durch Gl. (4) gegebenen Grenzfrequenz ν_g schwingen, berechnet sich die Zustandssumme für den linearen harmonischen Oszillator zu

$$Z = \sum e^{\frac{n \cdot h \nu_g}{k T}} = \frac{1}{1 - e^{-\frac{h \nu_g}{k T}}}. \quad (11)$$

Für $k T \gg h \nu_g$ folgt nach Reihenentwicklung der Exponentialfunktion und Abbrechen nach dem zweiten Gliede

$$Z = \frac{k T}{h \nu_g} \quad (12)$$

und für den räumlichen Fall

$$Z = \left(\frac{k T}{h \nu_g} \right)^3 \quad (13)$$

Am Schmelzpunkt T_s ist dann

$$\frac{Z_{\text{fl}}}{Z_{\text{fest}}} = \left(\frac{\nu_{g\text{fest}}}{\nu_{g\text{fl}}} \right)^3 = e^{\frac{l_p}{k T_s}}, \quad (14)$$

woraus für das Widerstandsverhältnis am Schmelzpunkt unter Berücksichtigung von Gl. (3) schließlich folgt

$$\frac{\varrho_{\text{fl}}}{\varrho_{\text{fest}}} = \frac{\sigma_{\text{fest}}}{\sigma_{\text{fl}}} = e^{\frac{2}{3} \frac{l_p}{k T_s}}. \quad (15)$$

Diese Gleichung ist schon früher in ähnlicher Weise von *Mott*⁴ abgeleitet worden. Durch Erweiterung des Exponenten mit N_L wird daraus

$$\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}} = e^{\frac{2}{3} \frac{S_p}{R}} \quad (16)$$

Mit Gl. (16) ist die gesuchte Beziehung zwischen Widerstandsverhältnis am Schmelzpunkt und Schmelzentropie S_p gefunden. Es ist bemerkenswert, daß nur die Gaskonstante R , aber außer S_p keine weitere für den betreffenden Stoff charakteristische Größe in die Gleichung eingeht. Ersetzen wir das Widerstandsverhältnis durch den Widerstandssprung am Schmelzpunkt $\frac{\Delta\varrho}{\varrho_{fest}}$, so ergibt sich

$$\frac{\Delta\varrho}{\varrho_{fest}} = \frac{2}{3} \frac{S_p}{R} + \frac{2}{9} \frac{S_p^2}{R^2} + \frac{4}{81} \frac{S_p^3}{R^3} + \dots \quad (17)$$

und wegen der schnellen Konvergenz der Reihe bei den kleinen Werten des Exponenten in Gl. (16) in erster Näherung Proportionalität zwischen Widerstandssprung und Schmelzentropie. Ein solcher Zusammenhang war schon früher von uns ausgesprochen worden⁵. Die wesentliche Voraussetzung für die Gültigkeit von Gl. (16) und (17) ist die, daß die Leitfähigkeitselektronenkonzentration $\frac{n_f}{n}$ beim Übergang in die Schmelze konstant bleibt. Die vereinfachende Annahme, daß alle Atome je einer Phase mit der konstanten *Debye*-Grenzfrequenz schwingen, scheint sich dagegen nach unserer Ansicht nicht schwerwiegend auszuwirken, da bei der Quotientenbildung ein Korrekturfaktor, der die Mitwirkung des gesamten Schwingungsspektrums berücksichtigen müßte, wenigstens in erster Näherung herausfällt. Während die Beziehungen (15) oder (16) bei den einwertigen Metallen sich als recht gut erfüllt erwiesen haben, haben sich bei der Anwendung der Gleichungen auf zwei- und dreiwertige Metalle größere Diskrepanzen ergeben, so daß der Gültigkeitsbereich der Gleichungen im Hinblick auf die gemachten Vereinfachungen doch als begrenzt erschien. Wir zeigen im folgenden, daß im Gegensatz zu der bisherigen Meinung auch bei den von uns untersuchten Metallen Zink, Blei und insbesondere dem dreiwertigen Aluminium, dem *Perlitz*⁶ wegen des auffallend kleinen Widerstandsverhältnisses von 1,6 eine Sonderstellung einräumen zu müssen glaubte, die abgeleiteten Gleichungen sehr gut erfüllt sind, so daß ihr Gültigkeitsbereich sehr viel weiter gehen dürfte, als bisher angenommen wurde.

Die Durchsicht der von *Perlitz* zusammengestellten Meßergebnisse über das Widerstandsverhalten bei den verschiedenen Metallen führt

⁴ *N. F. Mott*, Proc. Roy. Soc. London 146, 465 (1934).

