

Die Unterschiede der aus optischen und elektrischen Messungen erhaltenen Werte des Bandabstandes ΔE_0 liegen noch innerhalb der derzeitigen Grenzen der Genauigkeit ihrer Bestimmung; vor allem sind keine einseitigen Abweichungen der optischen von den elektrischen Werten zu erkennen, die auf einen systematischen Fehler bei der Bestimmung der Bandkante hinweisen könnten. Andererseits sind aber die Unterschiede so groß, daß die gelegentlich

angewandte Bestimmung des Temperaturkoeffizienten aus der elektrisch gemessenen Bandbreite bei 0° K und der optisch ermittelten Lage der Absorptionskante bei Raumtemperatur zu weniger genauen Werten führt.

Für die Überlassung der Proben bin ich den Herren Dr. O. G. Folberth und Dr. R. Gremmelmayer, für die Mitteilung der elektrischen Daten der untersuchten Proben Herrn Dr. H. Weiß zu Dank verpflichtet.

Ergebnisse der Tief temperaturforschung XV. Zum Nachweis der Elektronenwärme in Metallen

Von KLAUS CLUSIUS und HANS HEINRICH BÜHLER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich
(Z. Naturforsch., **10 a**, 930—938 [1955]; eingegangen am 2. September 1955)

Bisher wurde die Elektronenwärme C_e der Metalle, die nach Sommerfeld eine lineare Funktion der Temperatur ist, meist unterhalb von 20° K im T^3 -Gebiet bestimmt. Dabei soll sich die Atomwärme konstanten Volumens C_v aus der Gitterwärme C_g und dem Elektronenanteil C_e additiv zusammensetzen. Als Parameter treten die Debyesche charakteristische Temperatur Θ_g^* für das Gitter und der Koeffizient γ für die Elektronenwärme auf:

$$C_v = C_g + C_e = 464,5(T/\Theta_g^*)^3 + \gamma T.$$

Es wird nun gezeigt, daß die γ -Werte auch bei „mittleren“ Temperaturen zu fassen sind. Dieser Bereich, bei dem sich die Gitterwärme von unten her dem Äquipartitionswert von $3R$ cal/ $^\circ$ g·Atom nähert, wird im folgenden kurz Äquipartitionsgebiet genannt. Wir kommen zu folgenden Feststellungen:

1. Man findet im Äquipartitionsgebiet bei allen Metallen für die beobachteten C_v -Werte einen mehr oder weniger ausgeprägten Abfall der Debyeschen Θ -Werte mit steigender Temperatur. Dieser Abfall verrät das Auftreten einer zusätzlichen Wärmekapazität, die nach Größe und Temperaturabhängigkeit die Eigenschaften der Elektronenwärme C_e hat.

2. Korrigiert man die beobachteten C_v -Werte für diese Elektronenwärme und sucht man für die reine Gitterwärme ($C_v - C_e$) die Θ_g -Werte auf, so konvergieren letztere mit steigender Temperatur nach einem konstanten Wert hin. Dies ist verständlich, da bei nahezu voller Anregung der Schwingungsenergie die exakte Form des gittertheoretischen Spektrums nicht sehr ins Gewicht fällt. Man kann dann ein Debyesches „Ersatzspektrum“ an Stelle des wahren Spektrums des Gitters zur Beschreibung von C_g benutzen. Der im Äquipartitionsgebiet gefundene Θ_g -Wert ist von dem für tiefe Temperaturen geltenden Θ_g^* -Wert im allgemeinen verschieden.

3. Die Debye-Funktion ist nicht nur im T^3 -Gebiet, sondern auch im Äquipartitionsgebiet sehr empfindlich gegen die an sich geringfügige additive Elektronenwärme. Die quantitativen Zusammenhänge werden zweckmäßig durch die Größe $-(\partial \ln \Theta / \partial C_v)_T$ angegeben, die sich berechnen läßt.

4. Gelegentlich schneidet die Kurve der unkorrigierten Θ -Werte die Temperaturachse. Geschieht dies bei der Temperatur T_0 , so läßt sich γ nach der Beziehung

$$\gamma = \frac{3R\Theta_g^2}{20T_0^3} \left(1 - \frac{1}{28} \left(\frac{\Theta_g}{T_0} \right)^2 \right)$$

berechnen. Diese Formel wird an einigen Metallen geprüft und weitgehend bestätigt.

5. Am Beispiel der metallischen Elemente Ag, Cu, Al, Mg, Tl, Zr, V, U wird der Nachweis für die Elektronenwärme im Äquipartitionsgebiet erbracht, nachdem sie früher schon bei In, Rh, Ir, Fe, Co und Ni aufgezeigt wurde. Bei den Halbleitern Ge, Si und grauem Sn, die freie Elektronen nur in sehr kleiner Konzentration enthalten, findet ein Abfall der Θ -Werte in Übereinstimmung mit der hier vertretenen Auffassung nicht statt.

Die Elektronenwärme bei hohen und sehr tiefen Temperaturen

Sommerfeld hat in einer berühmten Abhandlung gezeigt, daß die Elektronenwärme C_e eines Metalls eine lineare Funktion der Temperatur ist¹:

$$C_e = \gamma T. \quad \gamma: [\text{cal/g Atom Grad}^2] \quad (1)$$

Der Koeffizient γ hat die Größe von $2 \cdot 10^{-4}$ bei typischen Metallen wie Silber, Kupfer u. ä. und

¹ A. Sommerfeld, Z. Phys. **47**, 1 [1928]; s. a. Ann. Phys., Lpz. **28**, 1 [1937].



steigt bis $30 \cdot 10^{-4}$ bei manchen Übergangselementen wie Palladium. Er ist stets so klein, daß die spezifische Wärme der Elektronen gegenüber dem Beitrag des Gitters bei Zimmertemperatur stark zurücktritt und jahrzehntelang unbemerkt blieb. Erst nachdem Sommerfeld die Größenordnung von C_e richtig erkannt hatte, untersuchte man den Temperaturverlauf der Atomwärme genauer, um die Elektronenwärme nachzuweisen. Dafür schienen sich zwei Temperaturgebiete besonders zu eignen.

1. Bei hohen Temperaturen, d. h. oberhalb von Zimmertemperatur, ist die Atomwärme konstanten Volumens $C_v = C_g = 3 R = 5,955 \text{ cal/g Atom}^\circ$ als ein oberer Grenzwert anzusehen, soweit sie von den harmonischen Schwingungen des Gitters herrührt. Die Elektronenwärme sollte nun eine mit T zunehmende Überschreitung dieses Wertes bewirken. Doch stößt ein sicherer Nachweis gerade bei hohen Temperaturen auf erhebliche Schwierigkeiten, die teils experimenteller, teils theoretischer Natur sind. Einmal nimmt die Genauigkeit aller empirischen Unterlagen mit steigender Temperatur rasch ab. Dies gilt für die der Messung allein zugängliche Atomwärme C_p konstanten Drucks ebenso wie für die mit $C_p^2 T$ anwachsende Korrektur $C_p - C_v$. Noch unsicherer ist die nach Born bei hohen Temperaturen notwendige Berücksichtigung der Anharmonizität der Gitterschwingungen. Sie verursacht das Auftreten eines weiteren additiven Gliedes positiven oder negativen Vorzeichens, das ebenfalls T proportional ist und somit von der Elektronenwärme nicht ohne weiteres getrennt werden kann. Aus diesen Gründen sind die bei hohen Temperaturen erhaltenen Ergebnisse z. Zt. noch düftig und in der Deutung unsicher.

