

fid, so daß die Umklappbewegung vielleicht schon deshalb nicht möglich ist. Auffallend sind Parallelen zwischen dem dielektrischen Verhalten dieser Moleküle und ihren UV-Spektren. So zeichnen sich die Chalkogendiphenyle, gegenüber den übrigen hier besprochenen Diphenylverbindungen, durch starke langwellige Verschiebungen der Hauptbanden¹²

¹² LANDOLT-BÖRNSTEIN, I, 2, Berlin 1951.

(~ 150 AE), was auf starke Mesomerie durch die arom. C – O-Bindung hindeutet.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die rege Anteilnahme möchte ich Herrn Prof. Dr. G. KLAGES meinen besonderen Dank aussprechen. Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung einiger Geräte, welche die Durchführung der Messungen erst ermöglichten.

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XXXII. Die Atom- und Elektronenwärme des Vanadins und Niobs zwischen 10° und 273°K^1

Von KLAUS CLUSIUS, PAOLO FRANZOSINI und ULRICH PIESBERGEN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **15 a**, 728—734 [1960]; eingegangen am 18. Juni 1960)

Es werden die Atom- und Elektronenwärmen der Elemente Vanadin und Niob zwischen 10 und 273°K gemessen und die Normalentropien für Vanadin zu $6,85 \pm 0,05$ und für Niob zu $8,58 \pm 0,05$ Clausius bestimmt. — Für den Koeffizienten γ (in $\text{cal/Grad}^2 \cdot \text{g} \cdot \text{Atom}$) der Elektronenwärme ergibt sich beim Vanadin unterhalb 20°K ein Wert von $16,0 \cdot 10^{-4}$, während oberhalb 100°K ein solcher von $15,5 \cdot 10^{-4}$ gefunden wird. Die zugehörigen charakteristischen Temperaturen Θ betragen 425° bzw. 419° . Dagegen zeigt das Niob eine starke Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten γ . Unterhalb von 14°K gilt hier ein γ von $22,5 \cdot 10^{-4}$ bei einem Θ -Wert von 250° , oberhalb von 100°K sind die entsprechenden Werte $5,2 \cdot 10^{-4}$ und 286° .

Nachdem über die Atom- und Elektronenwärme des Tantals bereits früher berichtet wurde², teilen wir jetzt entsprechende Messungen an den homologen leichteren Elementen Vanadin und Niob mit. Diese beiden Metalle sind in den letzten Jahren wiederholt im Bereich des flüssigen Heliums untersucht worden, wobei ihr widerspruchsvolles und schlecht reproduzierbares Verhalten als charakteristisch für „harte“ Supraleiter gelten darf^{3–6}. Messungen oberhalb von Heliumtemperaturen sind spärlich oder fehlen überhaupt.

Der Vanadinstab wurde aus Metallfittern, die durch Reduktion mit Calcium erhalten worden waren, im Hochvakuum erschmolzen und gegossen. Beim Niob handelt es sich um einen Zylinder, den die Fansteel Cop. als Cb 265 geliefert hatte; das Material war bis vor kurzem nur schwierig zu erhalten.

Experimentelles

Die Stäbe wurden wie früher unmittelbar als Kalorimeter benutzt, nachdem sie auf der Drehbank hergerichtet und dann mit Meßdrähten versehen waren. Die $0,08$ mm dicken Bleiwiderstandsthermometer wurden beim Eisschmelzpunkt ($273,16^\circ\text{K}$) sowie mit O_2 - und H_2 -Dampfdruckthermometern sorgfältig geeicht und in ihrem Verhalten laufend überwacht. Tab. 1 enthält die Daten der Versuchskörper und die zur Berechnung der Korrektur ($C_p - C_v$) benutzten Zahlenwerte.

Das Vanadin hatte eine Reinheit von $99,5\%$; der Rest bestand aus Sauerstoff. Die Analyse des Niobs ergab folgende Beimengungen: $0,08\%$ O; $0,02\%$ N; $0,01\%$ C; $0,007\%$ Fe; $0,03\%$ Si; $0,023\%$ Ti und $0,122\%$ Ta. Sie sind geringfügig, so daß für sie keine Korrektur angebracht wurde.

Ergebnisse

I. Die Normalentropien bei 25°C wurden graphisch gefunden zu:

¹ XXXI. Schmelzkurven von CO_2 und N_2O bis 250 Atm. und ihr Volumensprung am Schmelzpunkt. *Helv. Chim. Acta* **43**, 1290 [1960].

² K. CLUSIUS u. C. G. LOSA, *Z. Naturforschg.* **10 a**, 939 [1955].

³ Vanadin: S. A. FRIEDBERG, I. ESTERMANN u. J. E. GOLDMAN, *Phys. Rev.* **85**, 375 [1952].

⁴ Vanadin: R. D. WORLEY, M. W. ZEMANSKY u. H. A. BOORSE, *Phys. Rev.* **87**, 192 [1952]; **99**, 447 [1955].

