

# 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 WILSON<sup>11</sup> sowie von KEESOM und VAN DEN ENDE<sup>1</sup> 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<sup>1–4</sup>. Oberhalb von 20 °K liegt – abgesehen von einigen Einzelmessungen älteren Datums<sup>5–9</sup> – eine Meßreihe zwischen 12 und 200 °K<sup>10</sup> sowie eine weitere zwischen 193 und 393 °K<sup>11</sup> 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 Stelle<sup>12</sup> 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 seideumsponnenen 0,06 mm dicken Heizdraht aus Konstantan (Widerstand 330 Ohm bei 0 °C) und einem als Widerstandsthermometer dienenden 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 VAUGHEN<sup>13</sup> veröffentlichten Skala auf rund 0,05 °K. Mit Hilfe der NERNSTschen  $\alpha$ -Regel wurden unsere Temperaturwerte auf die Normalskala umgerechnet. Der Meßkörper war in einem Vakuumkalorimeter, das dem von CLUSIUS und GOLDMANN<sup>14</sup> beschriebenen Gerät sehr ähnlich ist, angeordnet. Die Messungen erfolgten nach dem Differentialverfahren, d. h. es wurde jeweils die Temperaturerhöhung  $\Delta T$  bestimmt, die nach Zuführung einer bekannten Wärmemenge im Meßkörper auftrat. Man erhält daraus die mittlere spezifische Wärme in dem betreffenden Temperaturintervall. Ist  $\Delta T$  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.

- <sup>1</sup> W. H. KEESOM u. J. V. VAN DEN ENDE, Proc. Kon. Akad. Wetensch. **35**, 143 [1932].
- <sup>2</sup> P. L. SMITH, Phil. Mag. **46**, 744 [1955].
- <sup>3</sup> W. H. KEESOM u. J. V. KOK, Physica **1**, 770 [1933].
- <sup>4</sup> A. A. SILVIDI u. J. G. DAUNT, Phys. Rev. **77**, 125 [1950].
- <sup>5</sup> W. NERNST, Ann. Phys. Lpz. **36**, 412 [1911].
- <sup>6</sup> E. H. GRIFFITHS u. E. GRIFFITHS, Proc. Roy. Soc., Lond. A **90**, 557 [1914].
- <sup>7</sup> F. POLITZER, Z. Elektrochem. **17**, 5 [1911].
- <sup>8</sup> A. MAGNUS, Ann. Phys., Lpz. **31**, 597 [1910].

- <sup>9</sup> W. U. BEHRENS u. C. DRUCKER, Z. physik. Chem. **113**, 79 [1924].
- <sup>10</sup> K. CLUSIUS u. P. HARTECK, Z. physik. Chem. **134**, 243 [1928].
- <sup>11</sup> H. L. BRONSON u. A. J. C. WILSON, Canad. J. Res. Sect. A. **14**, 181 [1936].
- <sup>12</sup> W. E. WALLACE, R. S. CRAIG, C. A. KRIER, W. SABA u. M. G. ZABETAKIS, U.S. Atomic Energy Comm., NYO-6330, 7, [1956].
- <sup>13</sup> K. CLUSIUS u. J. V. VAUGHEN, Z. ges. Kälteind. **36**, 218 [1929].
- <sup>14</sup> K. CLUSIUS u. J. GOLDMANN, Z. physik. Chem. B **31**, 256 [1936].



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.

| 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 $\text{CO}_2$ -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  $\beta$  und des Kompressibilitätskoeffizienten  $\gamma$  bei tiefen Temperaturen keine Angaben in der Literatur vorliegen, wurde zur Umrechnung von  $C_p$

in  $C_v$  nach der Beziehung

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

| $T$ (°K) | $C_p$ (cal/°K) | $C_v$ (cal/°K) | $\Theta_D$ (°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:  $\beta_0 = 84,14 \cdot 10^{-6}$  Grad $^{-1}$  (berechnet aus den beiden linearen Ausdehnungskoeffizienten des Zinks<sup>15</sup>).

b) für den Kompressibilitätskoeffizienten:  $\chi_0 =$

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

<sup>16</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Arts Sci. **60**, 338 [1924].