2. Viel günstiger liegen die Verhältnisse bei sehr tiefen Temperaturen, bei denen daher fast ausschließlich die γ -Werte gewonnen wurden. Sobald der Gültigkeitsbereich des Debyeschen T^3 -Gesetzes erreicht ist, läßt sich die Atomwärme in zwei Anteile aufspalten, worauf wohl zuerst F. Simon aufmerksam gemacht hat:

$$C_v = C_g + C_e = 464,5 (T/\Theta_g)^3 + \gamma T. \quad (2)$$

* Vergl. etwa C. J. Gorter, „Progress in Low Temperature Physics“, Beitrag J. G. Daunt, North-Holland Publishing Comp., Amsterdam 1955.

² Zuerst mitgeteilt am 16. 12. 1952 bei der Meissner-Feier der Physikalischen Gesellschaft München; ferner Referat im Chemischen Kolloquium Univ. Zürich am 3. 2. 1953.

³ K. Clusius u. L. Schachinger, Z. angew. Phys. 4, 442 [1952].

Mit sinkender Temperatur verschwindet der von den Gitterschwingungen herrührende Term proportional T^3 , wodurch das in T lineare Glied der Elektronenwärme immer schärfer hervortritt. Diese kalorimetrische Methode zur Bestimmung von γ ist für alle Metalle unterhalb 20° anwendbar, solange sie die gewöhnliche elektrische Leitfähigkeit zeigen. Supraleiter besitzen unter dem Sprungpunkt keine „normale“ Elektronenwärme. Doch läßt sich bei ihnen aus der magnetischen Beeinflussung der Sprungtemperatur die Elektronenwärme ableiten *.

Die Elektronenwärme in der Nähe des Äquipartitionswerts der Gitterwärme²

Vorbemerkung: Im folgenden wird ausschließlich die Debye-Funktion für die spezifische Wärme verwendet. Die charakteristische Temperatur Θ bezieht sich auf den aus C_p berechneten, direkt beobachteten C_v -Wert; Θ_g ^{*} ist die charakteristische Temperatur des Gitters ohne Elektronenwärme im T^3 -Gebiet, Θ_g der entsprechende Wert im Äquipartitionsgebiet.

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit dem Nachweis der Elektronenwärme bei mittleren Temperaturen. Von dieser dritten Möglichkeit haben wir verschiedentlich Gebrauch gemacht, so bei der Diskussion des Temperaturverlaufs der Atomwärme des Indiums³, Rhodiums⁴, Iridiums⁴, Tantals⁵, Platins⁶ und der Ferromagnetic⁷. Da diese recht brauchbare Methode noch kaum Beachtung gefunden hat, begründen wir unser Vorgehen im folgenden ausführlicher.

Unter „mittleren Temperaturen“ wird der Bereich verstanden, in dem die Atomwärme sich dem Äquipartitionswert von $3 R$ cal von unten her nähert. Bei den meisten Metallen – eine Ausnahme ist z. B. Beryllium⁸ – erstreckt sich dieses Gebiet von der Temperatur der flüssigen Luft bis zur Zimmertemperatur. Es liegt meßtechnisch sehr günstig, indem man hier leicht zuverlässige C_p -Werte mit der Methode des Vakuumkalorimeters erhält. Ferner ist die Korrektur ($C_p - C_v$) gut bekannt; sie wird zudem mit sinkender Temperatur rasch kleiner, um schließ-

⁴ K. Clusius u. C. G. Losa, Z. Naturforschg. 10a, 545 [1955].

⁵ K. Clusius u. C. G. Losa, Z. Naturforschg. 10a, 939 [1955].

⁶ K. Clusius, C. G. Losa u. P. Franzosini, unveröffentlicht.

⁷ K. Clusius u. L. Schachinger, Z. Naturforschg. 7a, 185 [1952].

⁸ R. W. Hill u. P. L. Smith, Phil. Mag. 44, 636 [1953].

lich ganz zu verschwinden. Außerdem fällt die Anharmonizität der Gitterschwingungen wenig ins Gewicht und kann in erster Näherung vernachlässigt werden.

Um zu erkennen, ob sich in den experimentell ermittelten C_v -Werten neben dem Gitteranteil C_g noch zusätzlich eine Elektronenwärme verbirgt, ist eine theoretische Deutung der Beobachtungen notwendig. Genau wie bei hohen Temperaturen der Äquipartitionswert von $3 R \text{ cal/}^\circ$ und bei tiefen Temperaturen das T^3 -Gesetz den C_g -Wert festlegen, muß sich in dem „mittleren“ Temperaturbereich ein Kennzeichen angeben lassen, das einen bestimmten C_g -Wert charakterisiert. Wir benutzen als Kriterium die Feststellung, daß beim Fehlen einer Elektronenwärme unterhalb des Äquipartitionswertes die Atomwärme des Gitters durch einen konstanten Θ_g -Wert beschrieben werden kann.

Diese Behauptung wirkt vielleicht nicht sofort überzeugend, weil Born, Blackman u. a. die Mängel der Debyeschen Theorie immer wieder ins Licht gerückt haben. Doch behandeln diese Forscher eher den gesamten Temperaturverlauf der Atomwärme als ihr Verhalten in der Nähe des Äquipartitionswertes. Die theoretischen Untersuchungen der letzten Jahre haben gezeigt, daß die spezifischen Wärmen zwar recht genau den langwelligen Teil des wahren Gitterspektrums festlegen, der schon bei tiefen Temperaturen angeregt ist. Dagegen läßt der Verlauf der Atomwärme bei höheren Temperaturen, bei denen auch die höheren Frequenzen wirksam werden, für die gittertheoretische Deutung einen Spielraum „wide enough to fit almost any theory“⁹. Man darf hinzufügen, wenn fast jede Theorie bei der Erregung der höheren Frequenzen den Verlauf der Atomwärme zu beschreiben geeignet ist, warum soll man dann nicht im Äquipartitionsgebiet gleich bei der Debyeschen Theorie bleiben? Dies ist genau unser Vorgehen.