⁵ Vanadin: W. S. CORAK, B. B. GOODMAN, C. B. SATTERTHWAITE u. A. WEXLER, *Phys. Rev.* **102**, 656 [1956]; daselbst ältere Literatur.

⁶ Niob: A. BROWN, M. W. ZEMANSKY u. H. A. BOORSE, *Phys. Rev.* **86**, 134 [1952]; **92**, 54 [1953].



6,85 ± 0,05 Clausius für Vanadin und

8,58 ± 0,05 Clausius für Niob.

seinen von Zimmertemperatur bis 55 °K hinabreichenden Werten zu 7,01 ± 0,1 Clausius angegeben⁷.

Beim Niob war der genaue Verlauf der C_p -Werte unbekannt, so daß für dieses Element außer dem

TRAVIS ANDERSON hat die Entropie des Vanadins aus

	Vanadin	Niob
Abmessungen in mm (Länge × Durchmesser)	37 × 20,5	55,3 × 15,9
Gewicht g	72,959	95,075
Ohm Widerstand Heizdraht 0°C	420,1	379,2
Ohm Widerstand Bleidraht	650,0	437,7
Atomgewicht 1959	50,95	92,91
Dichte g · cm ⁻³	6,009 ⁷	8,55 ⁸
Linearer Ausdehnungskoeffizient 25°C ⁹	7,79 · 10 ⁻⁶	7,10 · 10 ⁻⁶
Kompressibilität 25°C cm ² /kg ^{10, 11}	6,08 ₃ · 10 ⁻⁷	5,67 · 10 ⁻⁷
($C_p - C_v$) 25°C cal·g·Atom ^o (berechnet)	0,052 ₇	0,060 ₇
$A = (C_p - C_v)/C_p^2 T$	5,105 · 10 ⁻⁶	5,91 · 10 ⁻⁶

Tab. 1. Daten der Versuchskörper.

Meßreihe	T° abs	C _p (cal/°)	Meßreihe	T° abs	C _p (cal/°)	Meßreihe	T° abs	C _p (cal/°)
IV/1	10,92	0,0252	II/8	53,78	1,059	I/24	198,96	5,136
IV/7	11,97	0,0294	IV/26	56,93	1,206	III/14	200,17	5,159
IV/2	12,74	0,0331	II/9	58,34	1,267	III/2	204,15	5,220
IV/8	13,72	0,0373	IV/27	62,00	1,444	I/25	204,83	5,189
IV/13	14,03	0,0400	II/10	63,94	1,534	III/15	206,00	5,231
IV/16	14,99	0,0449	I/1	65,31	1,591	III/3	209,71	5,269
IV/3	16,04	0,0507	II/11	69,12	1,778	III/16	211,64	5,294
IV/9	16,11	0,0510	I/2	71,92	1,900	I/26	212,26	5,288
IV/14	16,51	0,0537	I/3	77,73	2,164	III/4	217,06	5,329
IV/17	16,89	0,0560	I/4	83,86	2,433	III/17	217,17	5,337
IV/10	18,88	0,0691	I/5	89,37	2,678	I/27	218,25	5,349
IV/4	19,53	0,0753	I/6	94,76	2,887	III/18	222,58	5,416
IV/11	21,80	0,0973	I/7	100,09	3,075	III/5	222,87	5,402
IV/5	22,70	0,1070	I/8	105,90	3,282	III/6	228,51	5,471
IV/18	25,30	0,1379	I/9	111,28	3,461	III/19	230,67	5,479
IV/6	26,10	0,1560	I/10	116,65	3,595	III/7	233,94	5,526
II/1	27,46	0,1806	I/11	121,98	3,773	III/20	236,67	5,536
IV/19	27,53	0,1794	I/12	127,97	3,938	III/8	242,18	5,575
II/2	30,56	0,2378	I/13	133,43	4,050	III/21	242,46	5,575
IV/20	30,70	0,2411	I/14	138,82	4,188	III/22	248,10	5,594
II/3	33,84	0,3157	I/15	144,15	4,291	III/9	248,12	5,591
IV/21	33,89	0,3175	I/16	150,36	4,434	III/10	253,79	5,676
II/4	37,89	0,4344	I/17	155,97	4,521	III/23	256,09	5,676
IV/22	38,11	0,4384	I/18	161,57	4,627	III/11	261,97	5,714
II/5	41,45	0,5512	I/19	167,15	4,729	III/24	262,05	5,730
IV/23	41,84	0,5640	I/20	173,89	4,826	III/25	267,74	5,730
II/6	45,36	0,6985	I/21	179,78	4,893	III/12	267,95	5,721
IV/24	46,56	0,7446	I/22	185,61	4,982	III/13	273,55	5,791
II/7	49,17	0,8571	I/23	192,95	5,068			
IV/25	51,42	0,9528	III/1	198,45	5,134			

Meßreihe I am 26. 10. 1956, Bad: Flüssiger N₂
 Meßreihe II am 31. 10. 1956, Bad: Flüssiger H₂
 Meßreihe III am 2. 11. 1956, Bad: Festes CO₂
 Meßreihe IV am 6. 11. 1956, Bad: Fester und flüssiger H₂.

