

keine Aussagen über die Symmetrie des elektrischen Feldes machen. Nimmt man für die Abschätzung axiale Symmetrie an, so erhält man aus dem experimentellen Schwächungsfaktor

$$G_2 = 0,806 \pm 0,021$$

und aus Gl. (6)

$$\omega_e^0 = (4,6 \pm 0,9) \cdot 10^8 \text{ sec}^{-1}. \quad (8)$$

Hieraus folgt mit Gl.(7) die Abschätzung der Größe des während der Lebensdauer des 113 keV-Niveaus

am Kernort wirksamen elektrischen Feldgradienten:

$$\frac{dE}{dz} = (4,4 \pm 0,9) \cdot 10^{18} \text{ V/cm}^2. \quad (9)$$

Felder dieser Größenordnung sind auch schon aus anderen Messungen bekannt geworden.

Herrn Professor Dr. H. NEUERT möchte ich für seine Anregungen und Ratschläge herzlich danken.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die Überlassung von Meßgeräten.

## Untersuchungen zum Wiedemann-Franz-Lorenzschen Gesetz an ungeordneten und geordneten Phasen der Kupfer-Palladium-Legierungsreihe\*

Von FRANZ PH. POTT \*\*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster (Westf.)  
(Z. Naturforsch. 13 a, 215–221 [1958]; eingegangen am 15. Dezember 1956)

Unter Anwendung des in einer vorangegangenen Veröffentlichung mitgeteilten Verfahrens wurden die thermische und elektrische Leitfähigkeit von Kupfer–Palladium-Legierungen im Temperaturbereich zwischen 20 °C und ca. 800 °C gemessen. Hierbei wurden folgende Aussagen gewonnen: So-wohl die elektrische als auch die thermische Leitfähigkeit der untersuchten Legierungen (0–59 Atom-% Pd) nehmen beim Übergang von einer Phase mit ungeordneter zu einer solchen mit geordneter Atomverteilung sprunghaft zu. Diese Veränderungen geschehen so, daß das WIEDEMANN–FRANZ–LORENZsche Gesetz angenähert Gültigkeit behält. Für die Ordnungszustände hat die LORENZsche Zahl praktisch den SOMMERFELDSchen Wert  $2,45 \cdot 10^{-8}$  Volt $^2$ /K·Grad. Für die Unordnungszustände liegt sie zum Teil bis 25% höher und steigt mit zunehmender Palladiumkonzentration an.

Seitdem SEDSTRÖM<sup>1</sup> im System Kupfer – Palladium Ordnungs- und Unordnungsphasen entdeckt hat, sind an diesen Legierungen mehrfach elektrische Leitfähigkeitsmessungen<sup>2</sup> durchgeführt worden. Hierbei ergab sich ein Sprung in den elektrischen Leitfähigkeitswerten, wenn eine Phase durch thermische Behandlung aus dem Ordnungs- in den Unordnungszustand übergeführt wurde und umgekehrt. In einem Gitter mit geordneter Atomverteilung besitzt die elektrische Leitfähigkeit z. Tl. erheblich höhere Werte als im Gitter mit statistischer Verteilung. Da Kupfer – Palladium-Legierungen als Kontaktmaterial benutzt werden, ist zur Klärung von Feinwanderungseffekten<sup>3</sup> die Kenntnis von Bedeutung, ob sich beim Phasenübergang die elektrische

und thermische Leitfähigkeit im Sinne des WIEDEMANN–FRANZ–LORENZschen Gesetzes ändern. Dieses Gesetz verlangt für alle Metalle den gleichen Wert der LORENZschen Zahl  $L$

$$L = \lambda / \sigma \cdot T = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}^2 / \text{K} \cdot \text{Grad} \quad (1)$$

( $\lambda$  = spezifische Wärmeleitfähigkeit,  $\sigma = 1 / \rho$  = spezifische elektrische Leitfähigkeit,  $T$  = Temperatur in °K). Bisher wurden solche Messungen nur von SEDSTRÖM<sup>1</sup> durchgeführt. Da die von ihm benutzten Proben nicht sorgfältig genug wärmebehandelt waren, haben seine Ergebnisse nur qualitative Bedeutung. Sie lassen aber bereits eine gleichsinnige Änderung der elektrischen und thermischen Leitfähigkeit erkennen.

\* Experimenteller Teil der Dissertation: Untersuchungen zur Gültigkeit des WIEDEMANN–FRANZ–LORENZschen Gesetzes an Unordnungs- und Ordnungsphasen der Kupfer–Palladium-Legierungsreihe unter Anwendung einer neuen Methode zur Messung der Wärmeleitfähigkeit bei hohen Temperaturen, Münster (Westf.) 1955.

\*\* Jetzt Braunschweig, Physikalisch-Technische Bundesanstalt.

<sup>1</sup> E. SEDSTRÖM, Diss. Lund 1924.