Auf Abb. 1 ist als Beispiel das gittertheoretische Spektrum des Wolframs schematisch gezeichnet. Sein Verlauf fällt bei kleinen Frequenzen mit der Debyeschen Näherung mit der Grenzfrequenz ν_g^* zusammen. Dabei wird bei den tiefsten Temperaturen, d. h. im T^3 -Gebiet, der Verlauf der Atomwärme durch die charakteristische Temperatur $\Theta_g^* = h \nu_g^*/k$ beschrieben. Mit steigender Temperatur macht es sich aber bemerkbar, daß das wahre Spektrum des

Wolframgitters gegenüber dem Debyeschen idealisierten Spektrum mit der Grenzfrequenz ν_g^* nach kleinen Frequenzen hin zusammengeschoben ist. Bei Erregung des gesamten Spektrums, die praktisch schon unterhalb einer Atomwärme von $\sim 3 R \text{ cal/}^\circ$ erfolgt ist, wird daher der Schwerpunkt des mittleren Frequenzquadrats ν^2 des wahren Spektrums gegenüber ν^{*2} nach kleineren Werten hin verschoben sein. Mit anderen Worten bedeutet das, daß im Äquipartitionsgebiet der Verlauf der Atomwärme durch ein anderes Debyesches „Ersatzspektrum“ mit der neuen Grenzfrequenz ν_g beschrieben werden muß als bei tiefen Temperaturen.

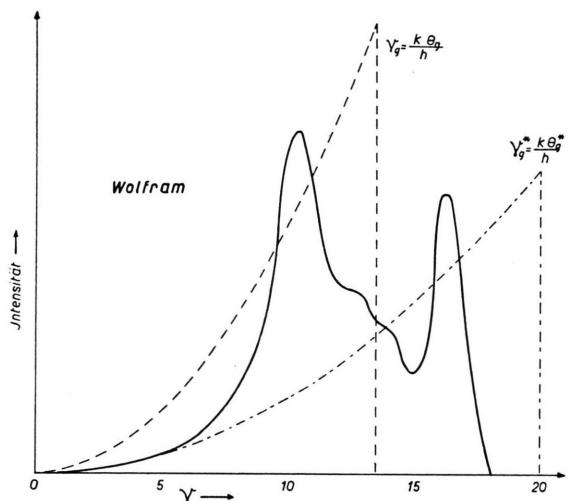


Abb. 1. Die ausgezogene Kurve gibt das gittertheoretische Spektrum des Wolframs schematisch wieder. Es fällt bei kleinen Frequenzen ν mit der Debyeschen Näherung für die Grenzfrequenz ν_g^* zusammen. Bei tiefen Temperaturen sind nur kleine Frequenzen angeregt, so daß die Atomwärme des Gitters im T^3 -Gebiet durch ν_g^* bzw. Θ_g^* gut beschrieben wird. Im Äquipartitionsgebiet (mittlere Temperaturen) ist praktisch das gesamte Spektrum angeregt. In diesem Temperaturbereich wird die Gitterwärme durch die Debyesche Näherung mit einer anderen Grenzfrequenz ν_g beschrieben, deren mittleres Frequenzquadrat mit dem mittleren Frequenzquadrat des wahren Gitterspektrums zusammenfällt.

Danach läßt sich nach Abb. 2 der Temperaturverlauf der zur Gitterwärme gehörigen Θ_g -Kurve in drei Abschnitte gliedern: Einen horizontalen Ast bei den tiefsten Temperaturen im Kontinuumsgebiet (T^3 -Gesetz), einen horizontalen Ast bei mittleren Temperaturen unterhalb des Äquipartitionsgebietes (Debyesches Ersatzspektrum) und ein Verbindungsstück zwischen beiden Ästen¹⁰. Dieses vom effek-

⁹ E. Katz, J. Chem. Phys. 19, 488 [1951].

¹⁰ G. Leibfried u. W. Brenig, Z. Phys. 134, 451 [1953].

tiven Gitterspektrum stark abhängige Verbindungsstück braucht nicht unbedingt monoton zu verlaufen, sondern kann Maxima und Minima aufweisen, wie man gelegentlich beobachtet. Sie weisen auf entsprechende Besonderheiten des wahren Gitterspektrums hin.

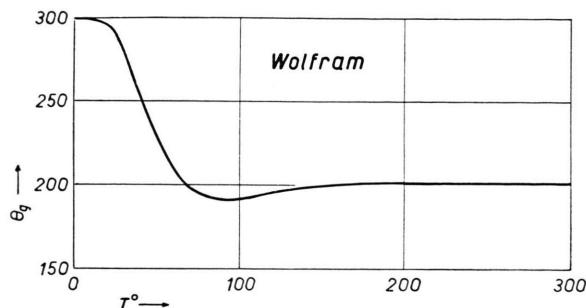


Abb. 2. Verlauf der nach Abb. 1 für Wolfram zu erwartenden Θ_g -Werte. Der Einfluß der Elektronenwärme ist fortgelassen. Bei tiefen Temperaturen (T^3 -Gebiet) wird $\Theta_g^* = 300^\circ = \text{const}$, bei mittleren Temperaturen (Äquipartitionsgebiet) wird $\Theta_g = 200^\circ = \text{const}$; dazwischen liegt ein durch die Form des gittertheoretischen Spektrums bedingtes Verbindungsstück.

Die Existenz dieses Verbindungsstückes ist für unser Vorhaben unwesentlich. Wichtig ist einzige und allein, daß bei der Annäherung an den Äquipartitionsbereich der Θ_g -Wert für die reine Gitterwärme früher oder später einem konstanten Betrag zustrebt. Ausschließlich von dieser qualitativ gesicherten Tatsache machen wir im folgenden Gebrauch. *Sie liefert das gewünschte Kriterium, das die Abspaltung der Elektronenwärme C_e aus den empirisch ermittelten Atomwärmern C_v ermöglicht.*

Diese Überlegungen müssen ergänzt werden, falls weitere Wärmeeffekte, z.B. eine magnetische oder eine Schottky-Umwandlung auftreten. Doch scheinen derartige Fälle verhältnismäßig selten vorzukommen. Beim Palladium findet man einen temperaturabhängigen Paramagnetismus und eine erhebliche Abhängigkeit der Elektronenwärme von der Temperatur¹¹. Der von uns dafür früher gegebene Erklärungsversuch dürfte auf Grund neuerer magnetischer Messungen¹², falls sich diese bestätigen¹³, nicht mehr aufrechtzuerhalten sein. Auch das 32 Stellen hinter dem Palladium stehende homologe Element, das Platin, besitzt eine merkliche Temperaturabhängigkeit seiner Elektronenwärme, wie kürzlich von uns festgestellt wurde.

¹¹ K. Clusius u. L. Schachinger, Z. Naturforsch. **2a**, 90 [1947].

¹² T. E. Hoare u. J. C. Matthews, Proc. Roy. Soc., Lond. A **212**, 137 [1952].

