

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XXIII. Atom- und Elektronenwärme des Molybdäns und Wolframs zwischen 10 °K und 273 °K<sup>1</sup>

Von KLAUS CLUSIUS und PAOLO FRANZOSINI

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich  
(Z. Naturforschg. 14 a, 99–105 [1959]; eingegangen am 24. Dezember 1958)

Die Atom- und Elektronenwärme des Molybdäns und Wolframs wird zwischen 10 °K und 273 °K an zwei kompakten Versuchskörpern gemessen, die eine Reinheit von 99,99% aufweisen. Die neueren Angaben verschiedener Beobachter stimmen gut untereinander überein. Die Standardentropien für 25 °C ergeben sich zu 6,83 Clausius für Molybdän und 7,83 Clausius für Wolfram. Der  $\gamma$ -Wert für die  $T$  proportionale Elektronenwärme ändert sich vom Heliumgebiet bis Zimmertemperatur nur wenig.

	unterhalb 15 °K		oberhalb 100 °K	
	$10^4 \gamma$ cal/Grad <sup>2</sup>	$\Theta_g^*$	$10^4 \gamma$ cal/Grad <sup>2</sup>	$\Theta_g$
Molybdän:	5,0 ± 0,5	454°	6,5	383°
Wolfram:	2,7	380°	4,9	320°

Die DEBYESchen  $\Theta$ -Werte zeigen oberhalb von 100 °K den für die Übergangsmetalle charakteristischen Abfall, wenn man zu ihrer Ermittlung von den direkt beobachteten  $C_v$ -Werten ausgeht. Konstante  $\Theta_g$ -Werte für das Gitter erhält man zwischen 100 °K und Zimmertemperatur erst dann, wenn die Elektronenwärmen abgezogen werden. Diese  $\Theta_g$ -Werte betragen bei beiden Elementen recht genau 84,3% des im  $T^3$ -Gebiet gültigen  $\Theta_g^*$ -Wertes.

Experimentelles

Die Stäbe waren auf pulvermetallurgischem Wege hergestellt worden und hatten 50 mm Länge bei 20 mm Durchmesser. In sie wurde eine 0,2 mm tiefe Keilnut von 1,5 mm Steigung zur Aufnahme des 0,05 mm dicken Heizdrahtes aus Konstantan eingeschliffen, der mit einer Spur Japanlack angeklebt und mit dünnstem Seidenpapier bedeckt wurde. Darauf kam eine Wicklung von 0,06 mm starkem Bleidraht zur Temperaturmessung, dessen Eichung bei der Temperatur der flüssigen Luft und des flüssigen Wasserstoffs mit O<sub>2</sub>- und H<sub>2</sub>-Dampfdruckthermometern erfolgte. Sein Widerstand wurde beim Eispunkt (273,16 °K) laufend zwischen den ein-

zelnen Meßreihen kontrolliert. Die Gewichte der Meßdrähte, des Lacks usw. waren bekannt, so daß für ihre Wärmekapazität eine entsprechende, überdies nur kleine Korrektur rechnerisch genau angebracht werden konnte. Das Material war nach der mitgelieferten Analyse von hervorragender Reinheit, wie aus der Zusammenstellung von Tab. 1 hervorgeht.

Auswertung

Die Umrechnung von der gemessenen Atomwärme konstanten Drucks  $C_p$  auf die konstanten Volumens  $C_v$  geschah für 25° mit der Formel

$$C_p - C_v = \frac{(3 \alpha)^2 M T}{\varrho \chi}.$$
 (1)

Die verwendeten Unterlagen sind in Tab. 2 zusammengestellt. Die Temperaturabhängigkeit der Differenz  $C_p - C_v$  wurde durch die Beziehung

$$C_p - C_v = A C_p^2 T$$
 (2)

berücksichtigt, wobei der Faktor  $A$  aus der bei 25 °C genau bekannten Korrektur folgte.

Die Normalentropie der beiden Metalle für 25 °C ergibt sich graphisch aus unseren Messungen für

	Molybdän	Wolfram
zu	6,83 Clausius	7,83 Clausius

	Molybdän	Wolfram
Gewicht g	159,021	290,256
Verunreinigungen: { Fe	0,004–0,006%	0,002–0,006%
{ Si	0,002%	0,002%
{ O	0,002%	nicht bestimmt
{ H	0,0001%	nicht bestimmt
Spektralanalytisch nachweisbare Spuren, in der Menge von 0,0001 bis 0,0003% }	W, Ni, Cu, Mg, Co	Mo, Ni, Cu, Mg
Widerstand des Bleidrahts bei 0°	725 Ohm	787 Ohm
Widerstand des Konstantandrahts bei 0°	420 Ohm	413 Ohm

Tab. 1. Daten der Versuchskörper.

