

der sich hierbei schrittweise erreichen ließ, ist größer als

$$\frac{99,8 \cdot 99,937}{0,2 \cdot 0,063} = 790\,000.$$

Die Zerlegung des Argonkonzentrats in die drei isotonen Komponenten konnte also mit dem Hilfs-

gas nach und nach praktisch quantitativ durchgeführt werden. Die Reinheit der erhaltenen Gase ^{36}A und ^{38}A genügt für viele Versuche. Doch beabsichtigen wir, für thermodynamische Messungen das ^{36}A nochmals ein „semipermeables Trennrohr-Filter“ von H^{35}Cl passieren zu lassen, das die letzten Anteile der schweren Isotope sicher zurückhält.

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung¹ XVII. T^3 - und Pseudo- T^3 -Gebiet beim Lithiumfluorid

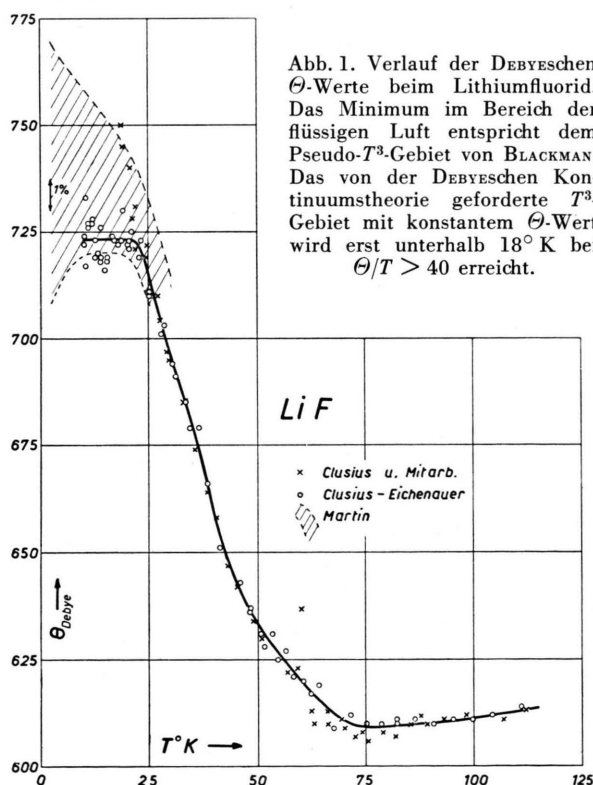
Von KLAUS CLUSIUS und WALTER EICHENAUER *

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich
(Z. Naturforsch. 11 a, 715—718 [1956]; eingegangen am 17. Mai 1956)

An einem fast 300 g schweren Lithiumfluorid-Kristall wird die spez. Wärme bis 10°K hinab gemessen. Das früher festgestellte Pseudo- T^3 -Gebiet im Bereich der flüssigen Luft wird bestätigt. Das eigentliche DEBYESche T^3 -Gebiet erreicht man erst bei 18°K und einem Θ -Wert von 723° . Lithiumfluorid verhält sich hinsichtlich der Molwärme abnormer als die anderen Alkalihalogenide; es zeigt auch in der Elektronenverteilung stärkere Abweichungen von der Isotropie als etwa Kalium- und Natriumchlorid.

1. Vor einiger Zeit haben wir Messungen der Molwärme des Lithiumfluorids bei tiefen Temperaturen mitgeteilt^{2,3}. Danach durchlaufen die DEBYESchen charakteristischen Temperaturen Θ dieses Salzes ein Minimum bei 75°K . Von hier an nehmen die Θ -Werte mit steigender Temperatur langsam zu. Mit sinkender Temperatur findet dagegen ein steiler Anstieg statt, der bis 20°K anhält und in diesem Betrage kaum bei einer anderen kubischen Substanz beobachtet wird (Abb. 1). Allerdings sind nach BORN und BLACKMAN größere Abweichungen von der DEBYESchen Theorie der spezifischen Wärme zu erwarten⁴. Aber es ist doch überraschend, in welchem Ausmaß das T^3 -Gesetz beim Lithiumfluorid versagt, das zumindest unterhalb von 55°K hätte gelten sollen. Eine Ausdehnung der Messungen nach tieferen Temperaturen war daher angezeigt. Schon in unserer ersten Veröffentlichung wurden Anzeichen erwähnt, nach denen die Θ -Werte unterhalb von

20°K nicht weiter anzusteigen scheinen; sie wurden wahrscheinlich entweder konstant oder liefen durch ein Maximum.



¹ K. CLUSIUS u. C. G. LOSA, Ergebnisse der Tieftemperaturforschung. XVI. Die Atom- und Elektronenwärme des Tantals zwischen 10° und 273°K . Z. Naturforsch. 10 a, 939 [1955].

* Z. Zt. Lehrstuhl für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt.

² K. CLUSIUS, Z. Naturforsch. 1, 79 [1946].

³ K. CLUSIUS, J. GOLDMANN u. A. PERLICK, Z. Naturforsch. 4 a, 424 [1949].

⁴ Z. B. M. BLACKMAN, The specific heat of solids, Handbuch der Physik, Bd. VII/Teil 1, Springer-Verlag 1955.



Unser damaliger Versuchskörper wog nur 16 g. Seine Wärmekapazität war wegen der hohen charakteristischen Temperatur von 720° bei 20° K nicht größer als die von 10 mg Wasser bei Zimmertemperatur. Um zu tieferen Temperaturen vorzudringen, mußten wir uns daher nach einem größeren Einkristall umsehen. Eine Wiederholung der Versuche mit einer anderen Probe war ohnehin wünschenswert, um festzustellen, ob das Pseudo- T^3 -Gebiet in der Nähe von 75° K nicht zufällig auf speziellen Eigenschaften des untersuchten Kristalls beruhte. Dieser Verdacht war nicht ganz abwegig, seit man wußte, daß die Wachstumsbedingungen die physikalischen Eigenschaften des Lithiumfluorids erheblich beeinflussen⁵.

von 580Ω Widerstand bei Zimmertemperatur in der üblichen Weise bewickelt, wobei der Wärmekontakt durch ein wenig Japanlack hergestellt wurde. Der Kristall wurde innerhalb eines kupfernen Schutzmantels in einen Vakuumbehälter eingebaut, dessen Deckel mit abgepumptem festem Wasserstoff auf 10° K gekühlt werden konnte. In der Höhlung des Deckels war ein Kupferrohr spiralig aufgewickelt und mit Hartlot befestigt, in das Helium von 100 Atm Druck eingepreßt wurde. War die Temperatur von 10° K erreicht, so ließ sich durch Expansion des Heliums nach F. SIMON die Temperatur in wenigen Minuten unter den bei $7,22^\circ$ K liegenden Sprungpunkt des Bleies senken. Dadurch erhielt man den exakten Wert des Restwiderstandes des Blei-Thermometers. Für die Messungen zwischen 10 und 20° K wurden neuere Werte der Leidener Schule herangezogen⁶ und durch Eichmessungen bei 20° K und 80° K mit H_2 - und O_2 -Dampfdruckthermometern ergänzt.

Meßreihe	T° K	\tilde{C}_p (cal/°)	Meßreihe	T° K	\tilde{C}_p (cal/°)	Meßreihe	T° K	\tilde{C}_p (cal/°)
II, 3	10,20	0,00131	I, 5	17,25	0,00632	II, 22	46,18	0,172
II, 7	10,26	0,00132	I, 16	18,08	0,00730	I, 26	48,28	0,200
II, 1	10,59	0,00140	I, 12	18,60	0,00794	II, 23	48,52	0,203
I, 1	10,61	0,00150	I, 6	18,94	0,00837	I, 27	50,90	0,239
II, 4	11,12	0,00167	II, 13	19,16	0,00840	II, 24	51,70	0,254
II, 8	11,24	0,00172	I, 7	20,23	0,01020	I, 28	53,58	0,281
II, 2	11,80	0,00202	I, 13	20,55	0,01065	II, 25	54,80	0,309
I, 8	11,88	0,00203	I, 17	20,62	0,01085	I, 29	56,75	0,341
I, 2	12,31	0,00225	I, 18	20,98	0,0112	II, 26	58,40	0,380
II, 9	12,76	0,00255	II, 15	22,90	0,0150	III, 1	60,68	0,426
II, 14	12,81	0,00263	I, 19	23,29	0,0155	II, 27	62,43	0,469
II, 5	12,95	0,00270	I, 20	25,33	0,0209	III, 2	64,16	0,501
I, 14	12,96	0,00268	II, 16	25,34	0,0211	III, 3	67,70	0,605
I, 9	13,34	0,00296	II, 17	28,08	0,0299	III, 4	71,51	0,694
II, 10	13,88	0,00335	I, 21	28,77	0,0320	III, 5	75,08	0,792
II, 6	14,02	0,00334	I, 22	30,62	0,0399	III, 6	78,61	0,891
I, 3	14,13	0,00352	II, 18	31,37	0,0436	III, 7	82,11	0,991
I, 10	14,96	0,00424	I, 23	33,65	0,0549	III, 8	86,33	1,116
II, 11	15,30	0,00448	II, 19	34,68	0,0619	III, 9	90,57	1,245
I, 15	15,50	0,00468	I, 24	36,80	0,0740	III, 10	95,22	1,384
I, 4	15,70	0,00484	II, 20	38,39	0,0889	III, 11	99,76	1,524
I, 11	16,75	0,00575	I, 25	38,71	0,0916	III, 12	104,37	1,666
II, 12	17,03	0,00606	II, 21	41,52	0,119	III, 13	110,87	1,855

