

Messung der Atomwärme des Zinks zwischen 12 und 273°K

VON WALTER EICHENAUER UND MARTIN SCHULZE

Aus dem Eduard Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. 14 a, 28–32 [1959]; eingegangen am 14. Oktober 1958)

Die Atomwärme C_p wurde an einem 197 g schweren Zinkzylinder zwischen 12 und 273 °K gemessen. Unter Verwendung der von BRONSON und WILSON¹¹ sowie von KEESOM und VAN DEN ENDE¹ angegebenen C_p -Werte wurde durch graphische Integration die Normalentropie des Zinks bei 25 °C zu 9,94 CLAUSIUS bestimmt.

Der Temperaturverlauf der Atomwärme des Zinks wurde in den letzten Jahren wiederholt gemessen. Die Untersuchungen erstreckten sich hierbei in erster Linie auf Temperaturen unterhalb von 20 °K^{1–4}. Oberhalb von 20 °K liegt – abgesehen von einigen Einzelmessungen älteren Datums^{5–9} – eine Meßreihe zwischen 12 und 200 °K¹⁰ sowie eine weitere zwischen 193 und 393 °K¹¹ vor. In dem von diesen beiden Meßreihen gemeinsam überstrichenen Temperaturgebiet weichen die Ergebnisse um etwa 1% voneinander ab.

Da wir im Zusammenhang mit Untersuchungen von Legierungsreihen genauere Daten für das Zink benötigten, bestimmten wir erneut dessen Atomwärme zwischen 12 und 273 °K. Kurz vor Abschluß dieser Arbeit erfuhren wir, daß in der Zwischenzeit an anderer Stelle ebenfalls die Atomwärme des Zinks in einem größeren Temperaturbereich gemessen worden war. Vorläufige Ergebnisse dieser Untersuchung sind an einer uns bisher noch nicht zugänglichen Stelle¹² veröffentlicht worden.

1. Versuchsanordnung

Der 197,48 g schwere zylindrische Meßkörper hatte einen Durchmesser von 3,5 cm und eine Länge von 3,3 cm. Er war aus einem größeren Gußstück 99,995-proz. Zinks, das uns das Metall-Labor der Metallgesellschaft in Frankfurt/Main zur Verfügung gestellt hatte, durch Abdrehen hergestellt worden. In der üblichen Weise wurde er mit einem seideumspannenen 0,06 mm dicken Heizdraht aus Konstantan (Widerstand 330 Ohm bei 0 °C) und einem als Widerstandsthermometer die-

nenden Bleidraht vom Durchmesser 0,055 mm (Widerstand rund 573 Ohm bei 0 °C) bewickelt. Eine geringe Menge feinsten Seidenpapiers und etwas Japanlack dienten zur Isolation und zum Festlegen der Drähte. Das Gewicht aller Fremdstoffe war bekannt, so daß deren Wärmekapazitäten berechnet und die Meßergebnisse korrigiert werden konnten. Die Korrektur betrug zwischen 1 und 0,5% der Gesamtwärmekapazität.

Die Eichung des Bleithermometers erfolgte beim Eispunkt sowie bei den Siedepunkten des Stickstoffs und des Wasserstoffs. Bei 20 °K belief sich die Abweichung unseres Thermometers von der von CLUSIUS und VAUGHEN¹³ veröffentlichten Skala auf rund 0,05 °K. Mit Hilfe der NERNSTschen α -Regel wurden unsere Temperaturwerte auf die Normalskala umgerechnet. Der Meßkörper war in einem Vakuumkalorimeter, das dem von CLUSIUS und GOLDMANN¹⁴ beschriebenen Gerät sehr ähnlich ist, angeordnet. Die Messungen erfolgten nach dem Differentialverfahren, d. h. es wurde jeweils die Temperaturerhöhung ΔT bestimmt, die nach Zuführung einer bekannten Wärmemenge im Meßkörper auftrat. Man erhält daraus die mittlere spezifische Wärme in dem betreffenden Temperaturintervall. Ist ΔT genügend klein – bei unseren Messungen lag sein Wert zwischen 1 und 4 Grad –, so kann man, ohne einen allzu großen Fehler zu begehen, die mittlere spezifische Wärme der wahren spezifischen Wärme, bezogen auf die Mitte des Temperaturintervalls, gleichsetzen.

2. Ergebnisse

Insgesamt wurden zwei Meßreihen mit festem und flüssigem Wasserstoff, zwei Meßreihen mit flüssiger Luft und eine Meßreihe mit einer Trockeneis-Alkohol-Mischung als Kältebad ausgeführt. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

¹ W. H. KEESOM u. J. V. VAN DEN ENDE, Proc. Kon. Akad. Wetensch. 35, 143 [1932].

² P. L. SMITH, Phil. Mag. 46, 744 [1955].

³ W. H. KEESOM u. J. V. KOK, Physica 1, 770 [1933].

⁴ A. A. SILVIDI u. J. G. DAUNT, Phys. Rev. 77, 125 [1950].

⁵ W. NERNST, Ann. Phys. Lpz. 36, 412 [1911].

⁶ E. H. GRIFFITHS u. E. GRIFFITHS, Proc. Roy. Soc., Lond. A 90, 557 [1914].

⁷ F. POLLITZER, Z. Elektrochem. 17, 5 [1911].

⁸ A. MAGNUS, Ann. Phys., Lpz. 31, 597 [1910].

⁹ W. U. BEHRENS u. C. DRUCKER, Z. physik. Chem. 113, 79 [1924].

¹⁰ K. CLUSIUS u. P. HARTECK, Z. physik. Chem. 134, 243 [1928].

¹¹ H. L. BRONSON u. A. J. C. WILSON, Canad. J. Res. Sect. A. 14, 181 [1936].

¹² W. E. WALLACE, R. S. CRAIG, C. A. KRIER, W. SABA u. M. G. ZABETAKIS, U.S. Atomic Energy Comm., NYO-6330, 7, [1956].

¹³ K. CLUSIUS u. J. V. VAUGHEN, Z. ges. Kälteind. 36, 218 [1929].

¹⁴ K. CLUSIUS u. J. GOLDMANN, Z. physik. Chem. B 31, 256 [1936].