<sup>1</sup> XXII. Zur Anreicherung von <sup>15</sup>N durch Rektifikation von Stickoxyd, Helv. Chim. Acta, im Druck.



	Molybdän	Wolfram
Atomgewicht (1957) $M$	95,95	183,86
Linearer Ausdehnungskoeffizient $\alpha \cdot 10^6 / ^\circ$	5,2 (s. Anm. <sup>2</sup> )	4,6 (s. Anm. <sup>3</sup> )
Dichte $\rho$ in g/cm <sup>3</sup>	10,231 (s. Anm. <sup>4</sup> )	19,37 (s. Anm. <sup>5</sup> )
Kompressibilität $\chi \cdot 10^7$ cm <sup>2</sup> /kg	3,47 (s. Anm. <sup>6</sup> )	2,93 (s. Anm. <sup>6</sup> , <sup>7</sup> )
$(C_p - C_v)$ cal/ <sup>°</sup> nach Gl. (1) bei 25 <sup>°</sup>	0,045 <sub>8</sub>	0,043 <sub>0</sub>
$A = (C_p - C_v) / C_p^2 T$	$4,72 \cdot 10^{-6}$	$4,34 \cdot 10^{-6}$

Tab. 2. Unterlagen für die Korrektur  $C_p - C_v$  (25 °C).

Für Molybdän ist derselbe Wert bereits früher von anderer Seite angegeben worden<sup>8,9</sup>. Die Autoren stützten sich dabei auf die Ergebnisse von SIMON und ZEIDLER<sup>10</sup>. Für Wolfram liegen keine neueren Entropieangaben vor.

## Ergebnisse

### 1. Molybdän

Die gemessenen Werte für Molybdän sind in Tab. 3 ausgeglichene Werte für die Atomwärmen  $C_p$ ,  $C_v$  und die oberhalb von 100 °K auftretende Elektronenwärme  $C_e = 6,5 \cdot 10^{-4} T$  sowie die aus

diesen Zahlen folgenden DEBYESchen charakteristischen Temperaturen  $\Theta$  und  $\Theta_g$  in Tab. 4 zusammengestellt.

Unsere Meßwerte sind graphisch auf Abb. 1 eingetragen, um einen Vergleich mit den Daten von SIMON und ZEIDLER zu ermöglichen. Diese Autoren hatten nur pulverförmiges Metall zur Verfügung. Sie stellten den Temperatursausgleich im Kalorimeter durch ein Neon-Heliumgemisch her, weil Wasserstoff zu stark adsorbiert wurde. Im Bereich der flüssigen Luft und bei höheren Temperaturen stimmen ihre Ergebnisse gut mit unseren Werten überein. Bei Wasserstofftemperaturen streuen sie jedoch stark und

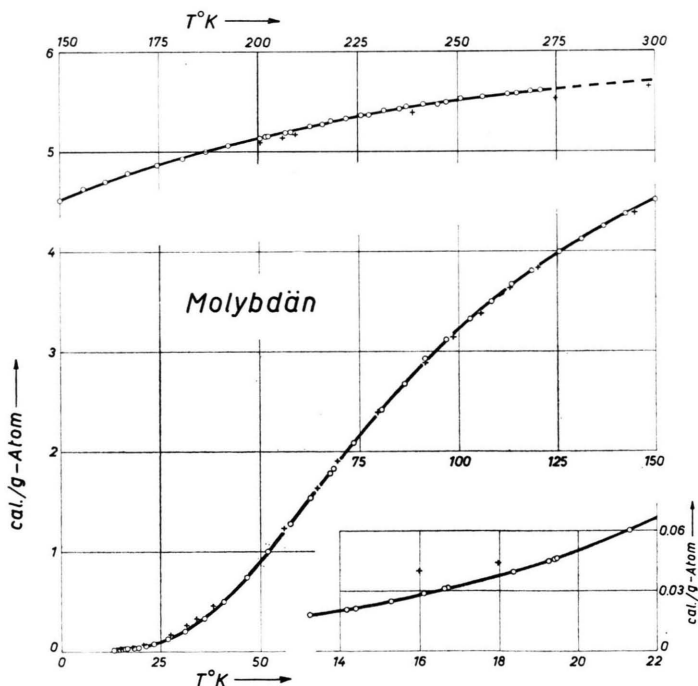


Abb. 1. Verlauf der Atomwärme von Molybdän zwischen 10 °K und Zimmertemperatur. (Kreise: CLUSIUS-FRANZOSINI 1957; Kreuze: SIMON-ZEIDLER 1926.)