Tab. 1. Durchschnittliche Atomwärme (= halbe Molwärme) von Lithiumfluorid (gemessen wurden 295,819 g = 11,404 g-Mol; Molgewicht 25,940).

Meßreihe I. am 22./23. 6. 1954 fester und flüssiger H_2 ,

Meßreihe II. am 2./3. 7. 1954 fester und flüssiger H_2 ,

Meßreihe III. am 16./17. 6. 1954 fester N_2 .

2. Durch das Entgegenkommen von Herrn Prof. L. BERGMANN von der Firma Leitz-Wetzlar erhielten wir ein schönes quaderförmiges Spaltstück aus einem Schmelzfluß-Kristall von klar durchsichtiger Beschaffenheit. Nach dem Planschleifen aller Flächen wog das Versuchsstück 295,819 g. Es wurde mit einem Konstantdraht von 107Ω Widerstand und einem Bleidraht

Die neuere Entwicklung erkennt mehr und mehr die Überlegenheit des Blei-Thermometers bei tiefen Temperaturen über andere Materialien an. Die Brauchbarkeit dieses von uns seit Jahrzehnten fast ausschließlich verwendeten Thermometers ist durch seinen niedrigen Θ -Wert und den Umstand bedingt, daß bei Zimmertemperatur eine Selbstalterung eintritt, die bei Platin ausbleibt. Ge-

⁵ S. S. BALLARD, L. S. COOMBS u. K. A. MCCARTHY, J. Opt. Soc. Amer. **41**, 772 [1951].

⁶ P. VAN DER LEEDEN, Thesis for the Doctorate, Leiden 1940. — W. J. DE HAAS, J. DE BOER u. G. J. VAN DEN BERG, Physica

1, 115 [1933/34]. Comm. Leid. 233 b. — G. J. VAN DEN BERG, Physica **14**, 111 [1948/49]. Comm. Leid. 274.

genüber dem Vorzug der ausgezeichneten Reproduzierbarkeit spielt seine mechanische Empfindlichkeit kaum eine Rolle. Nachteilig ist nur die hohe Lage des Sprungpunktes. Wir haben daher noch Versuche mit Indium gemacht, das erst bei $3,37^\circ\text{K}$ supraleitend wird. Es läßt sich noch leichter als Blei zu feinen Drähten pressen und ist chemisch widerstandsfähiger. Die Versuche mit diesem Thermometer sind durchaus ermutigend, aber noch nicht soweit gediehen, daß wir darüber bereits berichten wollen.

3. Die Ergebnisse für die durchschnittliche Atomwärme konstanten Drucks \tilde{C}_p sind in Tab. 1 und die daraus abgeleiteten Θ -Werte in Abb. 1 wiedergegeben. Oberhalb von 70°K wurden die \tilde{C}_p -Werte mit der Beziehung

$$\tilde{C}_p - \tilde{C}_v = 3,36 \cdot 10^{-5} \tilde{C}_p^2 T$$

auf die durchschnittlichen Atomwärmen konstanten Volumens umgerechnet. Diese Korrektur beträgt bei 110° erst 0,7% und ist unter 70°K zu vernachlässigen. Zwischen 20 und 110°K bestätigen sich die früheren Bestimmungen vollkommen. Der Θ -Wert beträgt im Gebiet der flüssigen Luft etwa 610° und steigt mit sinkender Temperatur auf 723° bei 20°K . Die extrem hohen Θ -Werte der drei tiefsten Meßpunkte unserer alten Versuchsreihe wurden nicht wiedergefunden. Zwischen 10 und 20°K wird Θ offenbar konstant und erreicht in diesem Gebiet einen Wert von $723^\circ \pm 7^\circ\text{K}$. Dies dürfte die charakteristische Temperatur des LiF im echten T^3 -Gebiet sein.

