

Die Atomwärme C_p von reinem und wasserstoffhaltigem Magnesium zwischen 12 und 300 °K

Von W. MANNCHEN und K. BORNKESSEL

Institut für physik. Chemie der Bergakademie Freiberg/Sa.
(Z. Naturforschg. 14 a, 925—926 [1959]; eingeg. am 27. August 1959)

Im Zusammenhang mit anderen Messungen waren wir an dem tatsächlichen Verlauf der C_p -T-Kurve des Magnesiums von etwa 12 °K (fester Wasserstoff) bis etwa 300 °K (Standardtemperatur) interessiert. Unseres Wissens ist die Atomwärme des Magnesiums bisher über den ganzen angegebenen Temperaturbereich oder Teile desselben gemessen worden von NERNST und SCHWERS (1914)¹, EWALD (1914)², EASTMAN und RODEBUSH (1918)³, CLUSIUS und VAUGHEN (1930)⁴, CRAIG und Mitarbeitern (1954)⁵. Die von diesen Autoren erhaltenen Ergebnisse sind in Abb. 1 wiedergegeben. Man er-

von der CRAIGSchen Kurve zu höheren Werten. Obgleich der tiefste Meßpunkt bereits bei 75 °K liegt, erweckt die Kurve von EASTMAN und RODEBUSH den Anschein, als ob sie bei tieferen Temperaturen mit der von CRAIG festgelegten übereinstimmen würde.

Wir haben die Atomwärme des Reinmagnesiums erneut und gleichzeitig diejenige von wasserstoffhaltigem Magnesium zwischen 12 und 300 °K gemessen. Indem wegen Einzelheiten der Meßmethodik auf eine spätere Veröffentlichung der gleichen Autoren verwiesen wird, sei lediglich mitgeteilt, daß das benutzte gläserne Vakuumcalorimeter — von geringen Änderungen abgesehen — dem von CLUSIUS und HARTECK⁶ beschriebenen entsprach. Das zur Temperaturmessung dienende Bleiwiderristhermometer sowie der Heizdraht waren indessen in einem gesonderten kleinen, konischen Metallblöckchen aus einer Magnesium-Aluminiumlegierung untergebracht, das sich seinerseits in einer konischen Bohrung des zu untersuchenden zylindrischen Probenkörpers von etwa 20 mm Durchmesser, 40 mm Länge und 17 g Gewicht befand. Das gasfreie Reinmagnesium wurde aus dem wasserstoffhaltigen Ausgangsmaterial durch 20-stündiges Erhitzen im Hochvakuum bei etwa 520 °C erhalten. Die notwendigen Wasserstoff-Bestimmungen wurden nach der Hochvakuum-Heißextraktionsmethode in einer nach MANNCHEN⁷ für sublimierbare Metalle modifizierten Apparatur durchgeführt.

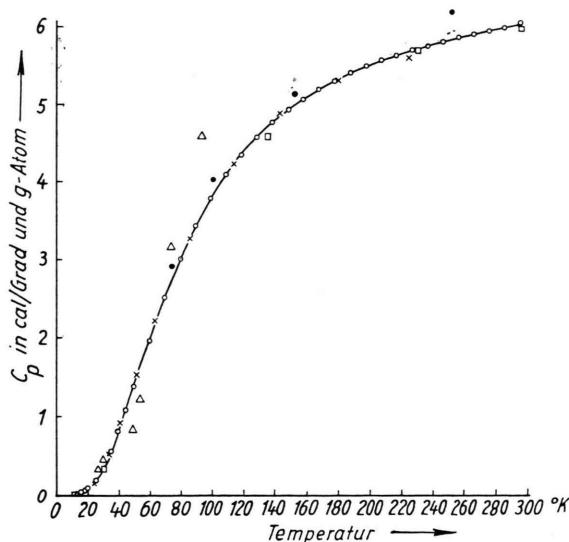


Abb. 1. Bisherige Messungen der Atomwärme C_p des Mg.