Einfluß der Elektronenwärme auf die Debye-Funktion

Um eine anschauliche Vorstellung zu gewinnen, welche Kurvenform die Debye-Funktion Θ annimmt, wenn eine zusätzliche Elektronenwärme auftritt, betrachten wir Abb. 3. Im oberen Feld ist der Verlauf von $C_v = C_g$ in Abhängigkeit von T für einen Θ -Wert von 200° eingetragen, wie er im Durchschnitt der Atomwärme vieler Metalle entspricht. Außerdem sind gestrichelt für verschiedene γ -Werte die T proportionalen Elektronenwärmnen C_e angegeben. Im unteren Feld ist als ausgezogene Horizontale der für die C_v -Kurve über den ganzen Temperaturbereich konstante Θ -Wert von 200° eingezeichnet. Ferner ist die Kurvenschar derjenigen Θ -Werte gestrichelt eingetragen, die man erhält, wenn zu diesem C_v -Wert die Elektronenwärmnen C_e additiv hinzukommen. Man sieht, daß nicht nur bei tiefen Temperaturen im T^3 -Gebiet die bekannten Unterschreitungen der Θ -Werte auftreten, sondern daß auch bei höheren Temperaturen oberhalb von $C_v \approx 5 \text{ cal}^\circ$ ein um so ausgeprägterer Abfall von Θ einsetzt, je mehr man sich dem Grenzwert von $3 R \text{ cal}^\circ$ nähert und je größer die Elektronenwärme ist.

Gerade dieses Verhalten ist nun für alle Metalle typisch, wenn man das vorliegende Versuchsmaterial durchmustert. Die Θ -Werte der Metalle haben durchweg die Tendenz, nach steigenden Temperaturen hin abzufallen. Die additive Wärmekapazität, die sich in diesem Abfall verrät, ist nichts anderes als die Elektronenwärme, die sich so über einen großen Temperaturbereich verfolgen und messen läßt. Ein Nachteil dieses Nachweises, der aber künftig bei immer weiter verbesserter Meßgenauigkeit immer weniger ins Gewicht fallen wird, liegt darin, daß sich bei mittleren Temperaturen die Elektronenwärme als Differenz großer Zahlen ergibt.

Einige quantitative Zusammenhänge seien schärfer herausgearbeitet. Die interessierende Größe, auf die es ankommt, ist die Empfindlichkeit von Θ gegen eine zusätzlich auftretende spezifische Wärme. Es handelt sich also um den Wert des Differentialquotienten $-(\partial \Theta / \partial C_v)_T$ oder zweckmäßiger von $-1/\Theta \cdot (\partial \Theta / \partial C_v)_T = -(\partial \ln \Theta / \partial C_v)_T$. Das nega-

¹³ Freundliche persönliche Mitteilung von Herrn E. Vogt, Marburg.

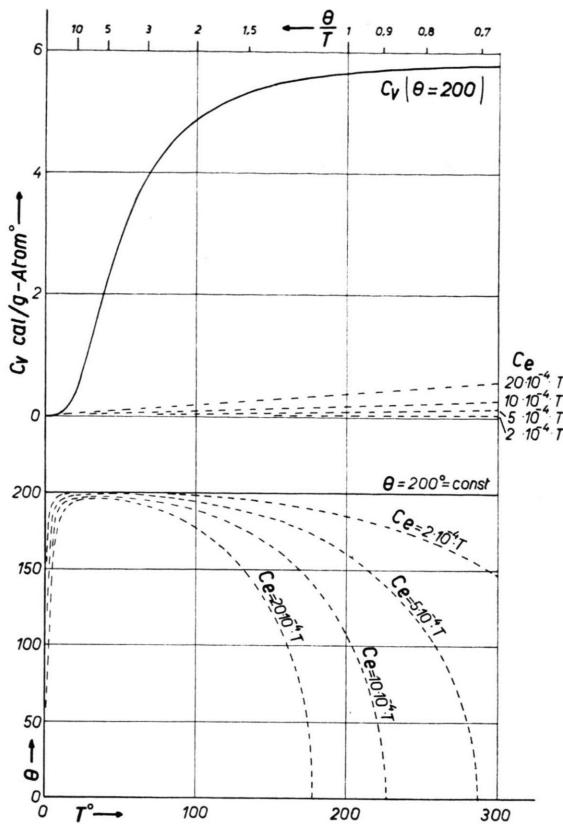


Abb. 3. Im oberen Feld ist der Verlauf von $C_v = C_g$ für $\Theta = 200^\circ$ nach Debye angegeben und getrennt davon die Elektronenwärme C_e für verschiedene γ . Im unteren Feld ist der Verlauf der Θ -Werte dargestellt, wenn diese Elektronenwärmnen additiv zur oben dargestellten Gitterwärme hinzutreten.

tive Vorzeichen wurde gewählt, weil einer Zunahme von C_v stets eine Abnahme von Θ entspricht. Der Verlauf dieser Funktion in Abhängigkeit von Θ/T ist auf Abb. 4 dargestellt.

Bei tiefen Temperaturen, $\Theta/T > 12$, gilt

$$C_v = \frac{12 \pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3. \quad (3)$$

Daraus folgt

$$-\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial C_v} \right) = \frac{5}{36 \pi^4 R} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3 = 7,18 \cdot 10^{-4} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^3. \quad (4)$$

Die Funktion verläuft umgekehrt proportional T^3 und nimmt mit sinkender Temperatur rasch große Werte an. Benutzt man die Zerlegung von Gl. (2) und setzt man für die Gitterwärme C_g einen konstanten Θ_{g^*} -Wert ein, so wird

$$C_v = \frac{12 \pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\Theta_{g^*}} \right)^3 + \gamma T = \frac{12 \pi^4 R}{5} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3. \quad (5)$$

Der Abfall der Θ -Werte bei tiefen Temperaturen folgt also der Beziehung

$$\Theta = \Theta_{g^*} \cdot \left[1 + \frac{5 \gamma \Theta_{g^*}^3}{12 \pi^4 R T^2} \right]^{-1/3}. \quad (6)$$

Oberhalb des T^3 -Gebietes, d. h. zwischen $\Theta/12 < T < \Theta/2$, führen die Debyeschen Reihenentwicklungen zu so unhandlichen Ausdrücken, daß man am besten die $-(\partial \ln \Theta / \partial C_v)_T$ -Werte aus den Tabellen für die Debye-Funktion ermittelt. Von Bedeutung ist die Feststellung nach Abb. 4, daß für Θ/T -Werte zwischen 3 und 7 ein Gebiet existiert, in dem der Θ -Wert gegen eine Variation von C_v nur sehr wenig empfindlich ist. Die Funktion $-(\partial \ln \Theta / \partial C_v)_T$ durchläuft bei $\Theta/T = 4,25$ ein Minimum. Gewöhnlich hat man von tiefen Temperaturen her kommend den Einfluß der Elektronenwärme auf den Θ -Wert nur bis in die Gegend dieses Minimums verfolgt. Manche Autoren scheinen angenommen zu haben, daß dieser Einfluß bei mittleren Temperaturen unerheblich ist, was jedoch nicht zutrifft.