graphisch angegeben und liegen in dem gestrichelten, nach der Θ -Achse sich trichterförmig öffnenden Bereich von Abb. 1. Offensichtlich können JONES und MARTIN auf ein Konstantwerden der Θ -Werte nur dann schließen, wenn alle Meßwerte gemittelt werden. Die zunehmende Streuung bei Heliumtemperaturen ist natürlich eine Folge der enorm kleinen Wärmekapazität des Salzes in diesem Gebiet. Man kann abschätzen, daß der Versuchskörper der englischen Autoren bei 2° abs nur noch eine Wärmekapazität von $\frac{1}{2}$ mg Wasser hat. Die Streuung entspricht bei dieser Temperatur Unterschieden von 30% in den C_p -Werten. MARTIN findet einen Θ -Wert von $737 \pm 9^\circ\text{K}$ im T^3 -Gebiet. Er stellt noch einen Vergleich dieses Ergebnisses mit elastischen Daten an, den wir kurz anführen wollen.

4. Die Elastizitätskonstanten sind in Tab. 2 zusammengestellt, wobei auch die von MARTIN für den absoluten Nullpunkt extrapolierten Werte mit aufgenommen sind. Er erhielt mit diesen unter Benutzung einer von QUIMBY und SUTTON angegebenen Methode der Auswertung¹³ einen Θ_c -Wert von 714°K . Eine einfache Formel von BLACKMAN gibt dasselbe Ergebnis.

Indessen muß erwähnt werden, daß Lithiumfluorid im Gegensatz zu anderen Alkalihalogeniden große Abweichungen vom quasiisotropen Verhalten zeigt. Aus den letzten beiden Spalten von Tab. 2

	c_{11}	c_{12}	c_{44}	$\frac{2c_{44}}{c_{11} - c_{12}}$	$\frac{c_{44}}{c_{12}}$
BERGMANN ⁸	11,8	4,34	6,28	1,68	1,45
HUNTINGDON ⁹	9,74	4,04	5,54	1,94	1,37
SUNDARA RAO ¹⁰	11,9	4,58	5,42	1,48	1,18
SESHAGIRI RAO ¹¹	11,9	5,38 (?)	5,34	1,64	0,99 (?)
HOERIN u. WOESTER ¹²	9,9	4,3	5,4	1,93	1,26
MARTIN (korr. für $T \rightarrow 0$)	10,0	4,0	5,6	1,87	1,40

Tab. 2. Elastizitäts-Koeffizienten von Lithiumfluorid in 10^{11} Dyn/cm².

Während wir mit dieser Arbeit beschäftigt waren, veröffentlichten JONES und MARTIN⁷ ähnliche Messungen an einem 197 g schweren Schmelzflußkristall von LiF zwischen 2° und 28°K . Sie bestätigten unsere alten Beobachtungen zwischen 20° und 28°K und schlossen auf ein Konstantwerden der Θ -Werte unterhalb von 18°K . Die Ergebnisse sind lediglich

geht hervor, daß die CAUCHY-POISSONSchen Beziehungen

$$2c_{44} = c_{11} - c_{12} \quad \text{und} \quad c_{12} = c_{44},$$

die bei strengen Zentralkräften in einem kubischen Kristall vom Steinsalzttyp gelten sollten, schlecht erfüllt sind. Der theoretisch zu erwartende Wert 1

⁷ G. O. JONES u. D. L. MARTIN, Phil. Mag. **45**, 649 [1954]. — D. L. MARTIN, Phil. Mag. **46**, 751 [1955].

⁸ L. BERGMANN, Ultrasonics, Bell, London 1938.

⁹ H. B. HUNTINGDON, Phys. Rev. **72**, 321 [1947].

¹⁰ R. V. G. SUNDARA RAO, Curr. Sci. **18**, 336 [1949].

¹¹ T. SESHAGIRI RAO, Curr. Sci. **18**, 436 [1949].

¹² J. HOERIN u. W. A. WOESTER, Acta Cryst. **5**, 386 [1952].

¹³ S. L. QUIMBY u. P. M. SUTTON, Phys. Rev. **91**, 1122 [1953].

wird erheblich überschritten und ein merklicher „Anisotropiefaktor“ im Sinne von FUCHS gefunden¹⁴. Diese Tatsache hat unter anderem WITTE veranlaßt, die Elektronenverteilung im Lithiumfluorid genauer zu untersuchen¹⁵, nachdem schon EWING und SEITZ zu dem Schluß kamen, daß sich in diesem Salz die Elektronenwolken der Ionen gegenseitig durchdringen¹⁶. Das bemerkenswerte Ergebnis WITTES besteht darin, daß beim Lithiumfluorid im Gegensatz zum Natriumchlorid merkliche Abweichungen von einer kugelsymmetrischen Ladungsverteilung auftreten. Man findet eine verhältnismäßig hohe Elektronendichte auf der Verbindungslinie $\text{Li}^+ - \text{F}^-$ und eine Elektronenbrücke zwischen benachbarten Fluorionen. Diese ausgesprochene Verzerrung der Elektronenwolken steht mit dem Versagen der CAUCHY-POISSON-Beziehungen in engem Zusammenhang¹⁷. Denn die elastischen Konstanten sind mit dem zweiten Differentialquotienten der Gitterenergie nach dem Ionenabstand verknüpft und äußerst empfindlich hinsichtlich aller Abweichungen der Kraftkomponenten von der reinen Kugelsymmetrie. Dadurch unterscheidet sich das für die Molwärme maßgebliche gittertheoretische Spektrum noch zusätzlich gegenüber den nach BLACKMAN schon beim isotropen Fall auftretenden Besonderheiten. BLACKMAN selbst schätzt allerdings den Einfluß der An-

isotropie nicht sehr hoch ein, weil die spez. Wärme ohnehin nur eine Eigenschaft ist, die vom durchschnittlichen Verhalten einer großen Anzahl von Eigenfrequenzen bestimmt wird.

5. Der Fall des Lithiumfluorids ist jedoch insofern lehrreich, als er zeigt, daß selbst bei typischen Ionenkristallen, wie sie die Alkalihalogenide bilden, eine bloße Berücksichtigung des Massenverhältnisses von Anion zu Kation nicht zu genügen braucht, wenn Rückschlüsse auf das wahre Gitterspektrum gezogen werden sollen. Diese Salze zeigen wahrscheinlich doch stärkere individuelle Züge in der Elektronenverteilung, als man bisher vermutete. Es ist anzunehmen, daß die extremen Vertreter dieser einfachen Körperklasse, wie hier das Lithiumfluorid, am meisten aus der Reihe herausfallen. Daher verdienen frühere Beobachtungen am Kaliumjodid Interesse, bei dem die Θ -Werte einen besonders großen Gang aufweisen³. Da dieses Verhalten unerwartet und unverständlich ist, beabsichtigen wir, die Messungen an einem großen KJ-Kristall zu wiederholen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung einer Meßbrücke und dem Schweizerischen Nationalfonds für namhafte Mittel zur Durchführung dieser Arbeit zu vielem Dank verpflichtet.

¹⁴ K. FUCHS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **157**, 144 [1936].

¹⁵ J. KRUG, H. WITTE u. E. WÖLFEL, Z. phys. Chemie N. F. **4**, 36 [1955].

¹⁶ D. H. EWING u. F. SEITZ, Phys. Rev. **50**, 760 [1936].

¹⁷ F. SEITZ, The Modern Theory of Solids, McGraw-Hill, New York 1940, S. 96.

Über die Bildkraft von ionisierten und polarisierten Atomen

Von F. KIRCHNER und H. KIRCHNER

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Köln
(Z. Naturforsch. **11** a, 718—723 [1956]; eingegangen am 12. Juni 1956)

Es wird gezeigt, daß für die Emission von ionisierten Atomen oder Molekülen, die an einer Metalloberfläche adsorbiert sind, unter der Einwirkung starker elektrischer Felder die elektrische Bildkraft, mit der die Ionen an der Metalloberfläche festgehalten werden, von entscheidender Bedeutung ist. Der einfache Bildkraftansatz liefert zwar nach neueren, im hiesigen Institut durchgeführten Messungen keinen genauen Absolutwert für die tatsächliche Bindungsfestigkeit des adsorbierten Ions, sondern einen etwas größeren Wert als der „Abreißfeldstärke“ entspricht; im Einklang mit der Bildkraftvorstellung ist aber die Abreißfeldstärke tatsächlich um so größer, je kleiner der Durchmesser des adsorbierten Atoms. Der niedrigere Wert der Abreißfeldstärke gegenüber der Bildkraft ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß für den Abreißvorgang gar keine vollständige Ionisierung erforderlich ist, sondern schon eine „partielle Ionisierung“ genügt, so daß die effektive Ladung des Ions während des Abreißvorganges kleiner als eine Elementarladung ist. Der Bildkraftansatz ist im übrigen nur bei sehr schwacher Bedeckung anwendbar; bei stärkerer Bedeckung wird das ionisierte Atom nicht nur durch seine eigene Bildladung, sondern auch noch durch die Bildladungen der benachbarten ionisierten Adatome festgehalten. Die Abreißfeldstärke nimmt daher im allgemeinen mit zunehmendem Bedeckungsgrad zu, und wenn einmal die Feldstärke so hoch geworden