

Die Atomwärme von Palladium und Platin im Bereich hoher Temperaturen

OTMAR VOLLMER und RUDOLF KOHLHAAS

Abteilung für Metallphysik im II. Physikalischen Institut
der Universität Köln

(Z. Naturforsch. 24 a, 1669—1670 [1969]; eingegangen am 29. August 1969)

Im Rahmen einer Neubestimmung der kalorimetrischen Daten der kubisch-flächenzentrierten Platinmetalle bei hohen Temperaturen wurde die Atomwärme von Palladium und Platin zwischen Raumtemperatur und maximal 1900 °K gemessen. Für diese Untersuchungen stand ein quasi-adiabatisch arbeitendes, unter Schutzgas betriebenes, thermisch nahezu trägeheitsloses Hochtemperatur-Kalorimeter zur Verfügung, das eine kontinuierliche Messung der spezifischen Wärme von Metallen in dem oben genannten Temperaturbereich erlaubt. Der mittlere Gesamtfehler für die angegebenen Meßwerte beträgt auch bei höchsten Temperaturen weniger als $\pm 2\%$. Den Aufbau dieses Kalorimeters und das ihm zugrunde liegende Meßprinzip haben BRAUN, KOHLHAAS und VOLLMER¹ an anderer Stelle ausführlich beschrieben.

Die untersuchten Proben hatten folgenden Reinheitsgrad in Gewichtsprozent: Pd 99,96% (chemische Reinheit), Pt 99,9948% (spektrographische Reinheit). Die Pd-Probe wog 247,1 g = 2,322 g-Atom, die Pt-Probe 356,37 g = 1,827 g-Atom; die Gewichtsverluste nach dem Messen blieben unter 1%. Die Temperaturänderungsgeschwindigkeit der jeweiligen Probe während der Messungen, die in einem Helium- bzw. Argonüberdruck von ca. 50 Torr stattfanden, betrug etwa 3—5 grad/min.

Abb. 1 zeigt die eigenen Ergebnisse (Kurven II und VII). Beim Palladium sind vergleichsweise die Tief temperatur-Ergebnisse von MITACEK und ASTON² (Kurve I) sowie die als Bestwerte von HULTGREN und Mitarbeitern³ angegebenen Daten (Kurve III) eingezeichnet. Diese Werte von HULTGREN und Mitarbeitern³ basieren auf den einzigen bisher bekannten kalorimetrischen Untersuchungen von JAEGER und POPPEMA⁴, die mit Hilfe der Fallkalorimetrie über Wärmeinhaltmessungen die spezifische Wärme errechneten. Da so gewonnenen c_p -Werten im allgemeinen keine allzu große Genauigkeit zukommt, dürften die erheblichen Abweichungen sowohl in der Absolutgröße als auch im Temperaturverlauf der Atomwärme nicht überraschend sein.

In Abb. 1 sind weiterhin für das Platin die Ergebnisse von CLUSIUS, LOSA und FRANZOSINI⁵ (Kurve IV), von HULTGREN und Mitarbeitern⁶ (Kurve V) sowie

Sonderdruckanforderungen erbeten an Priv.-Doz. Dr. R. KOHLHAAS, Abteilung für Metallphysik, II. Physikalisches Institut der Universität zu Köln, D-5000 Köln-Sülz 1, Universitätstr. 14.

¹ M. BRAUN, R. KOHLHAAS u. O. VOLLMER, Z. Angew. Phys. 25, 365 [1968].

² P. MITACEK u. J. G. ASTON, J. Amer. Chem. Soc. 85, 137 [1963].

³ R. HULTGREN, R. L. ORR u. K. K. KELLEY, Supplement to Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys [1969].