T (°K)	C_p (cal/°K)	Meßreihe	T (°K)	C_p (cal/°K)	Meßreihe	T (°K)	C_p (cal/°K)	Meßreihe
12,05	0,0903	V/10	72,88	3,764	V/30	147,10	5,401	I/37
15,09	0,1867	V/10	74,23	3,832	III/22	151,32	5,433	IV/24
15,18	0,1881	V/1	74,34	3,759	I/1	152,06	5,444	I/38
16,34	0,2382	V/2	74,42	3,842	IV/7	155,60	5,481	IV/25
17,06	0,2657	V/12	74,84	3,840	I/2	157,12	5,484	I/39
17,61	0,2777	III/1	75,29	3,892	I/3	160,18	5,506	IV/26
17,90	0,3083	V/3	75,77	3,868	I/4	161,95	5,546	I/40
18,17	0,3202	III/2	76,24	3,931	I/5	166,74	5,588	I/41
18,67	0,3446	V/13	76,67	3,949	I/6	169,64	5,578	IV/27
19,15	0,3696	V/4	77,12	3,961	I/7	173,66	5,603	I/42
19,23	0,3820	III/3	77,91	3,963	IV/8	174,06	5,611	IV/28
20,22	0,4282	V/5	78,46	3,975	III/23	177,05	5,606	IV/29
20,24	0,4493	III/4	78,77	3,983	I/9	180,47	5,655	I/43
20,47	0,4492	V/14	79,90	4,030	I/10	181,52	5,643	IV/30
20,97	0,4796	III/5	80,47	4,050	I/11	185,82	5,683	IV/31
21,17	0,4879	V/6	81,08	4,068	I/12	187,20	5,673	I/44
21,92	0,5376	V/16	81,85	4,087	IV/9	192,16	5,687	I/45
21,99	0,5469	V/7	82,31	4,126	I/13	194,12	5,692	IV/32
22,21	0,5515	III/6	83,00	4,125	III/24	196,61	5,720	I/46
22,88	0,6078	V/8	83,51	4,089	I/14	197,29	5,728	IV/33
23,10	0,6249	V/16	84,13	4,140	I/15	198,47	5,716	II/1
23,32	0,6460	III/7	84,88	4,182	I/16	200,54	5,730	II/2
24,16	0,6983	V/9	85,54	4,214	I/17	201,04	5,737	I/47
24,23	0,7070	III/8	85,82	4,212	IV/10	204,88	5,742	II/3
24,26	0,7027	V/17	86,20	4,219	I/18	205,26	5,740	I/48
25,68	0,8150	V/18	86,86	4,259	I/19	208,11	5,794	II/4
27,07	0,9229	III/9	87,51	4,259	I/20	210,08	5,785	II/5
27,75	0,9705	V/19	88,16	4,302	I/21	213,48	5,794	II/6
29,34	1,101	V/20	88,81	4,321	I/22	216,83	5,819	II/7
31,14	1,243	V/21	90,18	4,351	IV/11	220,05	5,836	II/8
33,18	1,397	V/22	91,95	4,399	I/23	223,36	5,834	II/9
33,37	1,417	III/10	94,97	4,482	IV/12	226,46	5,861	II/10
35,68	1,592	V/23	95,00	4,495	I/24	229,75	5,856	II/11
37,24	1,720	III/11	98,97	4,586	I/25	232,09	5,871	II/12
38,58	1,825	V/24	100,10	4,631	IV/13	236,25	5,870	II/13
40,67	1,974	III/12	102,81	4,692	I/26	239,31	5,910	II/14
44,01	2,220	III/13	105,02	4,744	IV/14	242,34	5,900	II/15
45,33	2,317	V/25	106,55	4,777	I/27	248,73	5,922	II/16
47,00	2,432	III/14	109,91	4,862	IV/15	251,63	5,949	II/17
49,83	2,625	III/15	110,22	4,846	I/28	254,58	5,977	II/18
50,47	2,650	V/26	113,56	4,931	I/29	258,27	5,969	II/19
53,14	2,822	III/16	114,91	4,953	IV/16	262,28	6,004	II/20
55,71	2,979	V/27	117,02	4,984	I/30	266,16	5,983	II/21
56,03	3,006	III/17	119,71	5,039	IV/17	269,77	5,987	II/22
56,58	3,036	IV/1	120,63	5,062	I/31	272,95	6,003	II/23
58,84	3,154	IV/2	124,31	5,119	I/32			
58,84	3,169	III/18	124,50	5,105	IV/18	Meßreihe I am 19. 3. 1958		
61,05	3,258	V/28	128,50	5,165	I/33	mit flüssiger Luft		
61,94	3,304	IV/3	129,16	5,177	IV/19	Meßreihe II am 24. 3. 1958		
61,97	3,318	III/19	132,63	5,258	I/34	mit CO ₂ -Alkohol-Mischung		
64,89	3,448	IV/4	133,57	5,243	IV/20	Meßreihe III am 28. 3. 1958		
65,91	3,496	III/20	137,19	5,295	I/35	mit fest. und flüssig. Wasserstoff		
66,75	3,526	V/29	137,93	5,290	IV/21	Meßreihe IV am 31. 3. 1958		
68,00	3,581	IV/5	142,12	5,355	I/36	mit flüssiger Luft		
70,10	3,675	III/21	142,19	5,324	IV/22	Meßreihe V am 18. 4. 1958		
71,27	3,718	IV/6	146,62	5,386	IV/23	mit fest. und flüssig. Wasserstoff.		