<sup>2</sup> a) B. SVENSSON, Ann. Phys., Lpz. (5) **14**, 705 [1932].

b) R. TAYLOR, J. Inst. Met. **54**, 261 [1934].

<sup>3</sup> A. KEIL u. C. L. MEYER, Z. Metallkde. **44**, 22 [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 digitized 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.

### Meßverfahren

Während zur Kontrolle des WIEDEMANN-FRANZ-LORENZschen Gesetzes die experimentelle Bestimmung der elektrischen Leitfähigkeiten bei den verschiedenen Temperaturen keine Schwierigkeiten bereitet, treten solche bei Wärmeleitfähigkeitsmessungen wegen störender Wärmeverluste immer auf. Deshalb werden in dieser Arbeit die thermischen Leitfähigkeiten nach dem in der vorangegangenen Veröffentlichung<sup>4</sup> angegebenen linearen und stationären Verfahren bestimmt, daß die experimentelle Berücksichtigung dieser Verluste erlaubt und unter folgenden Voraussetzungen benutzt werden kann:

- Dünne, streifenförmige Proben.
- Örtlich konstante Umgebungstemperatur oberhalb und unterhalb der Probe.
- Schwarze Probenumgebung.
- Temperaturdifferenzen zwischen Probe und Umgebung klein gegen Umgebungstemperatur in °K.

Die Meßmethode selbst schließt sich an das Verfahren von KOHLRAUSCH an, in dem eine Metallprobe durch einen elektrischen Strom aufgeheizt wird. Aus den geometrischen, elektrischen und thermischen Meßdaten dieses „Probenheizungsversuches“ läßt sich bei größeren Wärmeverlusten durch die Oberflächen der Probe die Wärmeleitfähigkeit nur ungenau berechnen. Man kann aber dieses Verfahren durch einen weiteren in der gleichen Anordnung vorgenommenen „Endenheizungsversuch“, in dem nur den beiden Probenenden von außen Wärme zugeführt wird, mitberücksichtigen. Aus den Meßwerten dieser beiden Versuche errechnet sich nach (I, 10) und (I, 11) die spezifische Wärmeleitfähigkeit.

#### Versuchsanordnung

Der prinzipielle Versuchsaufbau war nach Abb. 1 und Abb. 2 folgender: Die Versuchsprobe wurde von

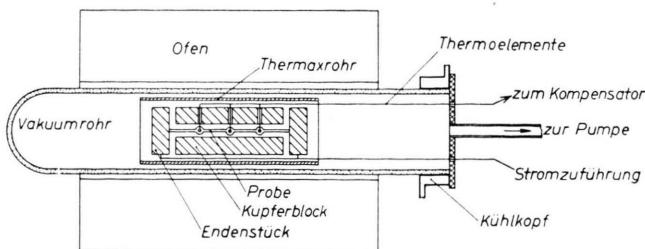


Abb. 1. Versuchsanordnung (Übersicht).

zwei Endenstücken, die einmal als Stromzuführungen für den Probenheizungsversuch dienten, und zum anderen kleine elektrische Heizspiralen für den Endenheizungsversuch enthielten, zwischen zwei dicken Kupferblöcken freitragend ausgespannt. Diese Anordnung befand sich in einem Rohr aus Pythagoras-Masse und wurde während der Versuche zur Vermeidung von Korrosionserscheinungen, und um die seitlichen Wärmeverluste der Probe bis auf die Abstrahlung auszuschalten, unter Hochvakuum gehalten.

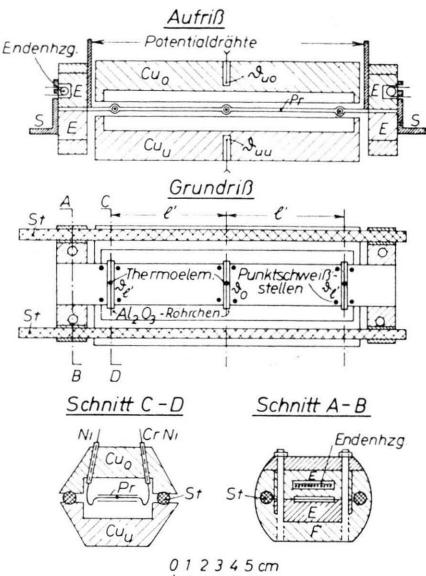


Abb. 2. Anordnung der Probe. Pr=Probe (Doppelstreifen), Cu<sub>0</sub> und Cu<sub>u</sub>=oberer und unterer Kupferblock, E=Kupferblöckchen mit Endenheizung, F=Rahmenstück, S=Stromzuführung, St=Porzellanstab.