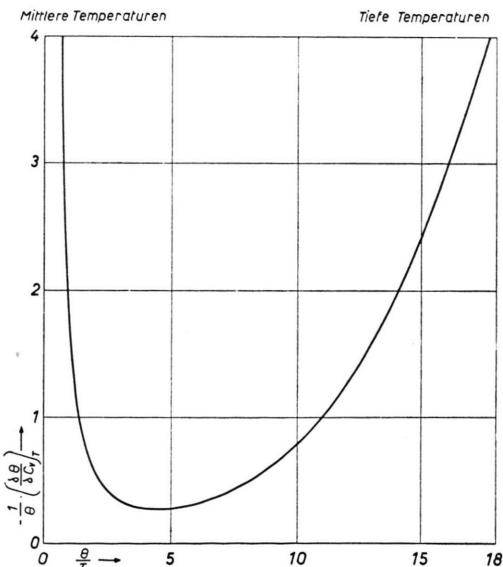


Abb. 4. Verlauf der Funktion $-1/\Theta \cdot (\partial \Theta / \partial C_v)_T$ bei tiefen Temperaturen (T^3 -Gebiet) und mittleren Temperaturen (Äquipartitionsgebiet). Sie gibt die Empfindlichkeit von Θ gegen eine zusätzliche Wärmekapazität an.

Dieses Minimum fällt übrigens nicht mit dem Maximum für die Funktion $(\partial C_v / \partial T)_\theta$ zusammen, denn letzteres liegt am Wendepunkt der C_v -T-Kurve, etwa bei $\Theta/T = 6$.

Bei Temperaturen in der Nähe des Äquipartitionswertes kann C_v durch die Reihe

$$C_v = 3 R \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 + \frac{1}{560} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^4 - \frac{1}{18144} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^6 + \dots \right] \quad (7)$$

dargestellt werden. Läßt man zur Vereinfachung das Glied 6. Grades fort, so wird

$$-\left(\frac{\partial \ln \Theta}{\partial C_v}\right)_T = \frac{10}{3 R} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^2 \left[1 + \frac{1}{14} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + \frac{1}{196} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 \right]. \quad (8)$$

Diese Näherung ist bei $T \geq \Theta/2$ brauchbar. Man erkennt aus (8) und Abb. 4, daß bei großen T/Θ -Werten, die Empfindlichkeit von Θ gegen eine Variation von C_v proportional T^2 zunimmt und hier ebenso hohe Werte erreicht wie bei tiefen Temperaturen.

Bestimmung von γ in der Nähe des Äquipartitionswertes

Die Bestimmung von γ erfolgt empirisch vorteilhaft in der Weise, daß zunächst die Kurve der unkorrigierten Θ -Werte für die gemessenen C_v -Werte aus den Tabellen für die Debye-Funktion abgeleitet wird. Die Größe der Krümmung und einiges Probieren unterrichtet sehr rasch über den wahrscheinlichsten γ -Wert, der einen konstanten Θ_g -Wert liefert:

$$C_g^{\text{Debye}} \left(\frac{\Theta_g(T)}{T} \right) \equiv (C_v^{\text{exper.}} - \gamma T)(T). \quad (9)$$

So wurden die γ -Werte für Rh und Ir letzthin gewonnen¹⁴. In ähnlicher Weise werden im nächsten Abschnitt einige Literaturwerte interpretiert werden.

Nach dem unteren Diagramm von Abb. 3 kann es vorkommen, daß die für den gemessenen C_v -Wert abgeleitete Θ -Kurve die Temperaturachse schneidet. Aus der so festgelegten Temperatur T_0 , bei der gerade Θ verschwindet, läßt sich ebenfalls γ angeben. Analog wie bei Gl. (5), wird

$$\begin{aligned} C_v &= C_g + C_e = 3 R \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta_g}{T}\right)^2 + \frac{1}{560} \left(\frac{\Theta_g}{T}\right)^4 \right] + \gamma T \\ &= 3 R \left[1 - \frac{1}{20} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^2 + \frac{1}{560} \left(\frac{\Theta}{T}\right)^4 \right] \end{aligned} \quad (10)$$

und für $\Theta = 0$ bei $T = T_0$

$$\gamma = \frac{3 R \Theta_g^2}{20 T_0^3} \left(1 - \frac{1}{28} \left(\frac{\Theta_g}{T_0}\right)^2 \right) \approx 0,3 \frac{\Theta_g^2}{T_0^3}. \quad (11)$$

Diese Beziehung ist nützlich, um einen γ -Wert im Bereich mittlerer Temperaturen rasch abzuschätzen.

¹⁴ K. Clusius u. C. G. Losa (Z. Naturforschg. **10a**, 545 [1955]) fanden so für Rh $10 \cdot 10^{-4}$ und für Ir $8,4 \cdot 10^{-4}$. Inzwischen hat N. M. Wolcott bei der Kältetagung in Paris (2.–8. Sept. 1955) Werte mitgeteilt, die für diese Elemente bei He-Temperaturen erhalten wurden. Es betrug γ für Rh $11,7 \cdot 10^{-4}$ und für Ir $7,5 \cdot 10^{-4}$.

Dazu setzt man für Θ_g den Θ -Wert ein, der in der Nähe von $\Theta/T = 4,25$ gefunden wird. Für die Auswertung ist es günstig, daß die Θ -Kurve die T -Achse senkrecht schneidet, wie sich durch Differenzieren von (10) ergibt und daß dies bei T_0 -Werten einzutreten pflegt, bei denen die Entwicklung (7) schon gut gilt.

Beispiele für die Beeinflussung des Θ -Wertes durch die Elektronenwärme

Das zur Erläuterung geeignete Versuchsmaterial ist spärlicher, als man zunächst glauben sollte. Viele Experimentatoren haben sich früher damit begnügt, den Anstieg der Atomwärme so weit zu messen, daß die Entropie bei Zimmertemperatur berechnet werden konnte. Da der Beitrag der C_p -Kurve oberhalb von $\sim 5 \text{ cal}^\circ \text{ g-Atom}$ für die Entropie nicht mehr besonders empfindlich gegen den wahren Temperaturverlauf von C_p ist, sind systematische Messungen zwischen 80° und 300° leider meist unterblieben. In jüngster Zeit hat sich das Interesse der Kältelaboratorien noch stärker nach dem Gebiet unterhalb von 20° K oder gar nur unterhalb von 4° K verlagert, so daß andere Möglichkeiten zur Bestimmung der γ -Werte kaum beachtet wurden, auch wenn sie durchaus noch zur Tieftemperaturforschung gehören.

Zu den eingangs erwähnten, schon früher untersuchten Metallen In, Rh, Ir, Fe, Co und Ni fügen wir im folgenden 10 weitere Elemente, für welche die Unterlagen der Literatur entstammen.

Für *Silber* (Abb. 5) wurde γ bei Heliumtemperaturen zu $1,54 \cdot 10^{-4}$ bestimmt¹⁵. Diesem kleinen Wert entspricht ein geringfügiger Abfall der Θ -Werte¹⁶. Korrigiert man C_v für die entsprechende Elektronenwärme, so verschwindet dieser Abfall praktisch und der Θ_g -Wert des Gitters wird zwischen 20° und 300° K zu $\Theta_g = 210^\circ \pm 5\%$ gefunden.

Bei *Kupfer* (Abb. 5) wird ähnlich mit dem Tieftemperaturwert¹⁷ von $\gamma = 1,78 \cdot 10^{-4}$ eine Verbesserung der Θ -Werte¹⁸ durch die Berücksichtigung der Elektronenwärme erreicht. Man findet Θ_g zu $316^\circ \pm 3\%$ zwischen 20° und 300° K .

¹⁵ W. H. Keesom u. J. A. Kok, Physica **1**, 770 [1934].

¹⁶ P. F. Meads, M. R. Forsythe u. W. F. Giauque, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1902 [1941].

¹⁷ J. A. Kok u. W. H. Keesom, Physica **3**, 1035 [1936].

¹⁸ W. F. Giauque u. P. F. Meads, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1897 [1941].

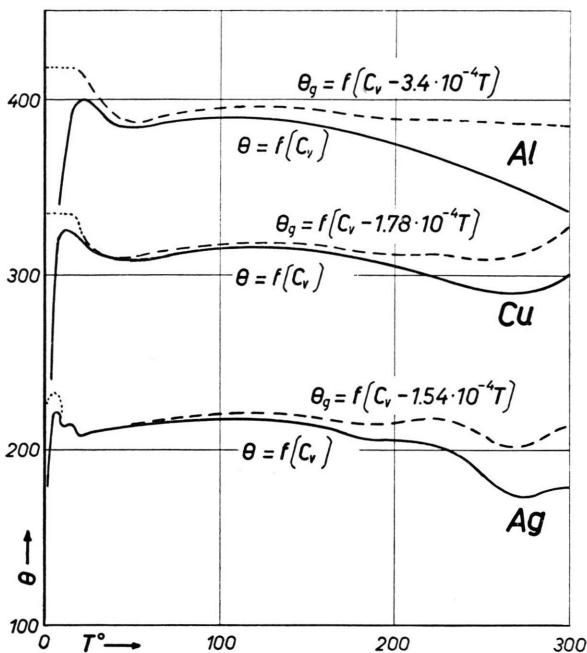


Abb. 5. Verlauf der Θ -Werte (ausgezogen) für die beobachtete Atomwärme C_v und für die Gitterwärme C_g (gestrichelt) bei Ag, Cu und Al.

Beim *Aluminium* (Abb. 5) ergibt sich durch die Berücksichtigung der Elektronenwärme¹⁹ mit $\gamma = 3,4 \cdot 10^{-4}$ eine auffällige Verbesserung der Θ -Werte. Der resultierende Θ_g -Wert²⁰ ist zwischen 30° und 300° K auf $\pm 2\%$ konstant und liegt im Mittel bei 390° .

Magnesium (Abb. 6) kristallisiert im Gegensatz zu den drei eben besprochenen, kubisch-flächenzentrierten Metallen im hexagonalen System. Auch dieses Beispiel fügt sich unseren Überlegungen gut ein, wenn der bei Heliumtemperaturen ermittelte γ -Wert²¹ $3,25 \cdot 10^{-4}$ herangezogen wird²². Für Θ_g erhält man dann $325^\circ \pm 2\%$ zwischen 30° und 320° K.

Die C_p -Werte für *Thallium* lassen manches zu wünschen übrig²³ und sollten mit einem großen

Versuchskörper an reinstem Material wiederholt werden. Der γ -Wert²⁴ beträgt im Durchschnitt $3,1 \cdot 10^{-4}$. Bei 160° K beträgt die Korrektur für $(C_p - C_v)$ etwa 2% des C_p -Wertes, die Elektronenwärme dagegen nur 0,8%, so daß eine große Genauigkeit von vornherein nicht erwartet werden kann. Aus Abb. 7 ersieht man, daß trotz der prozentualen Geringfügigkeit der Elektronenwärme die Kurve für die unkorrigierten Θ -Werte kraß abfällt und die Temperaturachse bei 160° K schneidet. Bei Berücksichtigung der Elektronenwärme verschwindet dieser Abfall. Das bei 180° K auftretende Minimum ist wahrscheinlich nicht reell und wird schon durch mittlere Fehler von $\pm 0,2\%$ in der Atomwärme erklärt.

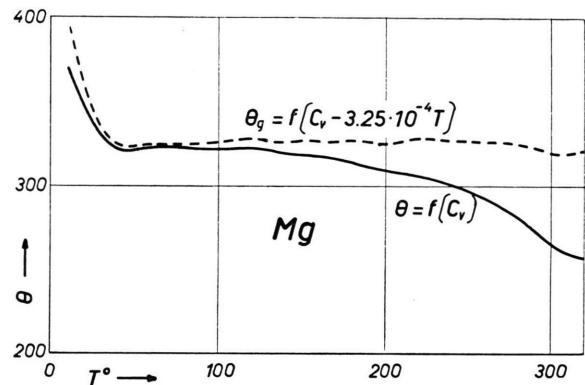


Abb. 6. Verlauf der Θ -Werte (ausgezogen) für die beobachtete Atomwärme C_v und für die Gitterwärme C_g (gestrichelt) bei Mg.

Bei *Zirkon*²⁵ (Abb. 7) ergibt sich mit $\gamma = 3,9 \cdot 10^{-4}$ eine ausreichende Konstanz des Θ_g -Wertes, während mit dem γ -Wert $6,9 \cdot 10^{-4}$ die Elektronenwärme zu groß ausfällt²⁶.

Sehr schön macht sich bei dem Übergangsmetall *Vanadin* mit dem großen γ -Wert $14,5 \cdot 10^{-4}$ die Elektronenwärme²⁷ in dem starken Abfall der Θ -Werte²⁸ bemerkbar (Abb. 7). Die korrigierten Θ_g -

¹⁹ J. A. Kok u. W. A. Keesom, Physica 4, 835 [1937].

²⁰ W. F. Giauque u. P. F. Meads, J. Amer. Chem. Soc. 63, 1897 [1941].

²¹ J. Estermann u. S. A. Friedberg, Phys. Rev. 85, 715 [1952]; dieselben mit J. E. Goldman, Phys. Rev. 87, 582 [1952].

²² C_p nach R. S. Craig, C. A. Krier, L. W. Coffey, E. A. Bates u. W. E. Wallace, J. Amer. Chem. Soc. 76, 238 [1954].

²³ J. F. G. Hicks, J. Amer. Chem. Soc. 60, 1000 [1938].