<sup>17</sup> O. BAER u. P. ZUNKER, Z. Metallkunde **25**, 149 [1933].

$1,643 \cdot 10^{-6}$  cm $^2$  kg $^{-1}$ . Dieser Wert wurde durch Extrapolation der beiden zur Verfügung stehenden Meßwerte für die Kompressibilität<sup>16</sup> (bei 30 und 75 °C) auf 0 °C erhalten.

c) Für das Atomvolumen:  $v_0 = 9,149$  cm $^3$  (berechnet aus der auf 0 °C extrapolierten Dichte<sup>17</sup> 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 Beziehung<sup>18</sup>

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

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

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

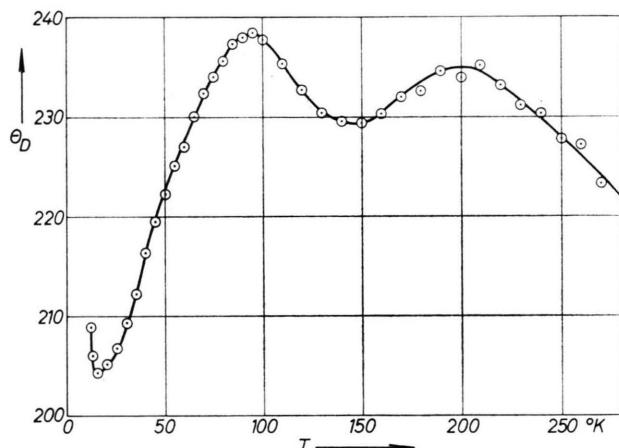


Abb. 1. Temperaturverlauf der DEBYESchen charakteristischen Temperaturen des Zinks.

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  $\Theta_D$ .

Abb. 1 zeigt den Verlauf der aus den  $C_v$ -Werten berechneten charakteristischen Temperaturen. Zwischen 12 und 25 °K durchlaufen die  $\Theta_D$  das flache Minimum des in der Literatur<sup>19</sup> bereits erwähnten Pseudo- $T^3$ -Gebietes. Das wirkliche  $T^3$ -Gebiet des Zinks liegt unterhalb von 5 °K. Zwischen 130 und

<sup>18</sup> W. NERNST u. F. A. LINDEMANN, Z. Elektrochem. **17**, 820 [1911].

<sup>19</sup> Handbuch der Physik, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1952, Bd. 14, S. 307.