Die Temperaturmessung an der Probe, die aus zwei dünnen aufeinanderliegenden, punktweise verschweißten Streifen (200 mm lang, 25 mm breit, je 0,2 mm dick) bestand, erfolgte gemäß Abb. 2 durch isoliert eingeklemmte 0,1 mm dicke Ni-NiCr-Thermoelemente. Um Störeffekte zu vermeiden, waren die Meßstellen an den Probenenden etwas von den Endenstücken abgerückt. Die Umgebungstemperatur wurde an den dicken Kupferblöcken gemessen, die eine gute örtliche Temperaturkonstanz besaßen und zwecks Gewährleistung einer schwarzen Probenumgebung an den probenzugewandten Flächen mit einem Gemisch von etwa einem Teil Ruß und einem Teil Natronwasserglas<sup>5</sup> bestrichen waren.

<sup>4</sup> F. Ph. Pott, Z. Naturforsch. 13 a, 116 [1958]. Diese Arbeit wird im folgenden mit I bezeichnet.

<sup>5</sup> Von Zimmertemperatur bis 300 °C haben H. RUBENS und K. HOFFMANN, S.B. Preuß. Akad. Wiss. Phys.-math. Klasse 1922, 424, für dieses Gemisch ein Absorptionsvermögen von 0,94 gemessen. Das Absorptionsvermögen bei höherer Temperatur mußte in einem Sonderversuch ermittelt werden.

Die Messung der Thermospannungen erfolgte mit einem Kompensator, und zwar bis auf die absoluten Messungen der Versuchstemperatur stets in Differenzschaltung zweier Thermoelemente. Im allgemeinen konnten Temperaturdifferenzänderungen von  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$  noch abgelesen werden.

Der Probenstrom im Probenheizungsversuch lag zwischen 5 und 70 A, wurde einer Batterie entnommen und blieb über 1 bis 2 Stunden Versuchsdauer auf 1% konstant<sup>6</sup>.

#### Versuchsverlauf und Versuchsauswertung

Nach einer ersten Meßreihe im Anlieferungszustand erfolgte eine sechsstündige Temperierung der Probe um  $810\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Die Versuchsreihen selbst wurden der Reihe nach von höheren zu tieferen Temperaturen absteigend durchgeführt. Die erwünschte örtliche und zeitliche Temperaturkonstanz zu Beginn der Einzelversuche wurde dann als ausreichend angesehen, wenn die Temperaturdifferenzen zwischen sämtlichen Meßstellen an der Probe und den umgebenden Kupferblöcken kleiner waren als  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$ , sich zeitlich nicht mehr als  $0,01\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 10 Min. änderten und die Temperatur der Gesamtapparatur zeitlich auf  $0,01$  bis  $0,03\text{ }^{\circ}\text{C}$  pro 10 Min. konstant blieb. Allgemein war dieser Zustand erst nach 10 bis 15 Stunden hergestellt.

Als erstes erfolgte der Probenheizungsversuch. Die Ablesungen der Temperaturdifferenzen erfolgten nach Abklingen der Einschalteffekte in solcher zeitlichen Reihenfolge, daß es leicht möglich war, alle Meßgrößen auf einen mittleren Zeitpunkt zu beziehen. Durch Wiederholung der Ablesungen wurde die zeitliche Änderung der Umgebungstemperatur und der Endtemperatur, welche nach (I, 23) für die Korrektur der Meßwerte bekannt sein muß, erfaßt. Der spezifische elektrische Widerstand des Probenmaterials wurde aus dem Heizstrom, dem Spannungsabfall an der Probe und den geometrischen Probendaten bestimmt.

Anschließend erfolgte sinngemäß der Endenheizungsversuch. Beide Teilversuche zusammen dauerten ca. 2 bis 3 Stunden.

Die Temperaturdifferenz zwischen den Probenenden und der Probenmitte betrugen  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sie waren einmal von dem Probenstrom bzw. der Endenheizung, zum anderen — außer von den geometrischen Probendaten — von der Abstrahlung, der Wärmeleitfähigkeit und vom elektrischen Widerstand der Probe abhängig. Die Temperaturdifferenzen zwischen Probenmitte und Umgebung betrugen  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$  bis  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Sie waren stets klein gegen die absolute Umgebungstemperatur.

Die Durchmessung einer Probe dauerte im allgemeinen 5 Tage. Während dieser Zeit blieb die Apparatur ununterbrochen auf mindestens  $10^{-3}$  Torr evakuiert. Die vor den Versuchen polierten Proben waren nachher noch metallisch blank. Sie hatten aber durch Rekristallisation ihren Glanz verloren<sup>6</sup>.

Zur Ermittlung der LORENZSCHEN Zahl (1) wurde als Versuchstemperatur die mittlere Temperatur der

Probe beim Endenheizungsversuch gewählt. Auf diese Temperatur wurden  $\lambda$  nach (I, 47) und  $\varrho$  durch Interpolation der  $\varrho-T$ -Kurven (Abb. 4) bezogen. Die erreichte Meßgenauigkeit für  $\varrho$  bzw.  $\lambda$  betrug 1% bzw. 3%.