<sup>2</sup> J. DISCH, Z. Phys. **5**, 173 [1921].

<sup>3</sup> P. HIDNERT u. W. T. SWEENEY, Sci. Pap. Bur. Stand **1925**, Nr. 515.

<sup>4</sup> E. A. OWEN u. J. IBALL, Phil. Mag. (7) **13**, 1028 [1932].

<sup>5</sup> H. C. BURGER, Physica **2**, 114 [1922].

<sup>6</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **58**, 163 [1923].

<sup>7</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **60**, 305 [1925].

<sup>8</sup> K. KELLEY, U. S. Depart. Commerce Bur. Mines Nr. **350**, 54 [1932].

<sup>9</sup> H. ULICH, Chemische Thermodynamik, Dresden 1930, S. 230.

<sup>10</sup> F. SIMON u. W. ZEIDLER, Z. physik. Chem. **123**, 387 [1926]. Tab. 5.  $\gamma$ -Werte des Molybdäns bei tiefen Temperaturen.

<sup>11</sup> M. HOROWITZ u. J. G. DAUNT, Phys. Rev. **91**, 1099 [1953].

<sup>12</sup> F. RAYNE, Phys. Rev. **95**, 1428 [1954].

Meßreihe	$T^{\circ}\text{abs}$	$C_p(\text{cal}/^{\circ})$	Meßreihe	$T^{\circ}\text{abs}$	$C_p(\text{cal}/^{\circ})$	Meßreihe	$T^{\circ}\text{abs}$	$C_p(\text{cal}/^{\circ})$
II/3	13,23	0,0182	I/2	73,53	2,081	I/24	206,63	5,192
II/7	14,14	0,0209	I/3	80,61	2,417	III/13	207,25	5,204
II/10	14,38	0,0216	I/4	86,23	2,675	III/2	208,03	5,198
II/4	15,27	0,0249	I/5	91,57	2,922	I/25	212,53	5,248
II/1	16,10	0,0288	I/6	96,69	3,118	III/14	212,74	5,258
II/8	16,61	0,0311	I/7	102,73	3,322	III/3	215,86	5,275
II/11	16,71	0,0315	I/8	108,36	3,499	III/15	218,05	5,307
II/5	18,34	0,0394	I/9	113,27	3,668	III/4	221,86	5,334
II/2	19,24	0,0451	I/10	118,39	3,804	III/16	225,64	5,362
II/9	19,39	0,0458	I/11	125,51	3,995	III/5	227,59	5,363
II/12	19,46	0,0462	I/12	131,14	4,122	III/17	231,42	5,409
II/6	21,30	0,0602	I/13	136,73	4,255	III/6	235,29	5,426
II/13	23,16	0,0789	I/14	142,22	4,378	III/18	236,95	5,451
II/14	26,81	0,1254	I/15	149,98	4,516	III/7	241,36	5,470
II/15	31,13	0,2065	I/16	155,80	4,632	III/19	244,84	5,469
II/16	35,98	0,3331	I/17	161,44	4,699	III/8	247,05	5,488
II/17	40,77	0,4976	I/18	166,97	4,786	III/20	250,64	5,527
II/18	46,62	0,7411	I/19	174,57	4,865	III/21	256,22	5,550
II/19	51,85	0,9899	I/20	180,88	4,933	III/9	256,31	5,551
II/20	57,56	1,278	I/21	186,74	5,001	III/10	262,57	5,576
II/21	62,60	1,536	I/22	192,37	5,061	III/22	264,80	5,581
I/1	67,52	1,781	I/23	200,32	5,134	III/11	268,30	5,600
II/22	68,42	1,829	III/12	201,57	5,153	III/23	270,89	5,608
II/23	73,46	2,083	III/1	202,37	5,156			

Tab. 3. Atomwärme von Molybdän (gemessen wurden 159,0210 g = 1,6573 g-Atome; Atomgewicht = 95,95).

Meßreihe I am 23. 2. 1957 Bad: flüssiger  $\text{N}_2$   
 Meßreihe II am 26. 2. 1957 Bad: fester und flüssiger  $\text{H}_2$   
 Meßreihe III am 8. 3. 1957 Bad: festes  $\text{CO}_2$