Tab. 2. Atomwärme von Vanadin. Gemessen wurden 72,959 g = 1,4320 g-Atome; Atomgewicht 50,95.

⁷ C. TRAVIS ANDERSON, J. Amer. chem. Soc. **58**, 564 [1936].

⁹ H. D. ERFLING, Ann. Phys., Lpz. **41**, 467 [1942].

⁸ M. C. NEUBURGER, Z. Krist. **78**, 164 [1931]. — R. KIEFFER u. W. HOTOP, Kolloid-Z. **104**, 208 [1943].

¹⁰ P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Sci. **62**, 207 [1927].

¹¹ P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Sci. **68**, 28 [1933]; **77**, 187 [1949].

$T^{\circ} \text{ abs}$	C_p	$C_p - C_v$	C_v	$\theta(C_v)$	C_e	$C_v - C_e$	$\theta(C_v - C_e)$
10	0,022	—	0,022	286	0,016	0,006	426
15	0,043	—	0,043	327	0,023	0,020	426
20	0,079	—	0,079	361	0,031	0,048	426
25	0,137	—	0,137	375	0,039	0,098	420
30	0,222	—	0,222	383	0,047	0,175	415
35	0,348	—	0,348	384	0,054	0,294	407
40	0,502	—	0,502	386	0,062	0,440	404
45	0,686	—	0,686	387	0,070	0,616	403
50	0,889	—	0,889	390	0,078	0,811	403
60	1,346	—	1,346	389	0,093	1,253	402
70	1,815	0,001	1,814	391	0,109	1,705	404
80	2,268	0,002	2,266	392	0,124	2,142	406
90	2,694	0,003	2,691	392	0,140	2,551	408
100	3,076	0,005	3,071	392	0,155	2,916	409
110	3,412	0,006	3,406	391	0,171	3,235	411
120	3,718	0,008	3,710	389	0,186	3,524	412
130	3,980	0,010	3,970	387	0,202	3,768	414
140	4,211	0,013	4,198	385	0,217	3,981	415
150	4,413	0,015	4,398	382	0,233	4,165	417
160	4,598	0,018	4,580	378	0,248	4,332	418
170	4,767	0,020	4,747	372	0,264	4,483	418
180	4,909	0,022	4,887	366	0,279	4,608	420
190	5,036	0,025	5,011	360	0,295	4,716	422
200	5,154	0,027	5,127	352	0,310	4,817	422
210	5,268	0,030	5,238	341	0,326	4,912	421
220	5,379	0,032	5,347	327	0,341	5,006	418
230	5,479	0,035	5,444	311	0,357	5,087	416
240	5,558	0,038	5,520	298	0,372	5,148	416
250	5,633	0,040	5,593	282	0,389	5,204	417
260	5,701	0,043	5,658	264	0,403	5,255	417
273,2	5,787	0,046	5,741	234	0,423	5,318	416

Tab. 3. Atomwärme des Vanadins in cal/g·Atom[°] zwischen 10[°] und 273,2 °K. Die Elektronenwärme wurde zu $15,5 \cdot 10^{-4} T$

von KIREEV¹² berechneten Wert von $8,47 \pm 0,3$ keine älteren Entropiewerte vorzuliegen scheinen.

2. Die gemessenen C_p -Werte sind für Vanadin in Tab. 2, ausgeglichene Werte in Tab. 3 zusammen mit den Werten von C_v , und den DEBYESchen Temperaturen für verschiedene Berechnungsarten angegeben. Die bei tiefen Temperaturen übliche Zerlegung der Atomwärme in die Gitterwärme C_g und die Elektronenwärme C_e

$$C_v = C_g + C_e = 464,5 (T/\Theta)^3 + \gamma \cdot T \quad (1)$$

läßt sich unterhalb von 23 °K gut durchführen, wie das $C_v/T - T^2$ -Diagramm von Abb. 1 zeigt. Man erhält

$$C_v = 464,5 (T/425)^3 + 16 \cdot 10^{-4} T.$$

Ein Vergleich der verschiedenen γ -Werte für die Elektronenwärme und die DEBYESchen charakteristischen Temperaturen Θ_g^* ist in Tab. 4 durchgeführt. Bei den unter dem Sprungpunkt von 5,30 °K liegenden Messungen wurde die Supraleitung durch Magnetfelder von 3000 bis 6200 Oersted unterdrückt. Es ergibt sich ein noch wenig befriedigendes Bild. Die Streuung der Θ_g^* -Werte ist ungewöhnlich groß.