In der vorangehenden Veröffentlichung<sup>4</sup> sind auch die bei der experimentellen Versuchsdurchführung auftretenden Störeinflüsse und speziellen Versuchsbedingungen berücksichtigt worden. Die Einflüsse durch parasitäre Spannungen an den Thermoelementen, unsymmetrische Temperaturverteilung in Längsrichtung der Probe und kleine Temperaturunterschiede zwischen den beiden Kupferblöcken wurden direkt bei der Versuchsauswertung, die Störungen durch nichtstationäre Vorgänge in der Probe (I, 23), Wärmeverluste an den Probenschmalseiten (I, 33 und I, 38) und Änderung der Abstrahlungsverhältnisse zwischen zwei Teilversuchen (I, 46 und I, 47) durch nachträgliche Korrekturen berücksichtigt. Insgesamt machten letztere nicht mehr als 6% des Endresultates aus.

#### Auswahl und Herstellung der Proben

Nach Ausweis des Zustandsdiagrammes Abb. 3 kristallisieren Kupfer-Palladium-Legierungen als

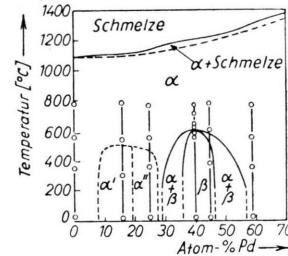


Abb. 3. Zustandsdiagramm des Systems Kupfer-Palladium nach JONES u. SYKES<sup>9</sup>.  $\alpha$  = Homogenes Mischkristallgebiet im kfz. Gitter mit statistischer Atomverteilung,  $\alpha'$  = Ordnungsgebiet der  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Phase mit kfz. Gitter,  $\alpha''$  = Ordnungsgebiet der  $\text{Cu}_3\text{Pd}$ -Phase mit tetragonal verzerrtem kfz. Gitter des Achsenverhältnisses  $c/a = 0,986$ ,  $\beta$  = Ordnungsgebiet der  $\text{CuPd}$ -Phase im krz. Gitter,  $\alpha + \beta$  = Zweiphasiges Übergangsgebiet mit  $\alpha$  und  $\beta$  Kristallen,  $\circ$  Stellen des Zustandsdiagrammes, an denen Messungen durchgeführt wurden.

kubisch-flächenzentrierte ungeordnete Mischkristalle aus der Schmelze. Diese Phase lagert sich im Bereich von ca. 30 bis 55 Atom-% Pd unterhalb  $600\text{ }^{\circ}\text{C}$  in die kubisch-raumzentrierte Ordnungsphase  $\text{CuPd}$  um. Im Gebiet von ca. 8 bis 27 Atom-% Pd bildet sich unterhalb  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$  die kubisch-flächenzentrierte Ordnungsphase  $\text{Cu}_3\text{Pd}$  aus, die bei einer Konzentration von 19 bis 27 Atom-% Pd tetragonal verzerrt ist.

<sup>6</sup> Nähere Einzelheiten: F. PH. POTT, Diss. Münster 1955.

Die Proben wurden so ausgewählt, daß jedes Ordnungsgebiet erfaßt wurde (reines Kupfer, Legierungen mit 16, 25, 40, 45 und 59 Atom-% Pd).

Als Ausgangsmaterial<sup>7</sup> dienten handelsübliches Elektrolytkupfer und Palladium. Die Erschmelzung<sup>8</sup> erfolgte in einem Kohlerohr im TAMMANN-Ofen unter Stickstoffatmosphäre. Um dichte Güsse zu erhalten, wurde hierbei zusätzlich eine Spur Phosphor zwecks Desoxydation zugegeben, die geschmolzenen Legierungen in Stahlkästen (auf 100 °C vorgewärmt) ausgegossen und die so gewonnenen Platten nach zweimaliger Zwischeneglühung bei 600 bis 700 °C zu 0,2-mm-Blechen kalt ausgewalzt. Für die Palladiumkonzentration der untersuchten Proben ergaben sich die Analysenwerte: 16,1; 24,9; 40,3; 45,3 und 58,9 Atom-% Pd.

### Meßergebnisse und Diskussion

Die Temperaturabhängigkeit des spezifischen elektrischen Widerstandes aller Proben ist in Abb. 4, die der spezifischen Wärmeleitfähigkeit in Abb. 6 und die der LORENZSchen Zahl in Abb. 7 dargestellt. Außerdem wurde das Absorptionsvermögen für die Temperaturstrahlung der einzelnen Proben in Abhängigkeit von der Temperatur gemessen. Diese Ergebnisse sind in Abb. 8 wiedergegeben.

#### Spezifischer elektrischer Widerstand

Der spezifische elektrische Widerstand vermag über die Phasenumwandlungen Auskunft zu geben, da er sehr stark von den Struktureigenschaften der Probe abhängt. Wie Abb. 4 zeigt, zeichnen sich diese Umwandlungen bei den Legierungen mit 16, 25, 40 und 45 Atom-% Pd in den Widerstandskurven deutlich ab. Der Widerstandsverlauf in den Umwandlungsgebieten wurde für die einzelnen Legierungen bereits von TAYLOR<sup>2b</sup> untersucht und ist in Abb. 4 nur durch senkrechte Übergangsgeraden in den zu erwartenden Umwandlungstemperaturen angedeutet. Die Legierung mit 59 Atom-% Pd scheint, nach der Unstetigkeit in ihrer Widerstandskurve zu urteilen, noch einen geringfügigen Unordnungs-Ordnungs-Übergang zu besitzen, der aber durch röntgenographische Untersuchungen und Wärmeleitfähigkeitsmessungen nicht erfaßbar war.