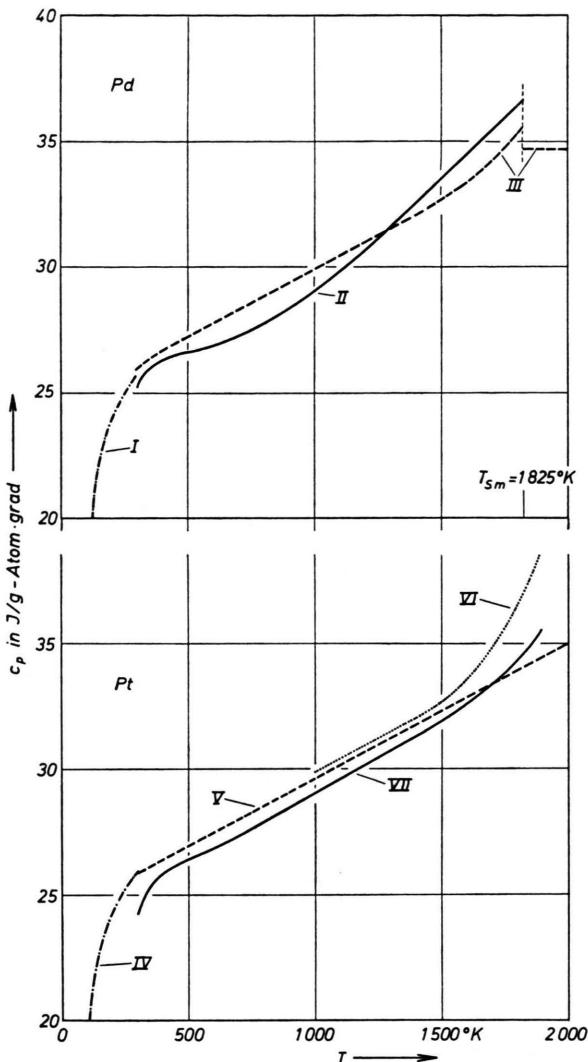


Abb. 1. Die Atomwärme c_p von Palladium und Platin als Funktion der Temperatur T . Die römischen Ziffern bedeuten: I Ergebnisse von MITACEK und ASTON²; III von HULTGREN und Mitarbeitern³ ausgewählte Bestwerte IV Ergebnisse von CLUSIUS, LOSA und FRANZOSINI⁵; V von HULTGREN und Mitarbeitern⁶ ausgewählte Bestwerte; VI Ergebnisse von KRAFTMAKHER und LANINA⁷; II und VII eigene Ergebnisse.

von KRAFTMAKHER und LANINA⁷ (Kurve VI) dargestellt. Hier ist die Übereinstimmung im Rahmen der je-

⁴ F. M. JAEGER u. T. J. POPPEMA, Rec. Trav. Chim. 55, 492 [1936].

⁵ K. CLUSIUS, C. G. LOSA u. P. FRANZOSINI, Z. Naturforsch. 12a, 34 [1957].

⁶ R. HULTGREN, R. L. ORR, PH. D. ANDERSON u. K. K. KELLEY, Selected Values of Thermodynamic Properties of Metals and Alloys, John Wiley & Sons, Inc., New York-London 1963.

⁷ YA. A. KRAFTMAKHER u. E. B. LANINA, Soviet Phys.-Solid State 7, 92 [1965].



T in $^{\circ}\text{K}$	c_p in $\text{J/g}\cdot\text{Atom}\cdot\text{grad}$	
	Palladium	Platin
300	25,2	24,2
350	25,9	25,3
400	26,3	25,8
450	26,5	26,2
500	26,6	26,4
550	26,7	26,6
600	26,8	26,8
650	27,0	27,1
700	27,2	27,4
750	27,5	27,6
800	27,7	27,9
850	28,0	28,2
900	28,3	28,5
950	28,7	28,8
1000	29,0	29,1
1050	29,4	29,3
1100	29,8	29,6
1150	30,2	29,9
1200	30,7	30,2
1250	31,1	30,5
1300	31,6	30,8
1350	32,1	31,0
1400	32,6	31,3
1450	33,0	31,6
1500	33,5	31,9
1550	34,0	32,2
1600	34,5	32,5
1650	34,9	32,9
1700	35,4	33,3
1750	35,9	33,8
1800	36,4	34,3
1825 (T_{sm})	36,6	—
1850	—	34,9
1900	—	35,6