$T^{\circ}\text{abs}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta(C_v)$	$C_e$	$C_v - C_e$	$\Theta(C_v - C_e)$
10	0,0099	—	0,0099	360	0,0050	0,0049	455
15	0,0241	—	0,0241	402	0,0075	0,0166	455
20	0,0498	—	0,0498	421	0,0100	0,0398	454
25	0,0990	—	0,0990	419	0,0125	0,0865	440
30	0,181	—	0,181	410	0,020	0,161	427
35	0,304	—	0,304	402	0,023	0,281	413
40	0,468	—	0,468	395	0,026	0,442	403
45	0,668	—	0,668	390	0,029	0,639	397
50	0,897	—	0,897	387	0,033	0,864	392
60	1,402	0,001	1,401	382	0,039	1,362	387
70	1,908	0,001	1,907	381	0,046	1,861	386
80	2,392	0,002	2,390	380	0,052	2,338	385
90	2,839	0,003	2,836	379	0,059	2,777	383
100	3,232	0,005	3,227	378	0,065	3,162	382
110	3,562	0,006	3,556	377	0,072	3,484	382
120	3,845	0,008	3,837	374	0,078	3,759	383
130	4,100	0,010	4,090	371	0,085	4,005	382
140	4,327	0,012	4,315	368	0,091	4,224	381
150	4,520	0,014	4,506	366	0,098	4,408	380
160	4,679	0,017	4,662	364	0,104	4,558	381
170	4,816	0,019	4,797	362	0,111	4,686	383
180	4,932	0,021	4,911	361	0,117	4,794	384
190	5,037	0,023	5,014	359	0,124	4,890	386
200	5,134	0,025	5,109	356	0,130	4,979	386
210	5,229	0,027	5,202	350	0,137	5,065	385
220	5,319	0,030	5,289	343	0,143	5,146	382
230	5,395	0,032	5,363	337	0,150	5,213	381
240	5,462	0,034	5,428	330	0,156	5,272	380
250	5,520	0,036	5,484	324	0,163	5,321	380
260	5,566	0,038	5,528	320	0,169	5,359	382
273,16	5,616	0,041	5,575	316	0,178	5,397	388

 Tab. 4. Atomwärme des Molybdäns in cal/g-Atom $^{\circ}$  zwischen 10 und 273,16  $^{\circ}\text{K}$ . Die Elektronenwärme wurde unter 25 $^{\circ}$  zu  $5,0 \cdot 10^{-4} T$ , oberhalb 25 $^{\circ}$  zu  $6,5 \cdot 10^{-4} T$  angesetzt.

$\gamma \cdot 10^4$ in cal/Grad <sup>2</sup>	$\Theta_g^*$	Temperaturbereich	Autoren
5,1 $\pm$ 0,4	445°	1–4 °K	HOROWITZ-DAUNT <sup>11</sup>
5,25 $\pm$ 0,26	nicht bestimmt	< 1 °K	RAYNE <sup>12</sup>
5,05	440–470°	2–20 °K	WOLCOTT <sup>13</sup>
5,0 $\pm$ 0,5	454°	13–20 °K	CLUSIUS-FRANZOSINI

Tab. 5.  $\gamma$ -Werte des Molybdäns bei tiefen Temperaturen.

liegen bis zu 30% zu hoch. Es ist dies ein lehrreiches Beispiel für den verfälschenden Einfluß, den die Adsorptionswärme ausüben kann, und für die meist unterschätzte Schwierigkeit, die Atomwärme pulverförmiger Körper richtig zu messen.

Bei tiefen Temperaturen ist in letzter Zeit die Atomwärme des Molybdäns mehrfach untersucht

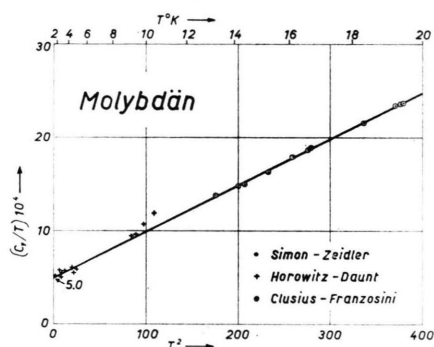


Abb. 2. Atomwärmen von Molybdän im  $C_v/T$ ,  $T^2$ -Diagramm bei Wasserstoff- und Heliumtemperaturen. Man erhält eine Gerade, deren Ordinatenabschnitt einen  $\gamma$ -Wert von  $5,0 \cdot 10^{-4}$  cal/Grad<sup>2</sup> liefert.