Meßwerte	△	□	●	×	○
verschiedener Arbeiten, s. Anm.	1	2	3	4	5

kennt, daß die Meßwerte von CLUSIUS und VAUGHEN einerseits und die von CRAIG und Mitarbeitern andererseits auf einem gemeinsamen Kurvenzug liegen, von dem insbesondere diejenigen von NERNST und SCHWERS in unregelmäßiger Weise abweichen. Im Gegensatz zu diesen zeigen die von EASTMAN und RODEBUSH ermittelten Meßpunkte offenbar in systematischer Weise ein mit steigender Temperatur größer werdendes Abweichen

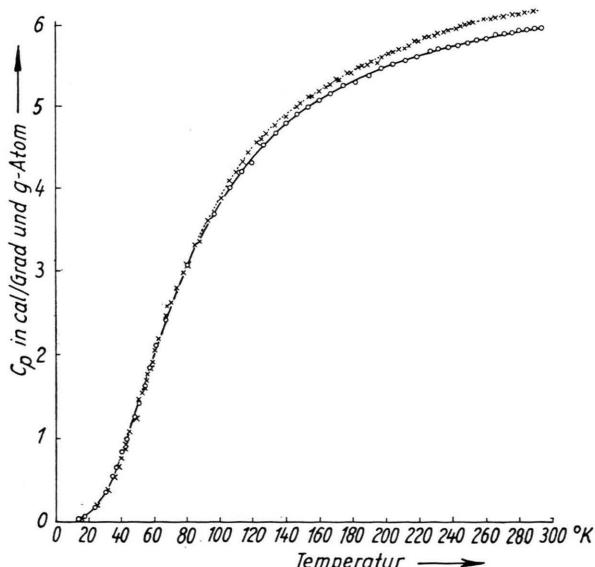


Abb. 2. C_p -Werte von wasserstofffreiem und wasserstoffhaltigem Magnesium. — Meßwerte von CRAIG u. Mitarb. sowie CLUSIUS u. VAUGHEN; ○ von BORNKESSEL u. MANNCHEN an Reinmagnesium; ×---× von BORNKESSEL u. MANNCHEN an wasserstoffhaltigem Magnesium.

¹ W. NERNST u. E. SCHWERS, Berliner Sitzungsberichte 1914, 355.

² R. EWALD, Ann. Phys., Lpz. [4] 44, 1213 [1914].

³ E. A. EASTMAN u. W. H. RODEBUSH, J. Amer. Chem. Soc. 40, 496 [1918].

⁴ K. CLUSIUS u. J. V. VAUGHEN, J. Amer. Chem. Soc. 52, 4686 [1930].

⁵ R. S. CRAIG u. Mitarb., J. Amer. Chem. Soc. 76, 238 [1954].

⁶ K. CLUSIUS u. P. HARTECK, Z. phys. Chem. 134, 243 [1928].

⁷ W. MANNCHEN, Metallkundl. Berichte (Berlin) Bd. 23 [1951].



Indem wieder darauf hingewiesen wird, daß die gemessenen Zahlenwerte in der späteren Veröffentlichung tabellarisch zusammengestellt werden, sind unsere Ergebnisse unter Vergleich mit der Kurve von CRAIG usw. in Abb. 2 graphisch dargestellt. Die einzelnen Meßpunkte entstammen dabei je zwei mit der gleichen Probe durchgeföhrten Meßreihen. Der Wasserstoffgehalt der entgasten Probe war gleich Null, derjenige der wasserstoffhaltigen betrug 21 cm^3 pro 100 g Metall (bezogen auf 760 mm Hg und 0°C), entsprechend $4,56 \cdot 10^{-2}$ At.-% H. Die C_p -Werte der letzteren Probe wurden auf das Atomgewicht des Magnesiums bezogen.

Abgesehen von geringfügigen Abweichungen im Temperaturgebiet zwischen 35 und 60°K decken sich unsere Meßpunkte mit der Kurve von CRAIG bzw. CLUSIUS und VAUGHEN. Aus dieser Übereinstimmung schließen wir zunächst auf die Richtigkeit unserer Meßergebnisse, halten damit indessen auch umgekehrt den Verlauf der C_p/T -Kurve des Reinmagnesiums für gesichert. In Übereinstimmung mit dem von CRAIG angegebenen Wert ergibt sich für den Standardwert der Entropie des Magnesiums $7,87 \text{ cal/Gr-Atom}$.

Der Verlauf der C_p/T -Kurve des wasserstoffhaltigen Magnesiums deckt sich bis etwa 90°K ebenfalls mit der Kurve von CRAIG bzw. unseren Werten für Reinmagne-

sium. Oberhalb dieser Temperatur tritt indessen ein systematisches Abweichen zu höheren C_p -Werten in dem Sinne auf, daß die Abweichungen mit steigender Temperatur größer werden. Ein Vergleich dieser Kurve mit der von EASTMAN und RODEBUSH ermittelten, insbesondere im Hinblick auf die Temperatur des Beginns und den Richtungssinn, sowie die zunehmende Größe der Abweichungen mit steigender Temperatur, legt die Vermutung nahe, daß EASTMAN und RODEBUSH ebenfalls wasserstoffhaltiges Magnesium verwendet haben. Diese Annahme erscheint um so gerechtfertigter, als zu Zeiten dieser Messungen die in Metallen gelösten Gase noch nicht im heutigen Umfange in den Blickpunkt der Physiker gerückt waren.