Die Proben lagen im Anlieferungszustand offensichtlich in ungeordneter Atomverteilung vor, da sich die Widerstandswerte auf der zu tiefen Tem-

peraturen extrapolierten Widerstandskurve für die Unordnungszustände befanden und sie mit den von SVENSSON<sup>2a</sup> (vgl. Abb. 4) an abgeschreckten Proben gemessenen Werten innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmten. Ferner zeigten im Anlieferungszustand die Legierungen mit 40 und 45 Atom-% Pd nur DEBYE-SCHERRER-Ringe des ungeordneten kubisch-flächenzentrierten Gitters.

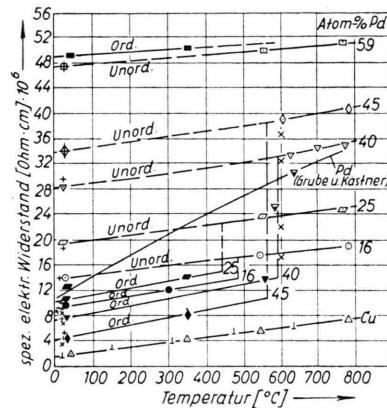


Abb. 4. Spezifischer elektrischer Widerstand der Cu-Pd-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

Werte für	16	25	40	45	59	Atom-% Pd
ungeordnet	○	□	▽	◇	□	
geordnet	●	■	▼	◆	■	

Werte für Cu	Cu (SCHOFIELD <sup>11</sup> )	Cu-Pd (20°C; SVENSSON <sup>2a</sup> )	Cu-Pd (20°C bzw. 600°C TAYLOR <sup>2b</sup> )
△	⊥	+	×

Nach den Versuchen befanden sich die Proben dagegen im Ordnungszustand, wenn dieser zu erwarten war. Aus dem Befund der Widerstandsdaten stimmte der Grad der Ordnung mit dem der langsam abgekühlten Proben von SVENSSON<sup>2a</sup> und TAYLOR<sup>2b</sup> im wesentlichen überein. Die DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen zeigten für die Legierungen von 40 und 45 Atom-% Pd als Bestätigung der geordneten Atomverteilung im kubisch-raumzentrierten Gitter alle zu fordernden Überstrukturlinien. In den kubisch-flächenzentrierten Gittern  $\alpha'$  und  $\alpha''$  der Legierungen mit 16 und 25 Atom-% Pd wurden dagegen keine Überstrukturlinien entdeckt. — Eine von JONES und

<sup>7</sup> Die Kupfer-Palladium-Proben wurden von der Firma Dr. E. Dürrwächter, Pforzheim, leihweise zur Verfügung gestellt.

<sup>8</sup> Für die Herstellung und Analysen der Proben habe ich Herrn Dr. A. KEIL, Pforzheim, zu danken.

SYKES<sup>9</sup> gefundene Aufspaltung der RÖNTGEN-Linien bei 25 Atom-% Pd infolge tetragonaler Verzerrung der geordneten  $\alpha'$ -Phase konnte nicht bestätigt werden. Der Grund für das Fehlen dieser Erscheinung ist darin zu suchen, daß der von den genannten Autoren durch dreimonatiges Tempern erzielte Ordnungszustand in unserem Versuch nicht erreicht wurde. Dasselbe bestätigten unsere Widerstandsmessungen. Während JONES und SYKES<sup>9</sup> bei Zimmertemperatur einen Widerstandswert von  $\rho = 6,5 \cdot 10^{-6}$  Ohm · cm erreichten, konnte von uns nach einer thermischen Behandlung von 40 Stdn. nur der bedeutend höhere Wert von  $\rho = 10,4 \cdot 10^{-6}$  Ohm · cm gemessen werden<sup>10</sup>.

Als Vergleich zu den gemessenen Widerstandswerten von Kupfer und den Legierungen sind die Werte von Palladium nach Messungen von GRUBE und KÄSTNER<sup>12</sup> in Abb. 4 eingetragen.

Die Widerstand-Temperatur-Kurven für den ungeordneten Zustand sind innerhalb der Meßgenauigkeit Geraden und laufen in erster Näherung zueinan-

der parallel (Ausnahme: Legierung mit 59 Atom-% Pd).

### Spezifische Wärmeleitfähigkeit

Über die spezifische Wärmeleitfähigkeit der Kupfer-Palladium-Legierungsreihe liegen nur Messungen von SEDSTRÖM<sup>1</sup> bei 0 °C und 100 °C vor, denen aus erwähnten Gründen nur qualitativer Charakter zukommt. Von SCHOFIELD<sup>11</sup> erhaltene Werte für reines Kupfer (99,9%) sind zum Vergleich mit unseren Werten mit in Abb. 6 eingetragen. Die Übereinstimmung kann, wie bereits in I besprochen, als befriedigend angesehen werden.

Der Übergang vom Unordnungs- zum Ordnungszustand ist, wie beim elektrischen Widerstand, durch sprunghafte Veränderung der Wärmeleitfähigkeit gekennzeichnet. Das Verhalten der thermischen Leitfähigkeit im Umwandlungsgebiet selbst ist in Abb. 6 ebenso wie im elektrischen Fall durch gestrichelte, senkrechte Geraden bei der Umwandlungs temperatur gekennzeichnet, da es nicht näher untersucht wurde.

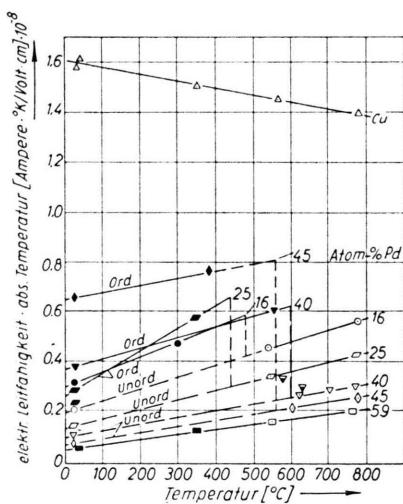


Abb. 5. Produkt elektrischer Leitfähigkeit mal absoluter Temperatur der Cu-Pd-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

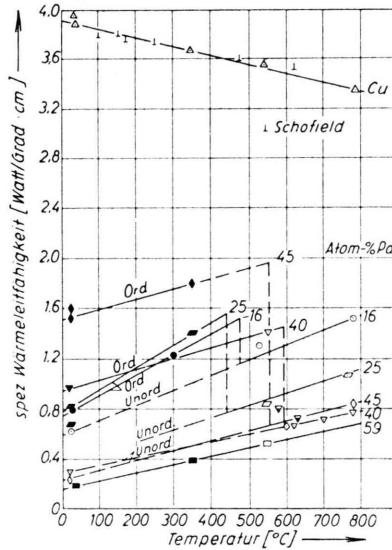


Abb. 6. Spezifische Wärmeleitfähigkeit der Cu-Pd-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

<sup>9</sup> F. W. JONES u. C. SYKES, J. Inst. Met. **65**, 422 [1939].

<sup>10</sup> Beim Vergleich der vorliegenden Meßergebnisse für den elektrischen Widerstand der Unordnungsphase bei 600 °C mit denjenigen von TAYLOR<sup>2b</sup> ist eine systematische Abweichung unserer Werte von 3 bis 5% nach oben festzustellen. Da die von uns bei Zimmertemperatur gemessenen Legierungswerte jedoch mit denen von SVENSSON<sup>2a</sup> und unsere Kupferwerte bei allen Temperaturen mit denen von SCHOFIELD<sup>11</sup> (s. Abb. 4) innerhalb der Meßgenauigkeit übereinstimmen, so ist anzunehmen, daß in der hier ver-

wendeten Meßmethode kein Fehler zu suchen ist. Dagegen ist es möglich, daß die Wärmeverarbeitung der Widerstandsproben die Ursache für die erwähnte Unstimmigkeit ist. Während TAYLOR wahrscheinlich von tiefen Temperaturen kommend seine Drahtproben nicht weit über 600 °C hinaus getempert hat (genaue Angaben fehlen bei ihm), wurden die hier benutzten Proben bereits einer Vorbehandlung bei 800 °C unterworfen.

<sup>11</sup> F. H. SCHOFIELD, Proc. Roy. Soc., Lond. A **107**, 206 [1925].

<sup>12</sup> G. GRUBE u. H. KÄSTNER, Z. Elektrochem. **42**, 157 [1936].

Durch das Temperiern entstanden auf der Oberfläche der Probe mit 45 Atom-% Pd Aufblähungen, die auf vorhandene Gasokklusionen zurückzuführen waren. Infolge dieser Oberflächenveränderungen wurde der Wärme Kontakt der Thermoelemente mit der Probe verschlechtert, so daß den Daten dieser Legierung nur bedingte Genauigkeit zukommt, wie aus der Überschneidung der Wärmeleitfähigkeitswerte dieser Probe mit denjenigen der 40 Atom-% Pd-Probe zu ersehen ist.