Tab. 1.
Die Atomwärme c_p
von Palladium
und Platin
(Mittelwerte).

weiligen Meßgenauigkeit zufriedenstellend, wenn auch die von HULTGREN und Mitarbeitern⁶ wiederum nur aus Wärmeinhaltmessungen ermittelten Bestwerte den Temperaturverlauf bei tiefen und hohen Temperaturen unserer Ansicht nach nur annähernd richtig wiedergeben. Der sehr starke Anstieg der Atomwärme oberhalb 1500°K dürfte — wie KRAFTMAKER und LAININA⁷ in ihrer Arbeit darlegen — auf die Bildung von Fehlstellen zurückzuführen sein.

Messungen der Schmelzwärme beider Metalle sowie eine theoretische Interpretation der gewonnenen Meßdaten sind in Vorbereitung. Über diese Ergebnisse wird in einer zusammenfassenden Arbeit⁸ berichtet werden.

Die eigenen interpolierten Werte der Atomwärme von Palladium und Platin sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Herrn Prof. Dr. E. FITZER, TU Karlsruhe, danken wir recht herzlich für die Förderung dieser Arbeit. In dankenswerter Weise stellten uns die Herren Dr. habil. M. CLASING und Dr. G. ZWINGMANN, DEGUSSA-Hanau, das Probenmaterial zur Verfügung. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei an dieser Stelle für die Unterstützung dieser Arbeit durch Sach- und Personalmittel herzlich gedankt.

⁸ O. VOLLMER, Dissertation, Universität Köln, demnächst.

Zur Frage der Schwankungen des elektrischen Widerstandes am Schmelzpunkt von Quecksilber

JÖRN PETERSSON

Institut für angewandte Physik der Universität Münster
(Z. Naturforsch. **24a**, 1670—1671 [1969]; eingegangen am 28. Juli 1969)

Zeigt der elektrische Widerstand eines Körpers zeitliche Schwankungen um seinen Mittelwert, so tritt bei Belastung mit einem Gleichstrom zusätzlich zum thermischen Gleichgewichtsräuschen ein „Stromrauschen“ auf, dessen totales mittleres Spannungsquadrat durch das totale mittlere Quadrat der relativen Widerstands-schwankung und die am Meßobjekt liegende Gleichspannung gegeben ist¹. Phasenübergänge erster Ordnung sind durch Instabilitäten gegenüber Fluktuationen der extensiven Parameter gekennzeichnet². Es wurde daher das Stromrauschen von flüssigem und

festem Quecksilber am Schmelzpunkt ($-38,9^{\circ}\text{C}$) und bei Zimmertemperatur untersucht. Abgesehen von dem großen Widerstandssprung $z = \varrho_{\text{flüssig}}/\varrho_{\text{fest}}$ am Schmelzpunkt zeigt Quecksilber keine Abweichungen von dem sonstigen Verhalten guter Metalle, so daß man die hier erhaltenen Ergebnisse als repräsentativ ansehen kann.

Mißt man das thermische Rauschen und das Stromrauschen, so kann man, wenn Widerstand, Volumen und Temperatur des zylindrischen homogenen Meßobjektes sowie der Belastungsstrom bekannt sind, eine im allgemeinen frequenzabhängige Materialgröße $\gamma(f)$ für das Stromrauschen angeben^{1,3}. Dabei ist $\gamma(f)$ das an der Volumeneinheit im Frequenzbereich 1 Hz auftretende relative mittlere Schwankungsquadrat des Widerstandes; Dimension [$\text{cm}^3 \cdot \text{Hz}^{-1}$]. Bei inhomogenen Proben, wie sie z. B. dann vorliegen, wenn der Quecksilberfaden z. Tl. flüssig und z. Tl. fest ist, ist das an

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Dr. J. PETERSSON, Institut für Experimentalphysik II der Universität des Saarlandes, D-6600 Saarbrücken.

¹ H. BITTEL, Ergebni. exakt. Naturwiss. **31**, 84 [1959].

² A. MