

Zur Atom- und Elektronenwärme des Thoriums

Von K. CLUSIUS und P. FRANZOSINI

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich
(Z. Naturforschg. **11 a**, 957 [1956]; eingegangen am 24. Oktober 1956)

Die Elektronenwärme des Thoriums ist kürzlich bei Heliumtemperaturen zu $C_e = \gamma T = 11,2 \cdot 10^{-4} T$ cal/g-Atom Grad bestimmt worden¹. Wir haben nun ältere Messungen von GRIFFEL und SKOCHDOPOLE² zwischen 20° und 300° K daraufhin untersucht, wie die DEBYESche charakteristische Temperatur dieses Elements verläuft. Benutzten wir die von den Autoren angegebenen C_v -Werte, so erhielten wir die ausgezogene Kurve für $\Theta = f(C_v)$ auf Abb. 1. Thorium verhält sich also analog wie andere Metalle mit großer Elektronenwärme, indem die Θ -Werte mit steigender Temperatur stark abfallen. Die betreffende Kurve schneidet die Temperaturachse bei $T_0 = 155^\circ$ K. Aus dieser Temperatur und dem bei Wasserstoff-Temperaturen gefundenen Θ -Wert von 145° errechnet sich mit der Formel von CLUSIUS und BÜHLER³ ein γ -Wert von $16,4 \cdot 10^{-4}$ cal/g-Atom Grad². Die gestrichelte Kurve auf Abb. 1 ist für

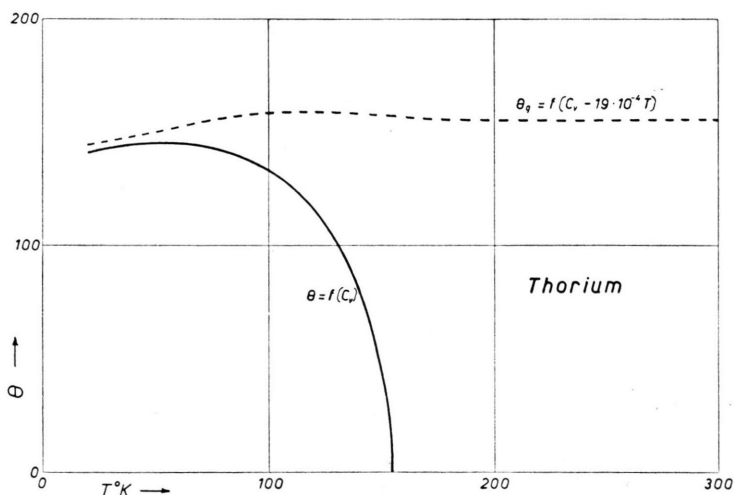
$$\Theta_g = f(C_v - \gamma T)$$

abgeleitet, wobei ein noch etwas größerer Parameter für γ , nämlich $19 \cdot 10^{-4}$ cal/g-Atom Grad², benutzt wurde. Diese für das Gitter charakteristischen DEBYE-Temperaturen sind nun kaum noch temperaturabhängig und liegen zwischen 152 und 160° K. Aus der LINDEMANNschen Schmelzpunktsformel⁴ folgt 148° , aus der elektrischen Leitfähigkeit⁵ 168° .

Es fragt sich, warum der γ -Wert zwischen flüssiger Luft und Zimmertemperatur größer als bei Heliumtemperaturen gefunden wird. Abgesehen von der Tatsache, daß die Versuchskörper der einzelnen Autoren von verschiedener Herkunft waren, muß man bedenken, daß die Atomwärme eines Elements von hohem Atomgewicht besonders empfindlich auf geringe Verunreinigungen anspricht. Das verwendete Material war zwar von großer Reinheit und enthielt bei GRIFFEL und SKOCHDOPOLE dem Gewicht nach nur 0,06% O, 0,04% N und 0,025% Si; doch machen diese Beimengungen immerhin 1,75 Atomprozent aus. Es ist möglich, daß dadurch die gemessene Atomwärme gegenüber einem ideal reinen Material merklich erhöht wird, wodurch der γ -Wert zu groß ausfällt.