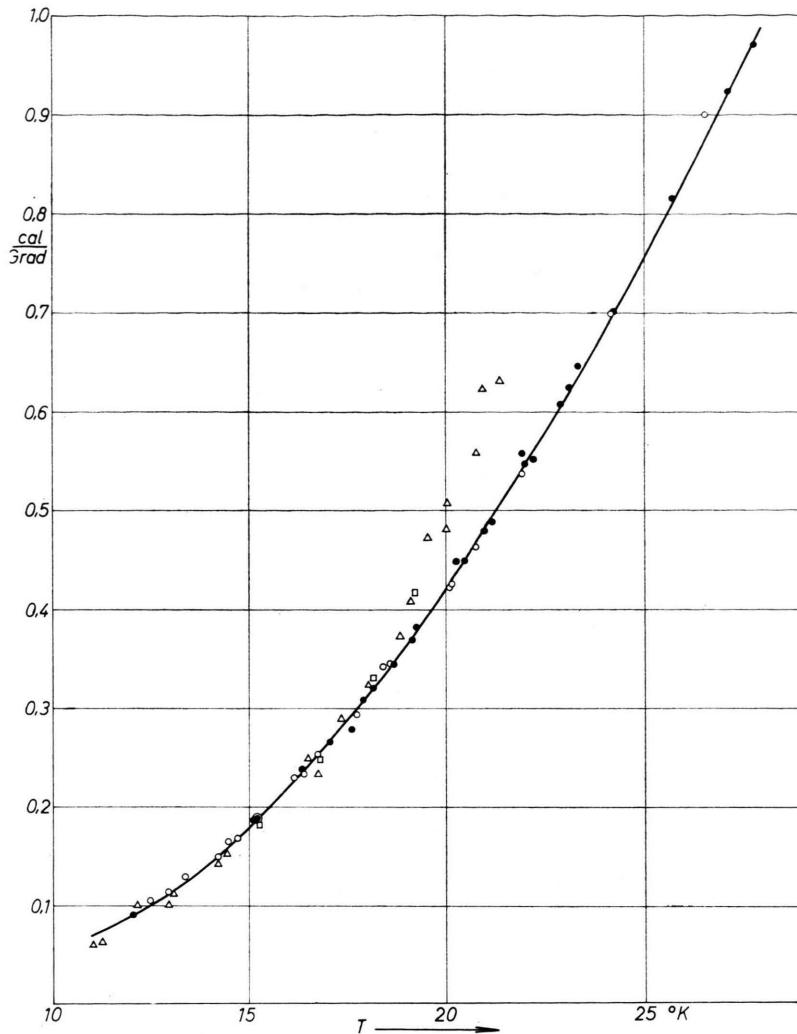


Abb. 2. Die Atomwärme des Zinks zwischen 10 und 29 °K.  
 ○ CLUSIUS, HARTECK<sup>10</sup>;  
 △ KEESON, VAN DEN ENDE<sup>1</sup>;  
 □ SMITH<sup>2</sup>; ● (mit Ausgleichskurve) diese Arbeit.

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  $v/\chi$ . Der Literatur<sup>15, 16</sup> 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  $C_p$  gesetzt<sup>20</sup>. Der Temperaturverlauf von  $\chi$  wurde mit der von GRÜNEISEN<sup>21</sup> 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  $\gamma$  auftretende Faktor  $k$  wurde durch Auswertung der Gleichung bei 30 °C – für diese Temperatur sind  $\chi$  und  $\partial \chi / \partial T$  bekannt<sup>16</sup> – 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 2%. Die DEBYESchen charakteristischen Temperaturen werden naturgemäß weit stärker beeinflußt. Das Gesamtbild

<sup>20</sup> E. GRÜNEISEN u. E. GOENS, Phys. Z. **24**, 507 [1923].

<sup>21</sup> 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 WILSON<sup>11</sup> sowie von KEESEM und VAN DEN ENDE<sup>1</sup> haben wir die Normalentropie von Zink durch graphische Integration zu

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

bestimmt. Dieser Wert ist identisch mit der in der Literatur<sup>22</sup> 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 HARTECK<sup>10</sup> 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 KEESEM und VAN DEN ENDE<sup>1</sup> sowie von SMITH<sup>2</sup> 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 WILSON<sup>11</sup> 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.

<sup>22</sup> 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<sub>4</sub>- und As<sub>2</sub>-Molekülen verdampft. Der Verdampfungsvorgang kann in drei Zeitschnitte 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 Verdampfungsgraten. Aus der Temperaturabhängigkeit der Verdampfungsrate von As<sub>4</sub> bzw. As<sub>2</sub> wurde eine Aktivierungsenergie der Verdampfung von 88 ± 5 bzw. 78 ± 5 kcal pro Mol bestimmt.

Aus dem Zustandsdiagramm des binären Systems In-As<sup>1</sup> 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 Molekülarten.

Die Vorgänge beim Sublimieren von reinem Arsen sind bereits früher massenspektrometrisch untersucht worden<sup>2</sup>. Hierbei wurde festgestellt, daß in dem Temperaturbereich von 520–620 °K die Sublimation praktisch nur in Form von As<sub>4</sub>-Molekülen

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

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