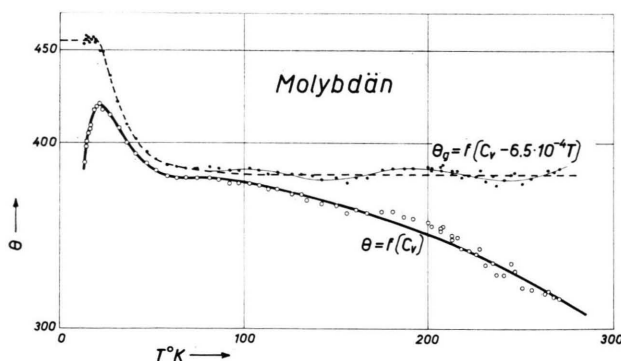


Abb. 3. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf der DEBYESchen charakteristischen Temperatur  $\Theta$  wieder, wenn die unmittelbar beobachteten Werte für  $C_v$  benutzt werden. Die gestrichelte Kurve zeigt dagegen, daß der  $\Theta_g$ -Wert für die reine Gitterwärme  $C_g = C_v - \gamma T$  keine Temperaturabhängigkeit mehr besitzt.

worden, um den Koeffizienten  $\gamma$  der Elektronenwärme zu bestimmen. Bis 20 °K liegen unsere Meßpunkte in einem  $C_v/T$ ,  $T^2$ -Diagramm nach Abb. 2 auf einer Geraden, wie es im  $T^3$ -Gebiet bei additiver Zerlegung der Atomwärme in eine Gitterwärme  $C_g$  und eine Elektronenwärme  $C_e$  der Fall sein muß

$$C_v = C_g + C_e = 464,5 \left( \frac{T}{\Theta_g^*} \right)^3 + \gamma T. \quad (3)$$

Die Extrapolation dieser Geraden bis 0 °K paßt gut zu den älteren Werten von HOROWITZ und DAUNT<sup>11</sup> bei Heliumtemperaturen. WOLCOTT<sup>13</sup> scheint seine Ergebnisse nicht im einzelnen mitgeteilt zu haben. Deshalb hat man keinen Anhaltspunkt dafür, wie der von ihm behauptete Gang der  $\Theta_g^*$ -Werte eigentlich ermittelt wurde. Insgesamt erhält man an Hand von Tab. 5 den erfreulichen Eindruck, daß im Bereich des flüssigen Heliums und Wasserstoffs verschiedene Autoren unter recht verschiedenen Versuchsbedingungen praktisch dieselben  $\gamma$ -Werte für die Elektronenwärme finden. Deshalb wird man den in diesem Gebiet erhaltenen Werten von  $\gamma$  und  $\Theta_g^*$  mit Recht Vertrauen entgegenbringen.

Bei mittleren Temperaturen, d. h. zwischen 100 und 300 °K fällt die charakteristische DEBYESche Temperatur  $\Theta$  allmählich ab, wie es die ausgezogene Kurve auf Abb. 3 zeigt. Dies entspricht wieder ganz dem erwarteten Verhalten eines Übergangsmetalls, wenn die unmittelbar beobachtete Atomwärme  $C_v$  zur Berechnung von  $\Theta$  verwendet wird<sup>14</sup>. Der Abfall bleibt aus, sobald die Elektronenwärme abgezogen wird. Dies veranschaulicht die gestrichelte Kurve für  $\Theta_g$ , bei der  $C_v$  um den Betrag  $6,5 \cdot 10^{-4} T$  erniedrigt wurde. Der Parameter  $\gamma$  unterscheidet sich nur wenig von dem bei tiefen Temperaturen nach Tab. 5 gültigen Wert.

## 2. Wolfram

Genau wie für Molybdän sind die entsprechenden Daten für Wolfram in den Tab. 6 und 7 zusammen-

<sup>13</sup> N. M. WOLCOTT, Conference de Physique des Basses Temperatures. Paris 1955, S. 286.

<sup>14</sup> K. CLUSIUS u. H. H. BÜHLER, Z. Naturforsch. **10 a**, 930 [1955].

<sup>15</sup> F. LANGE, Z. physik. Chem. **110**, 343 [1924].

<sup>16</sup> T. R. WAITE, R. S. CRAIG u. W. E. WALLACE, Phys. Rev. **104**, 1240 [1956].

<sup>17</sup> A. A. SILVIDI u. J. G. DAUNT, Phys. Rev. **77**, 125 [1950].