⁵ *A. Knappwost*, loc. cit. Anm. 2.

⁶ *H. Perlitz*, Phil. Mag. 7, 1148 (1926).

zu dem Verdacht, daß in vielen Fällen der Einfluß des relativ kleinen Volumensprunges beim Schmelzen bzw. Erstarren auf das Meßergebnis unterschätzt wurde. Während wir bei den vorangegangenen Rechnungen diesen vernachlässigen konnten und mit der freien Energie, statt, wie es nötig gewesen wäre, mit der freien Enthalpie rechnen konnten, darf man das bei der Bestimmung des Widerstandsverhältnisses nicht tun. Beim Erstarren der Metalle verteilt sich nämlich der Volumverlust Δv nicht gleichmäßig auf Länge und Querschnitt des metallischen Leiters und setzt damit die Widerstandskapazität $\int \frac{dl}{q}$ nicht etwa nur um $\frac{1}{3} \frac{\Delta v}{v_{\text{fest}}}$ herauf, sondern kann den Leiter an manchen Stellen scharf einschnüren, so daß sich völlig entstellte Meßwerte für das Widerstandsverhältnis ergeben können.

Experimentelle Methodik.

Abgesehen von den Untersuchungen an Zink, das mit der von uns beschriebenen Kraftmethode⁷ vermessen wurde, bei der ebenfalls durch richtige Führung des Wärmeflusses bei der Abkühlung der Schmelze der auf den Volumsprung zurückgehende Erstarrungslunker an eine solche Stelle verlegt wird, an der er das Meßergebnis nicht beeinflusst, wurde eine neu entwickelte Methode (Druckguß-Einbettmethode) zur Widerstandsbestimmung angewendet.

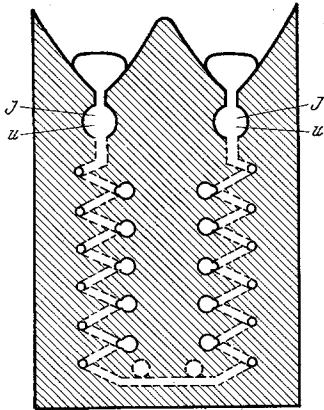


Abb. 1. Hohlform zur Aufnahme der Metallwendel mit Reservoiren zur Ausschaltung der Erstarrungskontraktion.

Der Widerstand wurde nach dieser neuen Methode im flüssigen wie im festen Zustand an einer schraubenförmigen Drahtwendel gemessen, die durch Ausgießen einer Hohlform mit dem flüssigen Metall hergestellt wurde. Diese Hohlform entstand durch Einbetten eines Wachsmodells der Drahtprobe in eine keramische Einbettmasse (Quarz mit verseifendem Äthylsilikat als Bindemittel) und späteres Ausbrennen dieses Wachsmodells. Wie Abb. 1 zeigt, sitzt bei unserer Methode jeder Windung der Hohlform ein etwa kugelförmiges Reservoir auf, das den elektrischen Widerstand der Metallprobe nicht beeinflusst und dessen für die Abkühlungsgeschwindigkeit maßgebende spezifische Oberfläche (Oberfläche pro Volumen) kleiner ist als die der zugeordneten Windung. Außerdem wurden die Reservoirs alle nach der Achse des Einbettmassenzylinders verlegt. Ihr Inhalt blieb also bei der Abkühlung am längsten flüssig, so daß beim Erstarren des Metalles in den Windungen Schmelze aus diesen Reservoiren nachgesaugt werden konnte. Die Wirksamkeit dieses Verfahrens ließ sich nach der Freilegung der Drahtwendel nach dem Abschluß der Messungen gut erkennen: Alle Reservoirs

⁷ A. Knappwost, Z. Elektrochem. 56, 594 (1952); 57, 618 (1953).

enthielten den Erstarrungslunker; die Drahtwindungen dagegen waren satt ausgefüllt und lunkerfrei.

Der elektrische Widerstand ergab sich durch Strom- und Spannungsmessung. Die Stromelektroden, ebenso die Spannungssonden tauchten in Kugeln des metallischen Leiters ein, die sich an den Enden der Drahtwendel befanden (Abb. 1). Wegen des großen Querschnittes konnte der Widerstand dieser Kugeln vernachlässigt werden. Aus dem gleichen Grunde spielte eine Verunreinigung durch das Elektrodenmaterial (Cr-Ni-Draht) keine

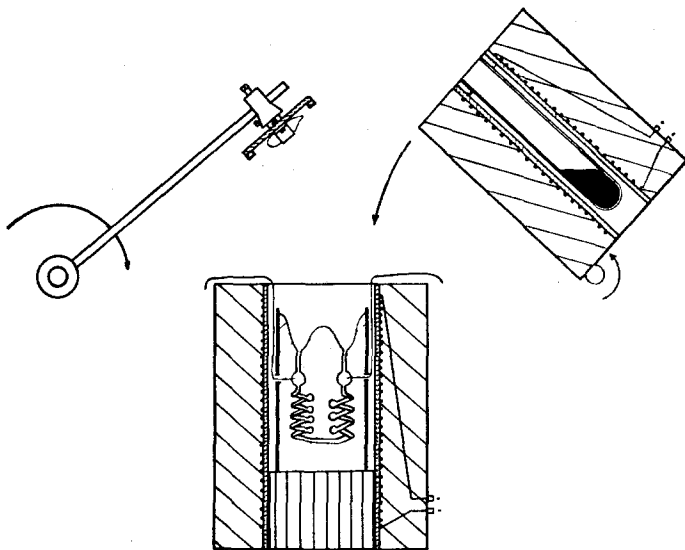


Abb. 2. Versuchsanordnung zur Druckguß-Einbettmethode schematisch.

Rolle. Wegen der Unabhängigkeit der Strom- und Spannungselektroden voneinander wurden die Stromübergangswiderstände, wie man leicht übersieht, nicht mitgemessen. Bei der Spannungsmessung waren eventuelle Übergangswiderstände wegen der sehr großen Instrumentenwiderstände ohne Belang.

Zur Füllung der Hohlform wurde das in einem *Tammann*-Tiegel in einem kippbaren elektrischen Ofen vorgeschmolzene Metall zunächst auf die Gußmulde des stark vorehitzten Einbettmassenzylinders gegossen (Abb. 2). Beim Ausschaben der Gußmulde aus dem kompakten Einbettmassenzylinder blieb eine sattelförmige Erhebung ausgespart, die einen Kurzschluß der beiden Leiterenden durch das flüssige Metall verhinderte. Da die Schmelze, meistens durch Oberflächenspannungskräfte gehalten, in die Gußkanäle der Hohlform nicht von selbst einfloß oder diese beim selbständigen Einsickern nicht satt zu erfüllen pflegte, wurde durch Aufpressen eines ebenfalls schwenkbaren Deckels auf die Gußmulde ein Druckguß dadurch erreicht, daß eine unter dem schwenkbaren Deckel befestigte, mit CCl_4 gefüllte Gelatine kapsel über der Gußmulde platzte und der Dampfdruck des CCl_4 das flüssige Metall in die Hohlform preßte.

Die Temperatur des metallischen Leiters war durch die Temperatur des Einbettmassenkörpers vorgegeben. Bei sehr langsamer Abkühlung bzw.

Aufheizung, die in allen Fällen eingehalten wurde, blieb der Temperaturgradient im Einbettmassenzylinder sehr klein. Dadurch wurde erreicht, daß die Metallwendel in jedem Zeitpunkt über ihre ganze Ausdehnung eine nahezu konstante Temperatur besaß.

Zur Verhinderung der Oxydation befand sich die ganze Anordnung in einem evakuierten Stahlkessel. Die notwendigen Schwenk- und Kippoperationen ließen sich von außen über abgedichtete Achsen durchführen.

Ergebnisse.

Blei: Abb. 3 gibt die ρ - T -Kurve wieder, die nach der neuen Methode an Blei von einem Reinheitsgrad von $> 99,99$ Gewichtsprozent erhalten

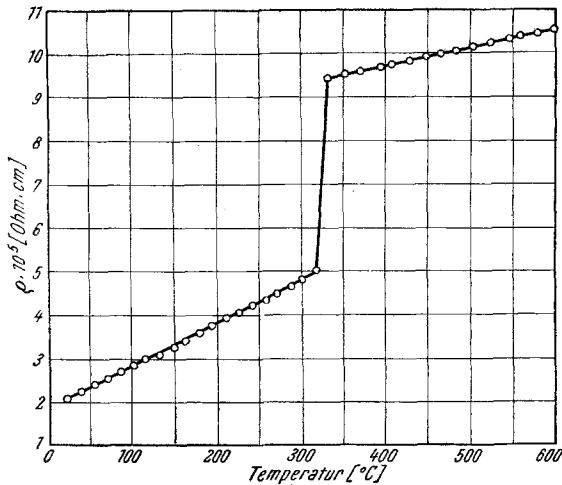


Abb. 3. ρ - T -Kurve von Blei im festen und flüssigen Zustand.

wurde. Im Gegensatz zu *Pietenpol* und *Miley*⁸ fanden wir bis zum Schmelzpunkt des Bleis einen nahezu linearen Verlauf des spezifischen elektrischen Widerstandes, wie ihn auch Gl. (1) verlangt. Der manchmal beobachtete stärker als lineare Anstieg des Widerstandes schon mehr als 100° unter dem Schmelzpunkt scheint auf eine Zweiphasigkeit von nicht ganz reinem Blei zurückzuführen zu sein. Bildet die Verunreinigung mit dem Grundmetall ein eutektisches System, so werden, mit der eutektischen Temperatur beginnend, die Primärkristalle des Pb mit zunehmender Temperatur immer stärker von schlechter leitender Restschmelze umhüllt. Man kann quantitativ zeigen, daß die Widerstand-Temperatur-Kurve in solchen Fällen dicht unterhalb des Schmelzpunktes sich stärker krümmt. Die Erscheinung hat mit einem zunehmend stärkeren Platzwechsel im Festkörper unmittelbar vor dem Schmelz-

⁸ *W. B. Pietenpol* und *H. A. Miley*, *Physic. Rev.* **34**, 1588 (1929).

punkt nichts zu tun. Als Widerstandsverhältnis fanden wir an drei verschiedenen Proben

$$2,16; \quad 2,06; \quad 2,13.$$

Mittelwert: $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{exp} = 2,12$; nach Gl. (16) berechnet: $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{theor} = 2,08$.

Für die Berechnung des Wertes $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{theor} = 2,08$ legten wir einen Wert

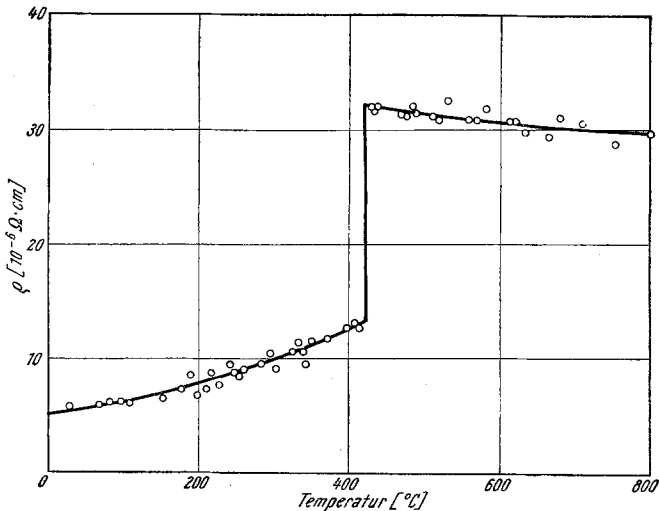


Abb. 4. ϱ - T -Kurve von Zink im festen und flüssigen Zustand mit Hilfe der Kraftmethode vermessen.

$L_p = 1310 \frac{\text{cal}}{\text{Grammatom}}$ zugrunde, der als Mittelwert in einem Tabellenwerk angegeben wird⁹. Aber auch dann, wenn wir den kleineren Wert $L_p = 1224 \frac{\text{cal}}{\text{Grammatom}}$ zugrunde legen, den *Magnus* und *Oppenheimer*¹⁰ angeben, ist mit $\left(\frac{\varrho_{fl}}{\varrho_{fest}}\right)_{theor} = 1,98$ die Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten Wert noch gut.

Zink: Auch diese Messungen wurden an einem sehr reinen Material mit einem Zinkgehalt von 99,995 Gewichtsprozent vorgenommen. Die verwendete Kraftmethode, die speziell für Metalle entwickelt worden war, die mit dem Tiegelmateriale stärker reagieren, liefert allerdings nicht so genaue Ergebnisse, weshalb wir der Krümmung der ϱ - T -Kurve des festen Zinks in Abb. 4 kein großes Gewicht beimessen. Die auffallend

⁹ *D'Ans-Lax*, Taschenbuch für Chemiker und Physiker. Berlin. 1943.

¹⁰ *A. Magnus* und *F. Oppenheimer*, Z. anorg. Chem. 168, 305 (1927).

flache, möglicherweise ein flaches Minimum durchlaufende ρ - T -Kurve des flüssigen Zinks finden wir aber auch in einer Zusammenstellung von *Borelius*¹¹ wiedergegeben. Das interessante Phänomen bedarf noch weiterer Untersuchungen. Aus der Kurve der Abb. 4 entnehmen wir ein Widerstandsverhältnis

$$\left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}} \right)_{exp} = 2,4 \quad \left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}} \right)_{theor} = 2,34 \text{ bzw. } 2,2.$$