Tab. 1.

Da über den Verlauf des kubischen Ausdehnungskoeffizienten β und des Kompressibilitätskoeffizienten χ bei tiefen Temperaturen keine Angaben in der Literatur vorliegen, wurde zur Umrechnung von C_p

in C_v nach der Beziehung

$$C_p - C_v = T \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p^2 \frac{\beta^2}{\chi} \quad (1)$$

T (°K)	C_p (cal/°K)	C_v (cal/°K)	Θ_D (°K)
12	0,088	0,088	209
13	0,116	0,116	206
14	0,148	0,148	205
15	0,183	0,183	204
16	0,221	0,221	204
17	0,264	0,264	205
18	0,311	0,311	205
19	0,363	0,363	205
20	0,420	0,420	205
21	0,481	0,481	205
22	0,546	0,546	205
23	0,614	0,614	206
24	0,686	0,686	206
25	0,760	0,759	207
26	0,836	0,835	207
27	0,913	0,912	207
30	1,150	1,149	209
35	1,540	1,538	213
40	1,927	1,923	216
45	2,295	2,288	219
50	2,627	2,617	222
55	2,929	2,915	225
60	3,205	3,187	227
65	3,446	3,423	230
70	3,660	3,632	232
75	3,854	3,821	235
80	4,031	3,993	236
85	4,194	4,150	238
90	4,344	4,294	239
95	4,487	4,431	239
100	4,620	4,558	239
110	4,854	4,779	237
120	5,046	4,958	234
130	5,201	5,101	233
140	5,325	5,213	232
150	5,426	5,302	232
160	5,509	5,374	232
170	5,578	5,432	233
180	5,635	5,478	235
190	5,683	5,515	238
200	5,732	5,554	238
210	5,779	5,591	238
220	5,823	5,624	238
230	5,864	5,655	236
240	5,900	5,681	235
250	5,936	5,707	233
260	5,968	5,729	231
270	6,000	5,751	227

Tab. 2.

zunächst die Differenz $C_p - C_v$ für 0 °C berechnet. Hierzu wurden folgende Zahlenwerte verwendet:

a) für den kubischen Ausdehnungskoeffizienten: $\beta_0 = 84,14 \cdot 10^{-6} \text{ Grad}^{-1}$ (berechnet aus den beiden linearen Ausdehnungskoeffizienten des Zinks¹⁵).

b) für den Kompressibilitätskoeffizienten: $\chi_0 =$

$1,643 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^2 \text{ kg}^{-1}$. Dieser Wert wurde durch Extrapolation der beiden zur Verfügung stehenden Meßwerte für die Kompressibilität¹⁶ (bei 30 und 75 °C) auf 0 °C erhalten.

c) Für das Atomvolumen: $v_0 = 9,149 \text{ cm}^3$ (berechnet aus der auf 0 °C extrapolierten Dichte¹⁷ und dem Atomgewicht des Zinks $A = 65,377$).

Für den Eispunkt folgt aus diesen Zahlenwerten

$$C_p - C_v = 0,252 \text{ cal grad}^{-1}.$$

Durch Einsetzen in die bekannte Beziehung¹⁸

$$C_p - C_v = B T C_p^2 \quad (2)$$

erhält man mit dem unseren Messungen entstammenden Wert C_p (0 °C) = 6,010 cal grad⁻¹ für die Konstante

$$B = 2,56 \cdot 10^{-5} \text{ cal}^{-1}.$$

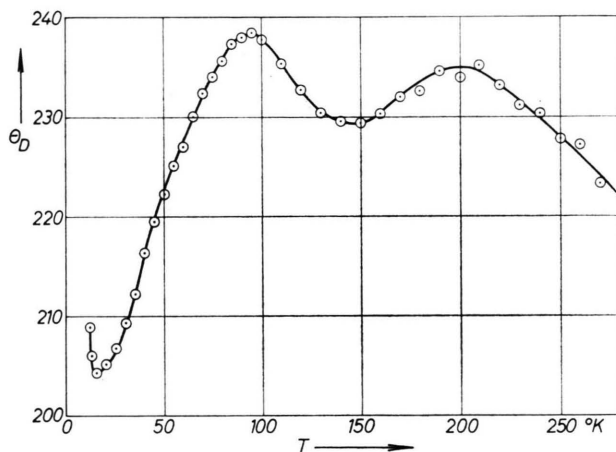


Abb. 1. Temperaturverlauf der DEBYESchen charakteristischen Temperaturen des Zinks.

Mit Hilfe der Gl. (2) wurden die der Ausgleichskurve entnommenen C_p -Werte in C_v umgerechnet. Tab. 2 enthält die Ergebnisse zusammen mit den sich daraus ergebenden DEBYESchen charakteristischen Temperaturen Θ_D .

Abb. 1 zeigt den Verlauf der aus den C_v -Werten berechneten charakteristischen Temperaturen. Zwischen 12 und 25 °K durchlaufen die Θ_D das flache Minimum des in der Literatur¹⁹ bereits erwähnten Pseudo- T^3 -Gebietes. Das wirkliche T^3 -Gebiet des Zinks liegt unterhalb von 5 °K. Zwischen 130 und

¹⁵ E. A. OWEN u. E. L. YATES, Phil. Mag. J. Sci. (7) 17, 129 [1934].

¹⁶ P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Arts Sci. 60, 338 [1924].

¹⁷ O. BAER u. P. ZUNKER, Z. Metallkunde 25, 149 [1933].

¹⁸ W. NERNST u. F. A. LINDEMANN, Z. Elektrochem. 17, 820 [1911].

¹⁹ Handbuch der Physik, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1952, Bd. 14, S. 307.