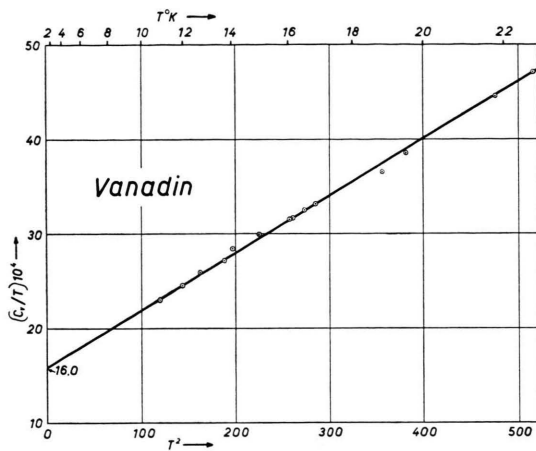
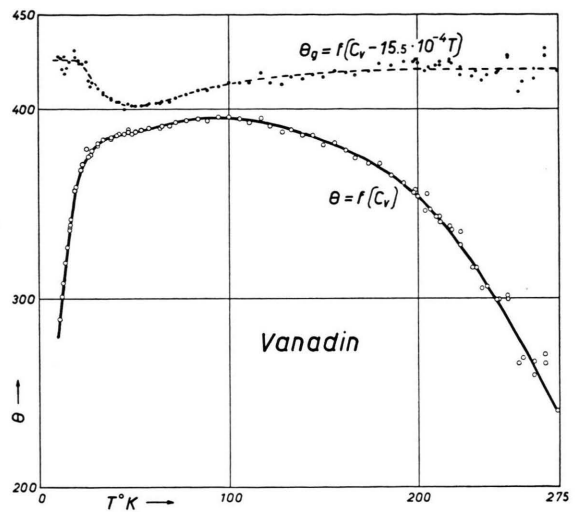
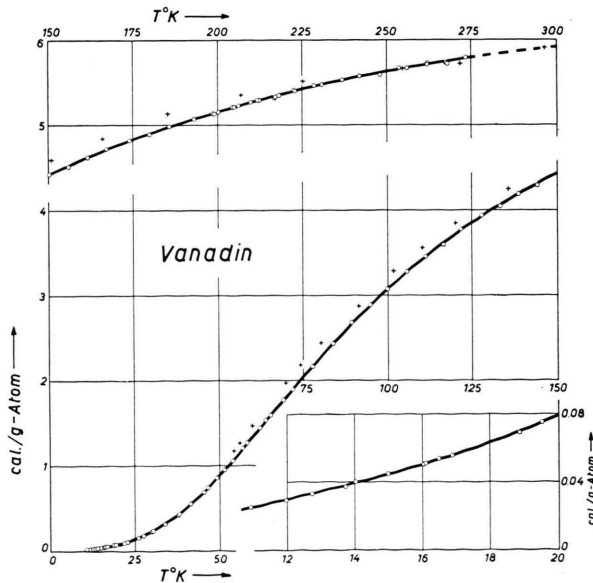
Die Ergebnisse für den Koeffizienten γ gruppieren sich um zwei Schwerpunkte. Der von uns abgeleitete Wert von $16 \cdot 10^{-4}$ cal/Grad² paßt ausgezeichnet zu der durch Verschiebung des Sprungpunktes im Magnetfeld von BUSCH und MÜLLER erhaltenen Zahl $(15,3 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$ cal/Grad². Dies ist bemerkenswert, weil diese Autoren Vanadinproben von größter Reinheit durch thermische Dissoziation des Jodids hergestellt und gemessen haben¹³.

Die von TRAVIS ANDERSON oberhalb 55 °K mitgeteilten Ergebnisse liegen bis zu 7% höher als unsere Werte, wie Abb. 2 zeigt. Erst bei der Annäherung an Zimmertemperatur kommt eine Übereinstimmung zustande. Ein einleuchtender Grund kann für diese Diskrepanz gegenwärtig nicht angeführt werden, doch haben wir auch in unpublizierten Messungen am Chrom eine entsprechende systematische Abweichung unserer Ergebnisse von ANDERSONS Angaben feststellen können. Vanadin zeigt wie alle Übergangselemente mit abnorm großer Elektronenwärme

¹² V. A. KIREEV, J. Phys. Chem., USSR **20**, 339 [1946].

¹³ G. BUSCH u. J. MÜLLER, Helv. Phys. Acta **30**, 233 [1957]. — J. MÜLLER, Helv. Phys. Acta **32**, 141 [1959].

Methode	$\gamma \cdot 10^4 \text{ cal/Grad}^2$	θ^*_g	Temperaturbereich °K	Autoren
kalorimetrisch	14	—	1–4°	FRIEDBERG, ESTERMANN, GOLDMAN ³
kalorimetrisch	21,1	273–368°	3,5–5°	WORLEY, ZEMANSKY, BOORSE ⁴
kalorimetrisch	22	380–370°	4–20°	WOLCOTT ¹⁷
kalorimetrisch	16	425	11–23°	diese Arbeit
	15,5	414–422	über 120°	
kalorimetrisch im Feld von 3000–6200 Oerstedt	22,1	338 ± 5	1,1–5°	CORAK, GOODMAN, SATTERTHWAITE, WEXLER ⁵
magnetisch	15,0	—		WEXLER, CORAK ¹⁶
magnetisch	15,3	—	1,25–5,30	BUSCH, MÜLLER ¹³

 Tab. 4. γ -Werte für die Elektronenwärme des Vanadins.