²⁴ J. G. Daunt, A. Horseman u. K. Mendelssohn, Proc. Roy. Soc., Lond. A 160, 127 [1937]: $\gamma =$

$2,8 \cdot 10^{-4}$; A. D. Misener, Proc. Roy. Soc., Lond. A 174, 262 [1940]: $\gamma = 3,4 \cdot 10^{-4}$; A. Wexler u. W. S. Corak, Phys. Rev. 85, 89 [1952]: $\gamma = 3,1 \cdot 10^{-4}$ und $3,2 \cdot 10^{-4}$; W. H. Keesom u. J. A. Kok, Physica 1, 175, 503, 595 [1934]: $\gamma = 2 - 4 \cdot 10^{-4}$.

²⁵ G. B. Skinner u. H. L. Johnston, J. Amer. Chem. Soc. 73, 4549 [1951].

²⁶ T. S. Smith u. J. G. Daunt, Phys. Rev. 88, 1172 [1952]: $\gamma = 3,92 \cdot 10^{-4}$; J. Estermann, S. A. Friedberg u. J. E. Goldman, Phys. Rev. 87, 582 [1952]: $\gamma = 6,92 \cdot 10^{-4}$.

Werte bleiben dagegen innerhalb weniger Prozente konstant.

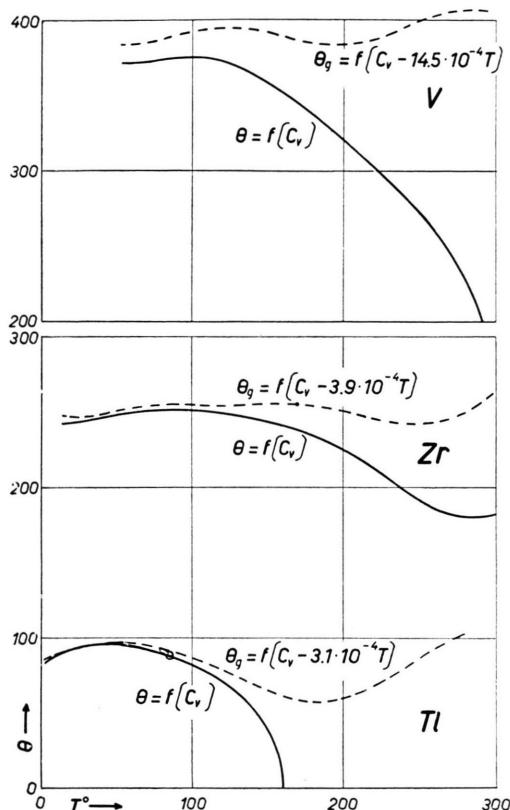


Abb. 7. Verlauf der Θ -Werte (ausgezogen) für die beobachtete Atomwärme C_v und für die Gitterwärme C_g (gestrichelt) bei Tl, Zr und V.

Für Uran (Abb. 8) scheinen keine Messungen von γ -Werten bei tiefen Temperaturen vorzuliegen. Es wurde angegeben, daß γ kleiner als $34 \cdot 10^{-4}$

ist³⁰. Wir haben unsere Beziehung (11) herangezogen, nach der sich γ zu $14,3 \cdot 10^{-4}$ und mit der so berechneten Elektronenwärme ein einigermaßen konstanter Θ_g -Wert ergibt.

In Tab. 1 sind noch einige γ -Werte zusammengestellt, wie sie sich aus der Beziehung (11) ergeben, und mit auf anderem Wege erhaltenen γ -Werten verglichen. Die Übereinstimmung ist meist befriedigend.

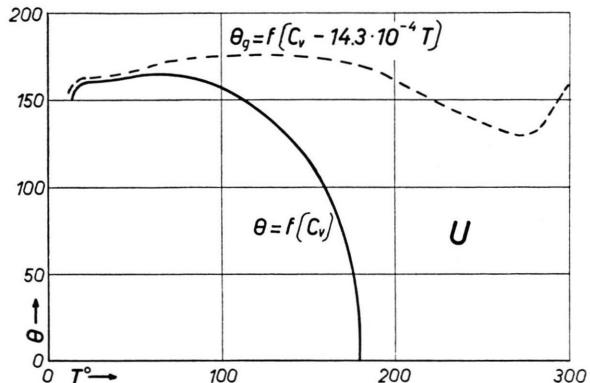


Abb. 8. Verlauf der Θ -Werte (ausgezogen) für die beobachtete Atomwärme C_v und für die Gitterwärme C_g (gestrichelt) bei U.

Ferner sei erwähnt, daß die Θ -Werte der im Diamantgitter kristallisierenden Halbleiter graues Zinn, Germanium³¹ und Silicium³² wegen der geringen Anzahl freier Elektronen keine Elektronenwärme anzeigen sollten. Tatsächlich findet man bei ihnen keinen Abfall der Θ -Werte mit steigender Temperatur³³. Dies ist eine gute Stütze für die hier vertretene Auffassung, daß bei den Metallen die Elektronenwärme den Abfall der Θ -Werte unterhalb des Äquipartitionsbereichs verursacht.

	In	Tl	V	Ta	U
T_0	260	160	320	270	180
Θ_g	133	96	390	228	165
$\gamma \cdot 10^4$	3,0	6,6	13,5	7,6	13,5
nach Gl. (11)	3,5 bis 4,3	2,8 bis 3,7	15 bis 22	8,1	—
andere Verfahren	He-Temp. kal. u. magnet.	He-Temp. magnet.	He-Temp. fester H ₂ kal. u. magnet.	—	—

Tab. 1. γ -Werte nach Gl.(11) bei der Temperatur T_0 , verglichen mit anderweitigen Bestimmungen.

²⁷ S. A. Friedberg, J. Estermann u. J. E. Goldman, Phys. Rev. **85**, 375 [1952], A. Wexler u. W. S. Corak, Phys. Rev. **85**, 85 [1952].

²⁸ C. T. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 564 [1936].

²⁹ C_p nach W. M. Jones, J. Gordon u. E. A. Long, J. Chem. Phys. **20**, 695 [1952].

³⁰ B. B. Goodman u. D. Shoenberg, Nature, Lond. **165**, 441 [1950].

³¹ J. Estermann u. J. R. Weertmann, J. Chem. Phys. **20**, 972 [1952].

³² C. T. Anderson, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 2301 [1930].

³³ R. W. Hill u. D. H. Parkinson, Phil. Mag. **43**, 309 [1952].