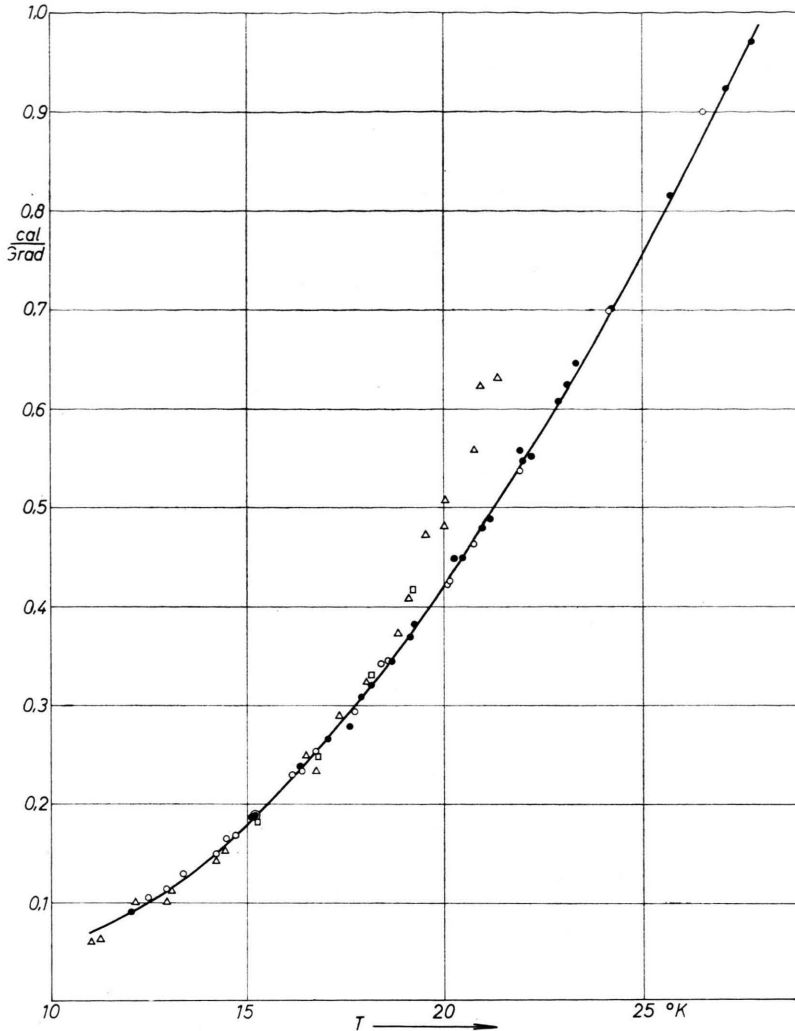


Abb. 2. Die Atomwärme des Zinks zwischen 10 und 29 °K.
 ○ CLUSIUS, HARTECK¹⁰;
 △ KEESON, VAN DEN ENDE¹;
 □ SMITH²; ● (mit Ausgleichskurve) diese Arbeit.

170 °K beschreibt die $\Theta(T)$ -Kurve ein weiteres, zwischen zwei Maxima eingebettetes Minimum.

Voraussetzung für die Gültigkeit der NERNST-LINDEMANNschen Beziehung (2) ist die Temperaturunabhängigkeit des Quotienten v/χ . Der Literatur^{15, 16} ist jedoch zu entnehmen, daß diese Forderung beim Zink nicht erfüllt ist. Wir haben daher zusätzlich auf einem etwas anderen Wege die Differenz $C_p - C_v$ berechnet. Ausgangspunkt war die exakt gültige thermodynamische Beziehung (1). In ihr wurde $1/v \cdot (\partial v / \partial T)_p$ proportional C_p gesetzt²⁰. Der Temperaturverlauf von χ wurde mit der von GRÜNEISEN²¹ angegebenen Formel

$$\frac{1}{\chi} \cdot \frac{\partial \chi}{\partial T} = k \cdot \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p + \frac{\gamma}{V_0} T \left(\frac{\partial^2 v}{\partial T^2} \right)_p \quad (3)$$

bestimmt. Der in dieser Gleichung neben dem Nullpunktvolumen V_0 und der temperaturunabhängigen GRÜNEISENschen Zahl γ auftretende Faktor k wurde durch Auswertung der Gleichung bei 30 °C – für diese Temperatur sind χ und $\partial \chi / \partial T$ bekannt¹⁶ – berechnet.

Die so erhaltenen Korrekturen $C_p - C_v$ liegen bis etwa 120 °K rund 20% oberhalb der nach (2) ermittelten Werte. Nach höheren Temperaturen hin wird der Unterschied geringer. Die Differenz der unter Verwendung beider Korrekturen berechneten C_v -Werte erreicht im Maximum rund 20‰. Die DEBYESchen charakteristischen Temperaturen werden naturgemäß weit stärker beeinflusst. Das Gesamtbild

²⁰ E. GRÜNEISEN u. E. GOENS, Phys. Z. **24**, 507 [1923].

²¹ E. GRÜNEISEN, Ann. Phys., Lpz. **39**, 282 [1912].

ihres Temperaturverlaufs mit dem Minimum zwischen 130 und 170 °K bleibt jedoch erhalten.

Unter Verwendung der sich unseren Messungen am besten anschließenden Ergebnisse von BRONSON und WILSON¹¹ sowie von KEESOM und VAN DEN ENDE¹ haben wir die Normalentropie von Zink durch graphische Integration zu

$$S(25\text{ °C}) = 9,94 \pm 0,03 \text{ Cl}$$

bestimmt. Dieser Wert ist identisch mit der in der Literatur²² angegebenen Normalentropie.