Indem wir eine genauere Diskussion der Verhältnisse der angekündigten späteren Veröffentlichung vorbehalten, möchten wir nur noch darauf hinweisen, daß ein ähnlicher abweichender Kurvenverlauf zwischen reinem und wasserstoffhaltigem Palladium kürzlich von EICHENAUER und SCHÄFER⁸ mitgeteilt worden ist. Die von diesen Autoren angegebenen Kurven reichen zwar nur bis zu etwa 60°K herab, lassen indessen deutlich werden, daß die Temperatur beginnender Abweichung ebenfalls bei ungefähr $80 - 90^\circ\text{K}$ liegt.

⁸ W. EICHENAUER u. L. SCHÄFER, Z. Naturforschg. **11a**, 955 [1956].

Elektrodenvorgänge im System Siliciumeinkristall/Natronlauge

Von M. SEIPT

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Karlsruhe
(Z. Naturforschg. **14a**, 926–928 [1959]; eingeg. am 19. August 1959)

Das System Silicium/Elektrolyt sei durch das Schema
 $H / RS / S / IS / Lö$ (1)

charakterisiert. H bedeutet das neutrale Halbleiterinnere, RS die Halbleiterrandschicht, S die Siliciumoberfläche, IS die „Ionenschicht“, welche das lösungsseitige Analogon zur Randschicht ist. Lö das neutrale Innere des Elektrolyten. Wenn die Siliciumoberfläche eine direkte Wechselwirkung zwischen Rand- und Ionenschicht verhindert bzw. genügend klein hält, dann läßt sich das Schema (1) in zwei Teilsysteme zerlegen,

$$H / RS / S \text{ und } S / IS / Lö, \quad (2)$$

welche hinsichtlich ihrer elektrischen Eigenschaften hintereinandergeschaltet sind und es ergibt sich die Aufgabe, die Verteilung des Spannungsabfalles auf die beiden Teilsysteme zu ermitteln.

A. Strombelastete Elektrode

Bei nicht zu geringer Strombelastung überwiegt der Widerstand eines Teilsystems, und dieses bestimmt das Verhalten des Gesamtsystems. Wenn die Siliciumelektrode in Sperrrichtung gepolt ist (n-Typ = Anode, p-Typ

= Kathode), dann ist das Teilsystem H / RS / S hochohmig, der Spannungsabfall über der Randschicht (Rand-schichtüberspannung) ist sehr viel größer als die elektrochemische Überspannung. Umgekehrt dominiert die elektrochemische Überspannung bei Polung in Flußrichtung (n-Typ = Kathode, p-Typ = Anode). Außerdem läßt sich die Sperrung einer sperrbelasteten Elektrode innerhalb eines gewissen Stromdichteberreiches bei Bestrahlung mit weißem Licht (innerer Photoeffekt) aufheben, so daß dann auch die elektrochemische Überspannung direkt gemessen wird (Abb. 1). Die kathodische Wasserstoffüberspannung befolgt die TAFEL-Gleichung

$$\Delta u = a - b \lg |J| \quad (3)$$

(Δu Überspannung; a , b Konstanten, J Stromdichte). Der b -Wert beträgt $(0,95 \pm 0,1)$ V. Er liegt damit etwas tiefer als der theoretische Wert 1,12 V. Vermutlich wird diese Erniedrigung durch einen z. Zt. noch unbekannten, depolarisierenden Elektrodenprozeß verursacht. Die anodischen Stromspannungskurven sind sämtlich um $+15,5$ V verschoben (s. Abb. 1). Ursache davon ist eine Passivschicht auf der Siliciumoberfläche. Merkbare Abhängigkeit dieses Spannungsabfalles von der Stromdichte konnte nicht festgestellt werden. Aus dem Verlauf der „Sperrkennlinien“ der unbelichteten, sperrbelasteten Elektroden sieht man (Abb. 1), daß nur sehr unvollkommene Sperrung auftritt. Dies weist auf Prozesse in der Oberfläche und – wie auf Grund der beobachteten Zeiteffekte geschlossen wird – in der Randschicht hin, welche die Übergangswahrscheinlichkeit für Ladungsträger zwischen dem Valenz- und dem Leitfähigkeitsband mit zunehmender Feldstärke stark erhöhen.