Abb. 1. Verlauf der DEBYESchen Θ -Werte beim Thorium. Die untere Kurve gibt die Θ -Werte für C_v , die obere Θ_g -Werte für C_v nach Abzug einer Elektronenwärme von $19 \cdot 10^{-4} T$ wieder. Die von GRIFFEL und SKOCHDOPOLE ausgeglichenen C_v -Werte wurden benutzt und Punkte daher nicht eingetragen.

$$\begin{aligned}\Theta &= f(C_v), \\ \Theta_g &= f(C_v - 19 \cdot 10^{-4} T)\end{aligned}$$



¹ P. L. SMITH u. N. M. WOLCOTT, Conference de Physique des basses températures, Paris, Annexe 1955-3, S. 283.

² M. GRIFFEL u. R. E. SKOCHDOPOLE, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 5250 [1953].

³ K. CLUSIUS u. H. H. BÜHLER, Z. Naturforschg. **10a**, 930 [1955].

⁴ A. S. RUSSELL, Phys. Z. **13**, 59 [1912].

⁵ W. MEISSNER u. B. VOIGT, Ann. Phys., Lpz. **7**, 892, 936 [1930].

Zum Mikrowellenspektrum des Methylalkohols

Von H. G. FITZKY und H. HAPP

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforschg. **11 a**, 957–958 [1956]; eingegangen am 25. Oktober 1956)

Das Absorptionsspektrum der CH_3OH -Molekel ist im UR- und Mikrowellenspektralbereich untersucht worden. Der Freiheitsgrad der „behinderten Rotation“ der

Hydroxyl-Gruppe um die Methylsymmetrieachse gibt Anlaß zu einem linienreichen Spektrum. DENNISON und Mitarb.^{1,2,3} entwickelten eine Theorie der behinderten Rotation und wendeten sie auf die CH_3OH -Molekel an. Sie setzten die gesamte Rotationsenergie der Molekel in Näherung additiv aus der Rotationsenergie $E_{J,K}$ des symmetrischen Kreisels und der Energie $E_{K,\tau,n}$ der behinderten Rotation zusammen. J und K haben die übliche Bedeutung. n ($=0, 1, 2, \dots$) ist die Quan-

¹ J. S. KOEHLER u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. **57**, 1006 [1940].

² J. BURKHARD u. D. M. DENNISON, Phys. Rev. **84**, 408 [1951].

³ E. V. IVASH u. D. M. DENNISON, J. Chem. Phys. **21**, 1804 [1953].



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

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

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

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

tenzahl der Torsionsschwingung und τ ($=1, 2, 3$) eine Quantenzahl, welche die Aufspaltung eines jeden Torsionsschwingungsterms in 3 Terme infolge der dreifachen Potentialsymmetrie beschreibt.

kleineres J des Überganges	ΔJ	Frequenz (MHz)	Ordnung des STARK- Effektes	Anzahl der STARK- Komponenten
—	± 1	19.162	1	> 15
15 oder 16	± 1	18.222	1	15
—	± 1	17.912	1	> 13
13	± 1	16.395	1	13
(5 \rightarrow 4)	± 1	10.002	1	4
7	± 1	9.960	1	7
(33 \rightarrow 33)	0	8.198	1	—
11	± 1	7.816	1	11
—	± 1	7.680	1	> 13
—	± 1	7.587	1	> 13
—	—	19.252	2	—
—	—	17.514	2	1
1	± 1	8.380	2	2

Tab. 1.

In einer Reihe von Arbeiten (z. B.⁴) wurde das $C^{12}H_3O^{16}H$ -Mikrowellenspektrum oberhalb von etwa 20 000 MHz experimentell untersucht. Von den zahlreichen aufgefundenen Linien konnten bisher nur relativ wenige eindeutig identifiziert werden. Aus der Intensitätsverteilung innerhalb der STARK-Komponenten einer Linie kann man den ΔJ -Wert (0 oder ± 1) des Überganges ermitteln. Desgleichen erlauben eine Abzählung der STARK-Komponenten, die Ordnung des STARK-Effektes und ein Vergleich der Linienfrequenz mit dem von DENNISON und Mitarb.³ numerisch berechneten $E_{K,\tau,n}$ -Termen bisweilen eine genaue Deutung des Übergangstyps.

Wir haben die Messungen auf den Frequenzbereich von 7600 bis 10 000 MHz und von 15 200 bis 19 200 MHz (Grund- und 1. Oberwelle des 2 K 25-Klystrons) ausgedehnt und die in der Tab. 1 verzeichneten Linien beobachtet. Die Messungen erfolgten mit einem STARK-Effektspektrometer (100 kHz Rechteck-

modulation, kleinster nachweisbarer Absorptionskoeffizient ca. $5 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$). Die Frequenzmessung wurde mit einem am NH_3 -Inversionsspektrum geeichten H_{011} -Resonator auf ± 1 bzw. ± 2 MHz genau durchgeführt. Die genannten beiden Frequenzbereiche wurden lückenlos durchmustert. In Tab. 1 sind jedoch nur Linien mit einer Intensität größer als etwa $1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ aufgeführt, um Unsicherheiten infolge Gasverunreinigung und Beimischung anderer isotoper Molekeln möglichst auszuschließen.

Frequenz (MHz)	B MHz/(el. st. E.)	kleineres J
17.912	0,32	> 13
10.002	20,2	(5 \rightarrow 4)
9.960	0,19	7

Tab. 2.

Frequenz (MHz)	C MHz/(el. st. E.) ²	D MHz/(el. st. E.) ²	kleineres J
17.514	0,089	0	0
8.380	0,12	0,21	1

Tab. 3.

Nur bei zwei Linien konnte der Übergangstyp eindeutig analysiert werden. Die Linie 10 002 MHz paßt in das von DENNISON berechnete Termschema und ist dem Übergang $J=5 \rightarrow 4$, $K=2 \rightarrow 3$, $\tau=2 \rightarrow 1$, $n=0 \rightarrow 0$ zuzuordnen (theoretisch 9823 MHz). Die Linie 8198 MHz ist das Glied $J=33$ der von HUGHES u. a.⁴ angegebenen Serie der Linien mit $\Delta J=0$, $K=1 \rightarrow 2$, $\tau=2 \rightarrow 1$, $n=0 \rightarrow 0$.

Tab. 2 enthält die Aufspaltungskoeffizienten B einiger zuverlässig ausmeßbarer Linien mit *linearem* STARK-Effekt gemäß $\Delta\nu = B M E$ (M =magnet. Quantenzahl, E =elektrische Feldstärke in el. st. Einheiten).

In Tab. 3 sind die Koeffizienten C und D zweier Linien mit *quadratischem* STARK-Effekt nach

$$\Delta\nu = (C + D M^2) E^2$$

ausgewertet.

BESPRECHUNGEN

Solubilization and Related Phenomena. Von M. E. L. MCBAIN und E. HUTCHINSON. Verlag Academic Press Inc., New York 1955; in Deutschland durch Minerva G. m. b. H., Frankfurt/Main. 259 Seiten. Preis geb. \$ 7.00.

„Solubilization“ ist ein Begriff, der sich nicht mit einem Wort ins Deutsche übertragen läßt. Der Ausdruck wurde von J. W. MCBAIN geprägt und beschreibt

die Beobachtung, daß man Stoffe, die in einem Lösungsmittel praktisch unlöslich sind, durch Zusatz kolloider, grenzflächenaktiver Elektrolyte in Lösung bringen kann. Dieser Vorgang hat bekanntlich große praktische Bedeutung, z. B. für die Wirkung von Seifen und synthetischen Waschmitteln, für die Emulsionspolymerisation (synthetischer Gummi), für die Konzentrierung von Vitaminen, Antibiotica, Schädlingsbekämpfungsmitteln.