3. Fehlerbetrachtung und Vergleich mit bereits vorliegenden Messungen

Der mittlere Fehler der von uns angegebenen Atomwärme liegt im Bereich von 12 bis 30 Grad unterhalb von 0,7% und geht mit steigender Temperatur bis auf etwa 0,2% zurück. Er ist in erster Linie auf die Ungenauigkeit der Temperaturbestimmung zurückzuführen. Erst in zweiter Linie gehen die Fehler bei der Messung des Heizwiderstandes sowie bei der Zeitnahme in die Rechnung ein.

Bei tiefen Temperaturen, zwischen 12 und 30 °K, besteht sehr gute Übereinstimmung mit den von CLUSIUS und HARTECK¹⁰ angegebenen Daten. Zwischen 30 und 85 °K liegen diese etwas oberhalb unserer Interpolationskurve und bleiben schließlich oberhalb von 90 °K um etwa 1% unter unseren Werten. Den von KEESOM und VAN DEN ENDE¹ sowie von SMITH² angegebenen Verlauf der Atomwärme unter 20 °K können wir nicht bestätigen (s. Abb. 2). Die genannten Autoren finden oberhalb von 18 °K einen steileren Verlauf der $C_v(T)$ -Kurve. Ausgezeichnete Übereinstimmung herrscht zwischen den Ergebnissen von BRONSON und WILSON¹¹ und unseren Meßwerten. Die beiden Interpolationskurven sind in dem gemeinsam überstrichenen Bereich von 193 bis 273 °K praktisch identisch.

Herrn Prof. Dr. H. WITTE danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft schulden wir Dank für die Unterstützung unserer Untersuchungen.

²² LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-chemische Tabellen, 5. Auflage, Berlin 1931, Erg. Bd. II b, S. 1605.

Massenspektrometrische Untersuchung der Vorgänge beim Verdampfen von Indiumarsenid

Von H. B. GUTBIER

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen
(Z. Naturforsch. 14 a, 32—36 [1959]; eingegangen am 3. September 1958)

InAs wurde auf etwa 1000 °K erhitzt und die Verdampfungsprodukte massenspektrometrisch analysiert. Es wurde festgestellt, daß das Arsen fraktioniert in Form von As_4 - und As_2 -Molekülen verdampft. Der Verdampfungsvorgang kann in drei Zeitabschnitte eingeteilt werden: 1. Sublimation von Arsen aus festem InAs, dabei Ausbildung einer mit Indium angereicherten flüssigen Phase an der Oberfläche; 2. Verdampfen des Arsens aus der flüssigen Phase unter fortschreitender Auflösung des festen InAs-Kristalles und 3. Verdampfen des in flüssigem Indium vorhandenen restlichen Arsens mit exponentiell abklingenden Verdampfungsraten. Aus der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsraten von As_4 bzw. As_2 wurde eine Aktivierungsenergie der Verdampfung von 88 ± 5 bzw. 78 ± 5 kcal pro Mol bestimmt.

Aus dem Zustandsdiagramm des binären Systems In-As¹ ergibt sich der Schmelzpunkt der Verbindung InAs zu 942 °C bei einem Sättigungsdampfdruck von 0,33 Atm. Der Dampfdruck wird auf Grund der sehr unterschiedlichen Flüchtigkeiten der Komponenten praktisch allein vom Arsen bestimmt. Da jedoch Arsen im Dampfzustand, im Gegensatz zu

den eigentlichen Metallen, bekanntlich zur Polymerisation neigt, braucht die molekulare Zusammensetzung des Dampfes nicht identisch zu sein mit derjenigen der von der Oberfläche verdampfenden Molekülararten.

Die Vorgänge beim Sublimieren von reinem Arsen sind bereits früher massenspektrometrisch untersucht worden². Hierbei wurde festgestellt, daß in dem Temperaturbereich von 520–620 °K die Sublimation praktisch nur in Form von As_4 -Molekülen

¹ T. S. LIU u. E. A. PERETTI, Trans. Amer. Soc. Mech. Engrs. 45, 677 [1953].

² J. S. KANE u. J. H. REYNOLDS, J. Chem. Phys. 25, 342 [1956].