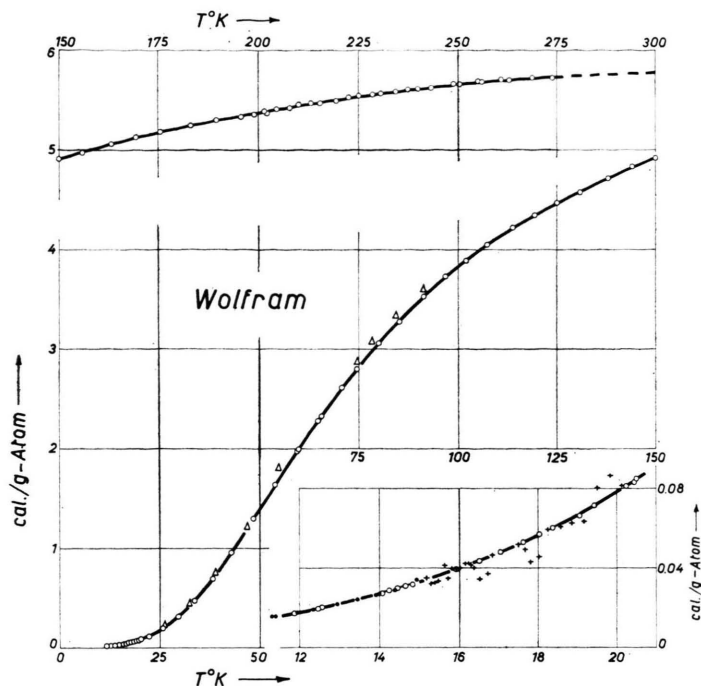


Abb. 4. Verlauf der Atomwärme von Wolfram zwischen 10 °K und Zimmertemperatur (Kreise: CLUSIUS-FRANZOSINI 1957; Punkte: WAITE-CRAIG-WALLACE 1956; Kreuze: HOROWITZ-DAUNT 1953; Dreiecke: LANGE 1924).

Meßreihe	$T^{\circ}\text{abs}$	$C_p(\text{cal}/^{\circ})$	Meßreihe	$T^{\circ}\text{abs}$	$C_p(\text{cal}/^{\circ})$	Meßreihe	$T^{\circ}\text{abs}$	$C_p(\text{cal}/^{\circ})$
I/5	11,81	0,0173	I/28	53,94	1,637	II/24	195,41	5,331
I/9	11,87	0,0172	II/1	59,40	1,966	III/1	198,67	5,352
I/17	12,46	0,0196	I/29	59,80	1,993	II/25	201,36	5,390
I/13	12,57	0,0201	II/2	64,77	2,279	III/12	202,10	5,369
I/6	14,07	0,0272	I/30	65,57	2,325	III/2	204,38	5,407
I/1	14,24	0,0289	II/3	70,83	2,610	III/13	207,70	5,421
I/10	14,46	0,0299	II/4	74,51	2,799	III/3	209,94	5,450
I/18	14,65	0,0309	II/5	79,97	3,059	III/14	213,17	5,468
I/14	14,82	0,0318	II/6	85,29	3,276	III/4	215,33	5,470
I/2	15,92	0,0395	II/7	91,31	3,532	III/15	219,42	5,494
I/7	16,51	0,0436	II/8	96,69	3,732	III/5	222,53	5,526
I/11	17,05	0,0480	II/9	101,99	3,886	III/16	225,11	5,541
I/19	17,62	0,0529	II/10	107,25	4,054	III/6	228,51	5,556
I/15	18,03	0,0570	II/11	113,74	4,216	III/17	230,61	5,560
I/3	18,38	0,0601	II/12	119,40	4,344	III/7	234,27	5,583
I/8	19,06	0,0661	II/13	125,05	4,476	III/18	237,34	5,600
I/12	19,42	0,0713	II/14	130,67	4,570	III/8	239,82	5,616
I/4	20,23	0,0811	II/15	137,99	4,711	III/19	243,10	5,619
I/16	20,44	0,0831	II/16	144,02	4,831	III/9	248,71	5,664
I/20	20,50	0,0851	II/17	149,89	4,910	III/20	250,22	5,654
I/21	22,44	0,1177	II/18	155,81	4,967	III/10	254,97	5,691
I/22	25,85	0,1922	II/19	163,16	5,058	III/21	255,98	5,686
I/23	29,74	0,3139	II/20	169,36	5,129	III/11	260,78	5,703
I/24	33,74	0,4721	II/21	175,38	5,181	III/22	262,77	5,701
I/25	38,22	0,6915	II/22	182,89	5,244	III/23	268,65	5,722
I/26	43,00	0,9594	II/23	189,27	5,298	III/24	273,84	5,719
I/27	48,50	1,299						

Tab. 6. Atomwärme von Wolfram (gemessen wurden 290,2559 g = 1,5787 g-Atome; Atomgewicht 183,86).