 Abb. 1. $C_v/T - T^2$ -Diagramm zwischen 11 und 22 °K zur Festlegung des Koeffizienten $\gamma = 16 \cdot 10^{-4} \text{ cal/Grad}^2 \text{ g-Atom}$ der Elektronenwärme von Vanadin.

 Abb. 3. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf der DEBYE'schen charakteristischen Temperatur $\Theta = f(C_v)$ wieder, wenn die unmittelbar für C_v beobachteten Werte eingesetzt werden. Die gestrichelte Kurve zeigt, daß die zur Gitterwärme gehörende charakteristische Temperatur $\Theta_g = f(C_v - C_e)$ oberhalb von 100 °K keine merkliche Temperaturabhängigkeit mehr besitzt, wenn eine Elektronenwärme $C_e = 15,5 \cdot 10^{-4} T$ von C_v in Abzug gebracht wird.

nach Abb. 3 den über ein Maximum gehenden charakteristischen Verlauf der Θ_D -Werte, wenn die unmittelbar bestimmten C_v -Daten der Berechnung zugrunde gelegt werden. Zieht man jedoch die Elektronenwärme ab, so erhält man oberhalb von 120 °K praktisch konstante Θ_D -Werte, wie die gestrichelte Kurve lehrt. Der Koeffizient γ ist mit $15,5 \cdot 10^{-4}$

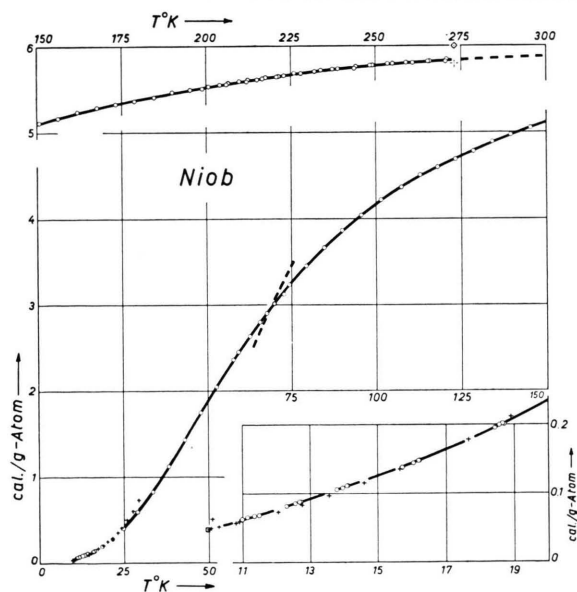
 Abb. 2. Verlauf der gemessenen Atomwärme C_p von Vanadin zwischen 11 und 273 °K; im rechten unteren Feld ist der Bereich von 11 bis 20 °K vergrößert dargestellt. Kreise: diese Arbeit; Kreuze: TRAVIS ANDERSON.

Meßreihe	T° abs	C_p (cal/°)	Meßreihe	T° abs	C_p (cal/°)	Meßreihe	T° abs	C_p (cal/°)
III/60	10,98	0,062	III/89	62,38	2,632	II/46	201,16	5,523
III/65	11,22	0,065	I/2	65,37	2,795	II/33	204,13	5,546
III/70	11,34	0,067	III/90	67,55	2,901	I/28	206,09	5,552
III/75	11,47	0,068	I/3	69,73	3,012	II/47	206,51	5,571
III/61	12,29	0,081	III/91	72,60	3,119	II/34	209,84	5,592
III/66	12,56	0,085	I/4	74,20	3,227	I/29	211,68	5,586
III/71	12,68	0,088	I/5	79,23	3,447	II/48	212,25	5,612
III/76	12,70	0,087	I/6	84,62	3,657	II/35	215,09	5,609
III/62	13,77	0,105	I/7	89,99	3,856	I/30	216,50	5,620
III/67	13,96	0,108	I/8	95,58	4,038	II/49	217,49	5,628
III/72	14,08	0,111	I/9	101,43	4,211	II/36	220,80	5,638
III/77	14,11	0,110	I/10	107,34	4,357	I/31	221,21	5,643
III/63	15,72	0,137	I/11	112,83	4,500	II/50	222,91	5,657
III/68	16,02	0,144	I/12	118,00	4,594	II/38	225,98	5,686
III/78	16,18	0,147	I/13	123,15	4,683	II/51	228,03	5,684
III/73	16,20	0,146	I/14	128,57	4,776	II/38	231,91	5,700
III/64	18,41	0,195	I/15	133,91	4,887	II/52	233,76	5,717
III/74	18,53	0,199	I/16	139,54	4,962	II/39	237,37	5,727
III/69	18,66	0,201	I/17	145,20	5,045	II/53	238,98	5,732
III/79	18,69	0,200	I/18	150,61	5,110	II/40	243,73	5,736
III/80	21,60	0,280	I/19	156,29	5,165	II/54	244,35	5,758
III/81	24,78	0,401	I/20	161,87	5,237	II/55	248,53	5,768
III/82	28,89	0,590	I/21	167,60	5,291	II/41	249,20	5,773
III/83	33,44	0,831	I/22	173,20	5,324	II/56	253,60	5,793
III/84	38,21	1,121	I/23	178,78	5,358	II/42	254,94	5,791
III/85	42,98	1,430	I/24	184,50	5,405	II/57	259,03	5,800
III/86	47,77	1,743	I/25	189,92	5,464	II/43	260,72	5,800
III/87	52,52	2,046	I/26	195,20	5,487	II/58	265,30	5,820
III/88	57,46	2,363	II/32	198,91	5,501	II/44	265,80	5,822
I/1	59,01	2,444	I/27	200,81	5,530	II/45	270,51	5,815
						II/59	270,64	5,840