Der erste nach Gl. (16) berechnete Wert basiert auf einer Schmelzenthalpie des Zinks von $1750 \frac{\text{cal}}{\text{Grammatom}}$, der zweite auf einer solchen

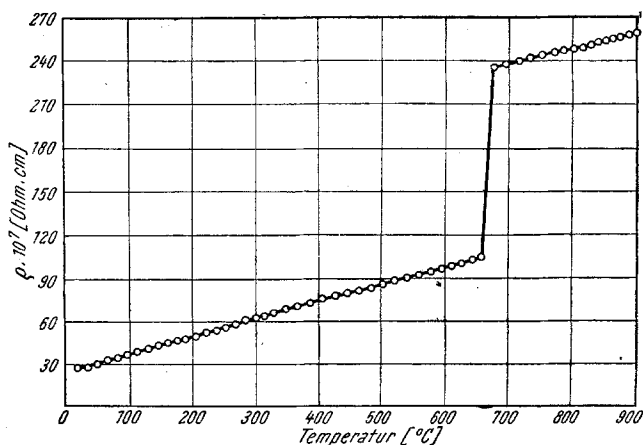


Abb. 5. ρ - T -Kurve von Aluminium im festen und flüssigen Zustand.

von $1,6 \cdot 10^3 \frac{\text{cal}}{\text{Grammatom}}$. Beide Werte wurden in einem Tabellenwerk angegeben¹². Im Hinblick darauf, daß das Zink eine merkliche Anisotropie der Leitfähigkeit zeigt, ist das Metall zur Prüfung der Theorie nicht sehr gut geeignet. Immerhin ist die Übereinstimmung des gemessenen und der berechneten Werte befriedigend.

Aluminium: Bei diesem Metall war die Differenz zwischen Theorie und Experiment mit $\left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}} \right)_{exp} = 1,6$ und $\left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}} \right)_{theor} = 2,0$ besonders groß. Da uns einerseits sehr reines Aluminium mit einem Gehalt von 99,999 Gewichtsprozent Aluminium zur Verfügung stand, andererseits sichere L_p -Werte nach einer Arbeit von *F. E. Wittig*¹³ vorlagen, war

¹¹ *Borelius*, Beitrag in *G. Masing*, Handbuch der Metallphysik, Bd. I, 1. Leipzig, 1935.

¹² *H. Staudé*, Physikalisch-chemisches Taschenbuch. Leipzig, 1945.

¹³ *F. E. Wittig*, Z. Metallkunde **43**, 158 (1952).

hier eine schärfere Prüfung der Theorie und der Frage, ob dem Aluminium bezüglich seines elektrischen Verhaltens in der Schmelze eine Sonderstellung einzuräumen ist, möglich (Abb. 5).

An zwei Proben, die wiederholt bei fallender und steigender Temperatur vermessen wurden, ergab sich $\left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}}\right)_{exp} = 2,37$ bzw. 2,25. Als Mittelwert $\left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}}\right)_{exp} = 2,31$; $\left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}}\right)_{theor} = 2,35$. Der Wert $\left(\frac{\rho_{fl}}{\rho_{fest}}\right)_{theor} = 2,35$ ist mit einer Schmelzenthalpie des Aluminiums $L_p = 2475 \frac{cal}{Grammatom}$ berechnet worden¹⁴.

Wie die Ergebnisse zeigen, erweist sich die Gl. (16) trotz der verschiedenen Vernachlässigungen und Vereinfachungen als überraschend gut erfüllt. Diese Vereinfachungen bestanden darin, daß wir anstatt mit dem ganzen Schwingungsspektrum mit der *Debyeschen* Grenzfrequenz ν_g rechneten, daß wir ferner einen harmonischen Oszillator betrachteten, obgleich Anharmonizitätsglieder zu berücksichtigen gewesen wären, und daß wir schließlich bei der Entwicklung der *e*-Funktion in eine Reihe diese nach dem zweiten Glied abbrachen. Diese Vereinfachungen heben sich bei der Quotientenbildung offenbar in erster Näherung fort. Die Bedeutung der Beziehung zwischen Widerstandssprung am Schmelzpunkt und Schmelzentropie dürfte vor allen Dingen darin bestehen, daß stärkere Abweichungen von dem theoretisch zu erwartenden Wert Hinweise auf eine Änderung der Leitfähigkeits-elektronenkonzentration und damit auf eine Änderung der Koordination beim Übergang in die Schmelze liefern.

Bei diesen Untersuchungen erfreute ich mich der Mitarbeit von Herrn cand. phys. *G. Bühler*, der die Messungen an Pb und Al ausführte.

¹⁴ *F. E. Wittig*, loc. cit.