Generell nimmt im Unordnungszustand die Wärmeleitfähigkeit mit wachsender Palladiumkonzentration ab. Im Ordnungszustand dagegen liegen verwickeltere Verhältnisse vor. Während die Leitfähigkeitswerte von reinem Kupfer mit wachsender Temperatur abnehmen, ist bei allen Legierungen sowohl für den geordneten als auch ungeordneten Zustand ein mit der Temperatur praktisch linear ansteigender Verlauf festzustellen. Die Steigungen der Geraden nehmen mit abnehmender Palladiumkonzentration bis 16 Atom-% Pd zu. Bei kleineren Palladiumgehalten dagegen muß die Steigung nach Erreichen eines Maximalwertes wieder absinken, um den stetigen Anschluß an die negative Steigung der Kupferwerte zu erreichen.

#### WIEDEMANN-FRANZ-LORENZSches Gesetz

Das WIEDEMANN-FRANZ-LORENZSche Gesetz verlangt für reine Metalle die Konstanz des Verhältnisses  $\lambda/\sigma T$ . Aus dem offensichtlich analogen Verlauf der  $\sigma T - T$ -Kurven in Abb. 5 und den entsprechenden  $\lambda - T$ -Kurven in Abb. 6 ist zu entnehmen, daß dieses Gesetz ebenfalls im untersuchten Bereich der Kupfer-Palladium-Legierungen sowohl im ungeordneten als auch im geordneten Zustand *angenehme Gültigkeit* besitzt.

Zu einer genaueren Untersuchung dieses Gesetzes ist in Abb. 7 die LORENZsche Zahl  $L$  für alle durchgeführten Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen. Für Kupfer stimmt der experimentelle Wert  $L_{\text{exp}}$  im Rahmen der Meßgenauigkeit, die  $\pm 0,1 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}^2/\text{K} \cdot \text{Grad}$  betrug, mit dem theoretischen Wert nach SOMMERFELD<sup>13</sup>  $L_{\text{th}} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}^2/\text{K} \cdot \text{Grad}$  im ganzen Temperaturbereich überein. Die gemessenen Werte für die LORENZsche Zahl aller Legierungen im *Unordnungszustand* liegen höher als  $L_{\text{th}}$ . Die Abweichung nimmt mit wachsendem

Palladium-Gehalt stetig zu. So erhält man für 59 Atom-% Pd den Wert  $L_{\text{exp}} = 3,1 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}^2/\text{K} \cdot \text{Grad}$ , der gegenüber dem theoretischen Wert um 25% zu hoch liegt.

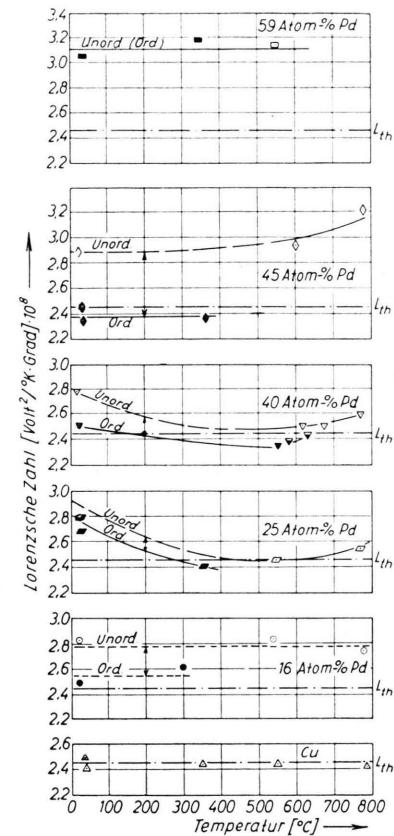


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der LORENZschen Zahl von Cu-Pd-Legierungen.

Während im Rahmen der Messungen keine Temperaturabhängigkeit der Legierung mit 59 Atom-% Pd festzustellen ist, besitzt bei mittleren Temperaturen die Probe mit 40 Atom-% Pd, die besonders gut durchgemessen wurde, für  $L_{\text{exp}}$  ein Minimum, das sich bei der Legierung mit 25 Atom-% Pd ebenfalls andeutet.

Der Übergang zum *Ordnungszustand* ist in jedem Falle mit einem Absinken der LORENZschen Zahl verbunden. Im Rahmen der Meßgenauigkeit liegt ihr Wert in diesem Zustand bei den untersuchten Konzentrationen sogar in direkter Nachbarschaft von  $L_{\text{th}}$ . Ausnahme bildet die Legierung 25 Atom-% Pd, die sich, wie bereits dargelegt, nur teilweise im Ordnungszustand befand.

<sup>13</sup> A. SOMMERFELD, Z. Phys. 47, 1 [1928].