Meßreihe I am 18. 6. 1957,
 Meßreihe II am 21. 6. 1957,
 Meßreihe III am 25. 6. 1957,

Bad: Flüssiger N₂
 Bad: Festes CO₂
 Bad: Fester und flüssiger H₂.

Tab. 5. Atomwärme von Niob. Gemessen wurden 95,075 g = 1,023 g-Atome; Atomgewicht 92,91.



cal/Grad² dabei kaum von dem bei Wasserstofftemperaturen gefundenen Wert $16 \cdot 10^{-4}$ cal/Grad² verschieden.

3. Für *das Niob* sind die gemessenen C_p -Werte in Tab. 5 und die ausgeglichenen Daten in Tab. 6 zusammengestellt. Eine graphische Darstellung der Originalwerte auf Abb. 4 zeigt, daß die Ergebnisse der amerikanischen Autoren^{6, 14} bei Wasserstofftemperaturen gut dazu passen, oberhalb derselben aber nach oben abweichen. Bei der Temperatur der flüssigen Luft ist nur ein Kurvenstück bekannt¹⁵, das gestrichelt in Abb. 4 eingezeichnet ist.

Abb. 4. Verlauf der gemessenen Atomwärme C_p von Niob zwischen 11 und 273 °K. Im rechten unteren Feld ist der Verlauf von 11 bis 20 °K vergrößert dargestellt. Kreise: diese Arbeit; Kreuze: CHIEN CHOU, WHITE u. JOHNSTON. Gestrichelt ein Meßabschnitt von BROWN, ZEMANSKY u. BOORSE. Die Werte bei 0 °C nach Metals Reference Book.

¹⁴ CHIEN CHOU, DAVID WHITE u. H. L. JOHNSTON, Phys. Rev. **109**, 788 [1958].

¹⁵ A. BROWN, M. W. ZEMANSKY u. H. A. BOORSE, Low Temperature Physics, US. Dept. of Comm. NBS **519**, 99 [1951].

¹⁶ A. WEXLER u. W. S. CORAK, Phys. Rev. **85**, 85 [1952].

¹⁷ N. M. WOLCOTT, Conference de Physique des Basses Températures, Paris 1955, Annexe 3, S. 286.

$T^{\circ}\text{K}$	C_p	$C_p - C_v$	C_v	$\theta(C_v)$	C_e	$C_v - C_e$	$\theta(C_v - C_e)$
11	0,062	—	0,062	212	0,023	0,039	251
15	0,125	—	0,125	232	0,031	0,094	255
20	0,234	—	0,234	251	0,010	0,224	255
25	0,412	—	0,412	258	0,013	0,399	261
30	0,647	—	0,647	263	0,016	0,631	266
35	0,923	—	0,923	267	0,018	0,905	270
40	1,239	—	1,239	270	0,021	1,218	272
45	1,562	0,001	1,561	272	0,023	1,538	274
50	1,882	0,001	1,881	274	0,026	1,855	276
60	2,501	0,002	2,499	276	0,031	2,468	278
70	3,023	0,004	3,019	278	0,036	2,983	281
80	3,478	0,006	3,472	279	0,042	3,430	282
90	3,855	0,008	3,847	279	0,047	3,800	283
100	4,168	0,010	4,158	279	0,052	4,106	284
110	4,422	0,013	4,409	279	0,057	4,352	285
120	4,628	0,016	4,612	278	0,062	4,550	287
130	4,808	0,017	4,791	277	0,068	4,723	288
140	4,968	0,020	4,948	275	0,073	4,875	288
150	5,103	0,023	5,080	273	0,078	5,002	286
160	5,211	0,026	5,185	271	0,083	5,102	287
170	5,305	0,028	5,277	268	0,088	5,189	287
180	5,387	0,031	5,356	266	0,094	5,262	287
190	5,457	0,034	5,423	263	0,099	5,324	288
200	5,520	0,036	5,484	260	0,104	5,380	289
210	5,582	0,039	5,543	254	0,109	5,434	288
220	5,640	0,042	5,598	247	0,114	5,484	286
230	5,690	0,044	5,646	239	0,120	5,526	284
240	5,735	0,046	5,689	232	0,125	5,564	282
250	5,770	0,049	5,721	227	0,130	5,591	283
260	5,800	0,051	5,749	220	0,135	5,614	285
270	5,826	0,054	5,772	216	0,140	5,632	287
273,16	5,831	0,055	5,776	216	0,142	5,634	290