Meßreihe I am 19. 3. 1957 Bad: fester und flüssiger  $\text{H}_2$   
 Meßreihe II am 21. 3. 1957 Bad: flüssiger  $\text{N}_2$   
 Meßreihe III am 27. 3. 1957 Bad: festes  $\text{CO}_2$

$T^{\circ}\text{abs}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta(C_v)$	$C_e$	$C_v - C_e$	$\Theta(C_v - C_e)$
10	0,0109	—	0,0109	349	0,0027	0,0082	384
15	0,0331	—	0,0331	362	0,0041	0,0290	379
20	0,0778	—	0,0778	363	0,0054	0,0724	372
25	0,172	—	0,172	348	0,012	0,160	356
30	0,327	—	0,327	336	0,015	0,312	341
35	0,535	—	0,535	329	0,017	0,518	333
40	0,787	—	0,787	328	0,020	0,767	329
45	1,078	—	1,078	322	0,022	1,056	325
50	1,394	—	1,394	319	0,025	1,369	322
60	2,006	0,001	2,005	317	0,029	1,976	320
70	2,563	0,002	2,561	316	0,034	2,527	319
80	3,060	0,003	3,057	315	0,039	3,018	318
90	3,473	0,005	3,368	314	0,044	3,424	318
100	3,832	0,006	3,826	312	0,049	3,777	317
110	4,117	0,008	4,109	312	0,054	4,055	318
120	4,355	0,010	4,345	312	0,059	4,286	319
130	4,563	0,012	4,550	311	0,064	4,486	319
140	4,751	0,014	4,737	308	0,069	4,668	318
150	4,907	0,016	4,891	304	0,074	4,817	317
160	5,026	0,018	5,008	304	0,078	4,920	320
170	5,128	0,019	5,109	303	0,083	5,026	319
180	5,217	0,021	5,196	302	0,088	5,108	321
190	5,299	0,023	5,276	300	0,093	5,183	322
200	5,375	0,025	5,350	296	0,098	5,252	321
210	5,445	0,027	5,418	292	0,103	5,315	321
220	5,508	0,029	5,480	287	0,108	5,371	320
230	5,563	0,031	5,532	282	0,113	5,419	319
240	5,612	0,033	5,579	276	0,118	5,461	319
250	5,661	0,035	5,626	268	0,123	5,503	317
260	5,701	0,037	5,664	262	0,127	5,537	316
273,16	5,727	0,039	5,688	263	0,134	5,554	326

Tab. 7. Atomwärme des Wolframs in cal/g-Atom $^{\circ}$  zwischen 10 und 273,16 $^{\circ}$ K. Die Elektronenwärme wurde unter 20 $^{\circ}$  zu  $2,7 \cdot 10^{-4} T$ , oberhalb 20 $^{\circ}$  zu  $4,9 \cdot 10^{-4} T$  angesetzt.

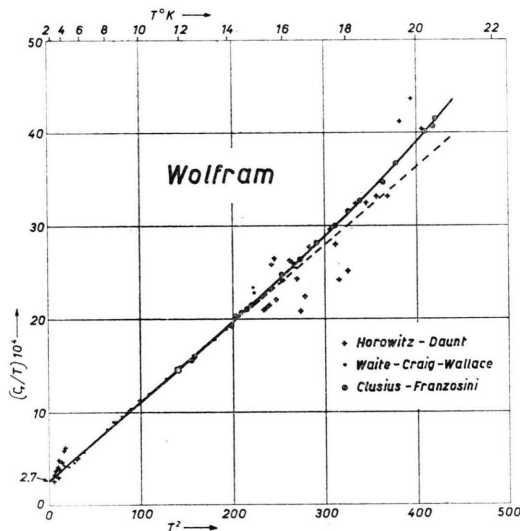


Abb. 5. Atomwärmen von Wolfram im  $C_v/T, T^2$ -Diagramm bei Wasserstoff- und Heliumtemperaturen. Von der Grenzgeraden bei tiefen Temperaturen, die einen  $\gamma$ -Wert von  $2,7 \cdot 10^{-4}$  cal/Grad $^2$  liefert, weichen die Werte bereits bei 15 $^{\circ}$ K nach oben ab.

gestellt. Eine Wiedergabe des  $C_p$ -Verlaufs zeigt Abb. 4, in der auch die an Wolframpulver gemessene

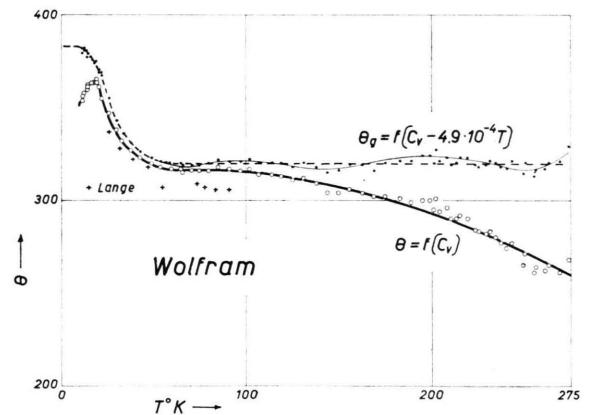


Abb. 6. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf der DEBYE'schen charakteristischen Temperaturen  $\Theta$  wieder, der aus den unmittelbar beobachteten  $C_v$ -Werten folgt. Die gestrichelte  $\Theta_g$ -Kurve erhält man bei Abzug einer Elektronenwärme von  $4,9 \cdot 10^{-4} T$ . Sie zeigt oberhalb 100 $^{\circ}$ K keine merkliche Temperaturabhängigkeit mehr.