Zusammenfassend kann für die Kupfer-Palladium-Legierungsreihe ausgesagt werden, daß sich die gewonnenen Ergebnisse für den Zustand mit ungeordneter Atomverteilung in den Rahmen der allgemeinen Beobachtungen einreihen, nach denen für Legierungen  $L_{\text{exp}}$  nach tiefen Temperaturen hin zunimmt, größer als  $L_{\text{th}}$  ist und um so mehr über diesem Wert liegt, je kleiner die elektrische Leitfähigkeit ist. Weitergehende strengere Gesetzmäßigkeiten über das WIEDEMANN-FRANZ-LORENZSCHEN Gesetz bei völlig mischbaren Legierungsreihen lassen sich aus den am System Kupfer-Palladium durchgeföhrten Untersuchungen nicht entnehmen, da einmal die unterhalb 600 °C bzw. 400 °C stabilen Ordnungsphasen (vgl. Abb. 3) das Unordnungsgebiet innerhalb unseres Untersuchungsbereiches zu stark beschneiden und da zum anderen das System Kupfer-Palladium selbst im hohen Temperaturgebiet nicht als eine ideal mischbare Legierungsreihe anzusehen ist. Daß es sich um nichtideale Mischkristalle mit relativ starker Abweichung vom idealen Verhalten handelt, wird am Verlauf der Liquidus- und Soliduskurven und an der Existenz der Überstrukturphase deutlich gemacht. Die Einsattlung der Kurve für den spezifischen elektrischen Widerstand in Abhängigkeit von der Konzentration<sup>14</sup> stellt einen weiteren Hinweis für die obige Annahme dar.

Bemerkenswert ist, daß  $L_{\text{exp}}$  für die Phase mit gut geordneter Atomverteilung sehr nahe am theoretischen Wert  $L_{\text{th}} = 2,45 \cdot 10^{-8} \text{ Volt}^2/\text{K} \cdot \text{Grad}$  liegt.

#### Absorptionsvermögen

Aus den für die Berechnung der Wärmeleitfähigkeiten ermittelten Größen  $h$  kann nach (I, 14) das Absorptionsvermögen der Proben bestimmt werden. Um dieses mit einer Genauigkeit von 3% bestimmen zu können, ist erforderlich, daß die Umgebung des Probenkörpers ein Absorptionsvermögen von mehr als 80% besitzt. Das Experiment ergab ein Absorptionsvermögen der als schwarze Umgebung wirkenden Ruß-Wasserglas-Schicht von 92,5% bei Zimmertemperatur und 77,5% bei 782 °C.

Die gemessenen Werte für das Absorptionsvermögen der untersuchten Kupfer-Palladium-Legierungen sind in Abb. 8 mitgeteilt. Die Legierungen mit kleinem spezifischen elektrischen Widerstand besitzen ein geringeres Absorptionsvermögen als sol-

che mit großem Widerstand. Auffallend ist der Sprung im Verlauf des Absorptionsvermögens der Legierungen mit 40 und 45 Atom-% Pd. Die gewonnenen Ergebnisse stehen mit der aus der MAXWELLschen Elektrodynamik abgeleiteten Theorie von ASCHKINASS und FOOTE<sup>15</sup> qualitativ in Einklang.

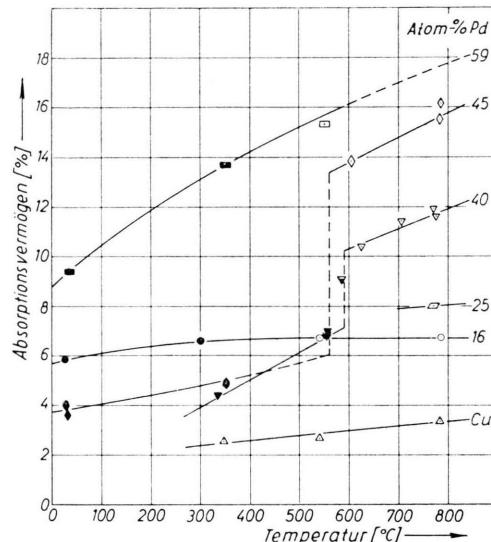


Abb. 8. Absorptionsvermögen der Cu-Pd-Legierungen in Abhängigkeit von der Temperatur.

#### Schlußbemerkung

In den durchgeföhrten Untersuchungen ist es gelungen, die Wärmeleitfähigkeit und das Absorptionsvermögen dünner Proben bis zu Temperaturen von 800 °C zu messen. Die Ergebnisse wurden mit verhältnismäßig einfachen experimentellen Mitteln gewonnen. Durch weiteren Ausbau der Versuchsanordnung, der im wesentlichen auf eine bessere Temperaturbestimmung hinzielen müßte, und durch die vermehrte Aufnahme von Meßpunkten für die einzelnen Proben lassen sich Fehlergrenzen weiter herabsetzen, so daß auf diesem Wege noch genauere Aussagen über das Verhalten der LORENZSCHEN Zahl zu erwarten sind.

Herrn Professor Dr. W. SEITH † danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sein förderndes Interesse bei ihrer Durchführung und die Bereitstellung der Institutsmittel. Herrn Professor Dr. TH. HEUMANN bin ich für wertvolle Diskussionen zu großem Dank verpflichtet.

<sup>14</sup> F. PH. POTT, I. c. <sup>6</sup>, Abb. 15.

<sup>15</sup> E. ASCHKINASS, Ann. Phys., Lpz. (4) **17**, 960 [1905]. — P. D. FOOTE, Bull. Bur. Stand. **11**, 607 [1951].