Tab. 6. Die Atomwärme des Niobs von 11 bis 273,16 °K. Die Elektronenwärme wurde unterhalb 20 °K zu $20,5 \cdot 10^{-4} T$, oberhalb zu $5,2 \cdot 10^{-4} T$ angesetzt. Zwischen 20 und 60 °K ist der θ -Wert gegen die Größe der Elektronenwärme sehr unempfindlich (vgl. Abb. 6).

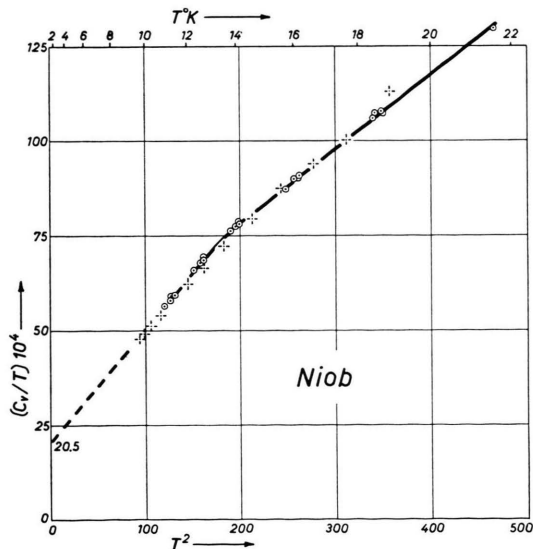


Abb. 5. $C_v/T - T^2$ -Diagramm zwischen 11 und 273 °K zur Festlegung des Koeffizienten $\gamma = 20,5 \cdot 10^{-4} \text{ cal/Grad}^2 \text{ g-Atom}$ der Elektronenwärme von Niob. Außer den Kreisen (diese Arbeit) sind als Kreuze die Meßwerte von CHEN CHOU, WHITE u. JOHNSTON eingetragen.

Im $C_v/T - T^2$ -Diagramm von Abb. 5 zeigt Niob eine merkwürdige Besonderheit. Die Gerade, welche bei allgemeiner Gültigkeit der Beziehung (1) resultieren sollte, erfährt einen Knick und läuft oberhalb von 14 °K mit schwächerer Neigung weiter. Zum selben Ergebnis kommen auch BROWN, ZEMANSKY und BOORSE⁶. Die Werte dieser Beobachter konnten aber nicht in Abb. 5 eingetragen werden, da nur eine graphische Darstellung vorliegt. Unterhalb 13 °K gilt für das Niob nach unseren Messungen die Beziehung

$$C_v = C_g + C_e = 464,5 (T/250)^3 + 20,5 \cdot 10^{-4} T.$$

Physikalisch bedeutet der Knick, daß oberhalb von 14 °K die C_v -Werte tiefer als erwartet liegen, d. h. daß die charakteristischen Temperaturen mit steigender Temperatur zunehmen. Diese Feststellung ist kaum bei einem anderen Element gemacht worden. Sie widerspricht der These von BLACKMAN, daß oberhalb des T^3 -Gebietes die θ -Werte zunächst stets ab-

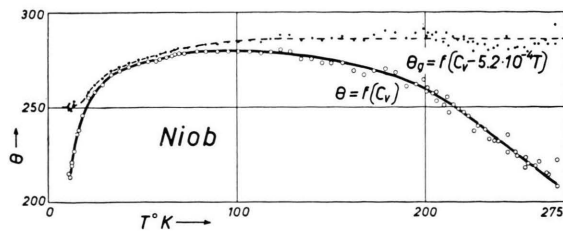


Abb. 6. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf der charakteristischen Temperatur $\Theta = f(C_v)$ für das Niob wieder. Die gestrichelte Kurve zeigt, daß die zur Gitterwärme gehörende charakteristische Temperatur $\Theta = f(C_v - C_e)$ oberhalb von 100 °K mit $C_e = 5,2 \cdot 10^{-4} T$ keine merkliche Temperaturabhängigkeit mehr besitzt.

fallen sollen. Das anomale Verhalten des Niobs geht aus Abb. 6 hervor, die den Verlauf der Θ -Werte bis Zimmertemperatur zeigt. Oberhalb der Temperatur

der flüssigen Luft erhält man einen einigermaßen konstanten Θ -Wert, wenn eine Elektronenwärme von $5,2 \cdot 10^{-4} T$ abgezogen wird. Der Koeffizient γ ist hier aber rund 4-mal kleiner als unterhalb 14 °K, wo ein Wert von $20,5 \cdot 10^{-4} T$ mit den amerikanischen und unseren Ergebnissen recht gut verträglich ist.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung einer Präzisionsmeßbrücke und dem Schweizerischen Nationalfonds für finanzielle Mittel zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung. Herrn Dr. M. AUWÄRTER von der Balzers A.G., Liechtenstein, sind wir für die Herstellung des vakuumgeschmolzenen Vanadinstabes zu vielem Dank verpflichtet.