Abschließend sei bemerkt, daß in einzelnen Fällen erhebliche Diskrepanzen zwischen den bei Helium-Temperaturen und den nach dem hier eingeschlagenen Verfahren erhaltenen γ -Werten auftreten. So erhielten Keesom und Kok für Tantal γ zu $14,1 \cdot 10^{-4}$, während unveröffentlichte Versuche⁵ von Losa in unserem Laboratorium zwischen 10° und 300° K nur $8,1$ bis $7,6 \cdot 10^{-4}$ ergaben. Für Blei wird γ zu $7,0$ bis $7,5 \cdot 10^{-4}$ bei tiefen Temperaturen angegeben³⁴. Doch läßt sich mit diesem Betrag bei 245° K kein vernünftiger Θ_g -Wert ableiten. Ein kleinerer Wert, etwa $2 \cdot 10^{-4}$ würde viel besser passen. Man muß deshalb ins Auge fassen, daß gelegentlich eine echte Temperaturabhängigkeit von γ auftritt, sicherlich z. B. beim Palladium und wohl auch beim Platin, ein auffallendes Verhalten, das bisher noch nicht befriedigend erklärt wurde. Diese Besonderheiten deuten wohl auf eine Abnahme der γ -Werte mit steigender Temperatur und müssen durch weitere Versuche aufgeklärt werden, zu denen die vorliegende Arbeit verschiedentlich anregt.

Die geschilderte Methode, γ -Werte zwischen 80° und 300° K zu bestimmen, tritt neben die älteren bei Heliumtemperaturen arbeitenden Verfahren. Sie ist unabhängig von ihnen und erweitert den Temperaturbereich, in dem sich die Elektronenwärme nachweisen und messen lässt, ganz beträchtlich.

Dem Schweizerischen Nationalfonds danken wir vielmals für die nachdrückliche Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

Auf dem Internationalen Kältekongreß in Paris vom 2. bis 8. September 1955 wurden die in der vorliegenden Arbeit erwähnten Messungen an Rh, Ir und Ta mitgeteilt und lebhaft diskutiert. Herr Prof. Simon, Oxford, machte darauf aufmerksam, daß die übliche Reduktion der gemessenen C_p -Werte auf C_v mit der Beziehung

$$C_p - C_v = A C_p^2 T$$

zwar in Ordnung ist, aber für ein Volumen V_T gilt, dessen Größe sich mit der Temperatur ändert. Für die theoretische Auswertung sollte man indessen C_v -Werte benutzen, die sich im gesamten Temperaturbereich auf dasselbe konstante Volumen beziehen, am besten auf das Volumen V_0 am absoluten Nullpunkt.

Diese Bemerkung ist ganz zutreffend. Glücklicherweise ist aber der Einfluß dieses Effektes gerade bei den Metallen unerheblich, für welche die von uns vorgeschlagene Methode

³⁴ J. G. Daint u. K. Mendelsohn, Proc. Roy. Soc., Lond. A **160**, 127 [1937]. J. G. Daint, A. Horsemann u. K. Mendelsohn, Phil. Mag. **27**, 764 [1939]. M. Horowitz, A. A. Silvidi, S. F. Malaker u. J. G. Daint, Phys. Rev. **88**, 1182 [1952].

zur Berechnung von γ Bedeutung hat, nämlich bei den Übergangselementen mit großer Elektronenwärme. Dies sei hier in Kürze gezeigt.

Führt man die dimensionslose Miesche Konstante

$$\alpha = \alpha V/C_v \chi \quad (12)$$

ein, die bei Metallen etwa den Wert 2 hat, so wird nach bekannten thermodynamischen Beziehungen

$$\left(\frac{\partial C_v}{\partial T} \right)_T = T \left(\frac{\partial^2 p}{\partial T^2} \right)_V = T \left(\frac{\partial (\alpha C_v/V)}{\partial T} \right)_V. \quad (13)$$

Daraus ergibt sich mit $\Delta V = V_0 - V_T$ für die relative Änderung von C_v mit dem Volumen in erster Näherung

$$\Delta C_v/C_v = (T \alpha \Delta V/V_0 C_v) \cdot (\partial C_v/\partial T)_V. \quad (14)$$

Diese Korrektur verschwindet bei hohen und sehr tiefen Temperaturen. Im ersten Fall konvergiert $(\partial C_v/\partial T)_V$ nach Null, im zweiten $\Delta V/V_0$.

1. Beispiel. In der Nähe des Äquipartitionswertes erhält man aus Gl. (7) unter Vernachlässigung höherer Glieder, die den Effekt nur weiter verkleinern würden

$$\partial C_v/\partial T = 0,3 R \Theta^2/T^3. \quad (15)$$

Damit wird

$$\Delta C_v/C_v = 0,3 R \alpha \Theta^2 \Delta V/V_0 C_v T^2. \quad (16)$$

Setzt man $\Theta \approx T \approx 300^\circ$ K, so wird $C_v \approx 3 R$. Bei hochschmelzenden Metallen — wie Rh, Ir und Ta — bekommt hier $\Delta V/V_0$ ungefähr den Wert $-0,005$. Man erhält somit aus Gl. (16)

$$\Delta C_v/C_v = -0,3 R \cdot 2 \cdot 300^2 \cdot 0,005/3 R \cdot 300^2 = -10^{-3}.$$

Demgegenüber erreicht der relative Anteil der Elektronenwärme für ein Element der Übergangselemente mit $\gamma = 10 \cdot 10^{-4}$ cal/Grad² in der Nähe von 300° K

$$\gamma T/C_v = 10 \cdot 10^{-4} \cdot 300/3 R = 50 \cdot 10^{-3}$$

den 50-fachen Betrag von $\Delta C_v/C_v$. Die Volumenabhängigkeit von C_v bringt also eine Korrektur, die nur 2% sicher zu vernachlässigen ist.

2. Beispiel. Aber selbst bei tieferen Temperaturen, sagen wir für $\Theta/T=2$, ist der Einfluß von $\Delta C_v/C_v$ noch relativ geringfügig. Hier geht Gl. (14) mit der Entwicklung (7) über in

$$\frac{\Delta C_v}{C_v} = \frac{3 R \alpha \Delta V}{C_v V_0} \left[0,1 \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 - \frac{1}{140} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^4 \right] = \frac{0,86 R \alpha \Delta V}{C_v V_0}.$$

Mit $\Delta V/V_0 = -0,0025$ und $C_v = 4,9$ cal/Grad wird

$$\Delta C_v/C_v = -0,86 \cdot 2 \cdot 2 \cdot 0,0025/4,9 = -1,8 \cdot 10^{-3}$$

und

$$\gamma T/C_v = 10 \cdot 10^{-4} \cdot 150/4,9 = 30 \cdot 10^{-3}.$$

Hier macht die Volumenabhängigkeit von C_v etwa 6% der Elektronenwärme aus. Bei noch tieferen Temperaturen wird ihr Einfluß allerdings größer, aber in diesem Bereich machen wir von unseren Betrachtungen ohnehin keinen Gebrauch.

Nicht vernachlässigt werden sollte dagegen der Effekt bei Metallen mit relativ tiefem Schmelzpunkt T_e und kleiner Elektronenwärme, wie beim Pb und Tl. Hier beläuft sich bei $T=T_e/2$ der Betrag von $\Delta V/V_0$ auf etwa 3–4%, wodurch der Θ -Wert schon um den doppelten Betrag, also um 6 bis 8% beeinflußt wird.