nen Werte von LANGE<sup>15</sup> aufgenommen sind. Letztere stimmen oberhalb der Wasserstofftemperaturen befriedigend, während sie im Gebiet der flüssigen Luft um 2–3% zu hoch liegen.



Bei tiefen Temperaturen sind in neuerer Zeit Atomwärmen von HOROWITZ-DAUNT<sup>11</sup> und WAITE-CRAIG-WALLACE<sup>16</sup> mitgeteilt worden. Ältere Werte von SILVIDI-DAUNT<sup>17</sup> scheinen durch einen systematischen Fehler entsteht zu sein und bleiben hier außer Betracht. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, schließen sich die Ergebnisse von WAITE-CRAIG-WALLACE gut unseren Beobachtungen an, während die Versuche von HOROWITZ-DAUNT zwar ebenfalls passen, aber erheblich streuen. Die Abweichung vom linearen Verlauf im  $C_v/T$ ,  $T^2$ -Diagramm beginnt bereits bei 15 °K, wie die ausgezogene Kurve zeigt. Aus dem Diagramm folgt ein  $\gamma$  von  $2,7 \cdot 10^{-4}$  cal/Grad<sup>2</sup> für die tiefsten Temperaturen. Für diese haben RAYNE  $3,5 \cdot 10^{-4}$ , WOLCOTT  $2,9 \cdot 10^{-4}$ , HOROWITZ-DAUNT  $2 \cdot 10^{-4}$  und WAITE-CRAIG-WALLACE  $2,65 \cdot 10^{-4}$  angegeben. Der wahrscheinlichste  $\Theta_g^*$ -Wert beträgt im  $T^3$ -Gebiet nach unseren Messungen 380°, während WAITE-CRAIG-WALLACE 378° angeben. FINE berechnet unmittelbar aus den elastischen Konstanten 373° und 367° bei Berücksichtigung der parabolischen Intensitätsverteilung am langwelligen Ende des Spektrums<sup>18</sup>. HONNEFELDER fand schon früher  $\Theta_g^* = 384^\circ$  aus den elastischen Konstanten<sup>19</sup>.

Zwischen 100 und 300 °K findet wieder der für die Übergangsmetalle charakteristische Abfall der DEBYESchen  $\Theta$ -Werte statt, wenn zu ihrer Berechnung die unmittelbar gemessenen  $C_v$ -Daten herangezogen werden (Abb. 6). Dieser Abfall verschwindet, sowie eine Elektronenwärme von  $4,9 \cdot 10^{-4} T$

cal/Grad in Abzug gebracht wird. Man erhält dann in diesem Temperaturbereich einen  $\Theta$ -Wert für das Gitter von 320°.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die neueren Messungen der Atomwärmen von Molybdän und Wolfram bei Helium- und Wasserstofftemperaturen befriedigend übereinstimmen, obwohl Versuchsmaterial ganz verschiedener Herkunft verwendet wurde. Die Werte für die charakteristischen Temperaturen und die Elektronenwärmen sind damit in einem weiten Temperaturbereich bekannt, nachdem durch die vorliegende Arbeit auch die Lücke zwischen Wasserstoff- und Zimmertemperatur geschlossen wurde.

Dem freundlichen Entgegenkommen von Herrn Dr. R. KIEFFER vom Planseewerk Reutte in Tirol verdanken wir je einen Versuchstab aus Molybdän und Wolfram, die für die vorliegende Untersuchung aus reinem Material eigens angefertigt wurden. Für diese Unterstützung unseres Meßprogrammes, das die Festlegung der Atomwärme der Übergangselemente zwischen 10 °K und 273 °K umfaßt, möchten wir auch an dieser Stelle vielmals danken.

Wir danken ferner der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Überlassung von Meßbrücken und dem Schweizerischen Nationalfonds für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit. Herrn Dipl.-Phys. ULRICH PIESBERGEN sind wir schließlich für die Kontrolle verschiedener Rechnungen und seine Hilfe bei den Versuchen dankbar.

<sup>18</sup> P. G. FINE, Phys. Rev. **56**, 355 [1939].

<sup>19</sup> K. HONNEFELDER, Z. physik. Chem. **21**, 53 [1933].