NOTIZEN

Zur täglichen Periode der Kosmischen Strahlung¹

Von W. MESSERSCHMIDT *

Institut für experimentelle Physik der Universität und Arbeitsstelle f. Kosmische Strahlung der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Halle (Saale)

(Z. Naturforschg. 15 a, 734—736 [1960]; eingegangen am 18. Juli 1960)

In einer kürzlich veröffentlichten Arbeit² hatte der Verfasser ausführlich über Fragen der täglichen Periode der Kosmischen Strahlung an Hand eigener Messungen berichtet. Inzwischen sind die Neutronenregistrierungen im Rahmen des Internationalen Geophysikalischen Jahres für die Zeit vom 1. Juli 1957 bis 30. Juni 1958 erschienen³, so daß sich nun Aussagen über das Verhalten der täglichen Periode der Kosmischen Strahlung auf der ganzen Erde während eines Jahres machen lassen.

Zur Untersuchung der Breitenabhängigkeit wurden die Stationen nach magnetischer Breite in Gruppen zusammengefaßt und nach Ortszeit (LT) gemittelt. Die einzelnen Gruppen sind:

1. Polnähe $\varphi > 70^\circ$, 5 Stationen (Thule, Resolute-Bay, Murchison-Bay, Churchill und Mawson).
2. Mittlere nördliche Breiten $70^\circ > \varphi > 25^\circ$
 - a) Nordamerika, 8 Stationen (Sulphur Mt., Mt. Washington, Climax, Deep River, Ottawa, Chikago, Lincoln und Berkeley),
 - b) Europa und Asien, 10 Stationen (Uppsala, Leeds, London, Herstmonceux, Göttingen, Weißenau, Zugspitze, Rom, Alma Ata und Yakutsk).
3. Äquatorgebiet $+25^\circ > \varphi > -25^\circ$, 7 Stationen (Mt. Norikura, Huancayo, Buenos Aires, Makapuu Point, Lae, Kodaikkanal und Ahmedabad).

¹ Teil eines Vortrages vom Symposium „Geomagnetismus und Aeronomie“ der DAdW zu Berlin, gehalten am 13. 6. 1960 in Berlin.

4. Mittlere südliche Breiten $\varphi \sim 50^\circ$, 2 Stationen (Mt. Wellington, Ushuaia).

Abb. 1 zeigt das Jahresmittel der täglichen Periode. In den nördlichen und südlichen mittleren Breiten sind die täglichen Amplituden etwa gleich groß. In den großen Breiten ist die Schwankung wesentlich kleiner und nahezu sinusförmig. Im Äquatorgebiet liegt der Anstieg der Strahlung nur zwischen 9 und 18 Uhr mit dem Maximum gegen 13 Uhr, während zu den übrigen Zeiten die Werte praktisch konstant sind. Bezeichnet man den Unterschied zwischen kleinstem und größtem Strahlungswert als Amplitude der täglichen Periode, so ist sie also am Äquator und in den mittleren Breiten etwa gleich groß und nimmt nach den Polen zu ab. Hierbei scheint mehr die geographische als die geomagnetische Breite ausschlaggebend zu sein, weil die fast am magnetischen Pol liegende Station Thule ($\varphi_{\text{magn}} = 88^\circ$, $\varphi_{\text{geogr.}} = 76,5^\circ$) im Jahresmittel noch eine tägliche Periode mit einer Amplitude von etwa 30/100 besitzt.

Zur Ermittlung der jahreszeitlichen Abhängigkeit wurden die monatlichen Kurven der einzelnen Gruppen gezeichnet, aus denen dann die Amplituden entnommen wurden. Aus Abb. 2 geht hervor, daß überall das Maximum im August bzw. September 1957 eintritt. Es folgt eine schnelle Abnahme im Oktober. Die Werte bleiben dann nahezu konstant, um im Frühjahr 1958 wieder anzusteigen. Bei dem Verlauf ist besonders bemerkenswert, daß zwischen der nördlichen und südlichen Halbkugel keine jahreszeitlichen Unterschiede bestehen, d. h. daß die Neigung der Erdoberfläche gegenüber der Ekliptik keinen Einfluß hat. Das Maximum im Herbst 1957 geht weitgehend mit der Eruptionstätigkeit der Sonne parallel, während bei der Zunahme im Frühjahr 1958 die

* Halle (Saale), Friedemann-Bach-Platz 6.

² W. MESSERSCHMIDT, Z. Naturforschg. 15 a, 470 [1960].

³ Cosmic-Ray Intensity during the International Geophysical Year, No. 1 und 2, Sc. Council Japan, Tokyo 1959.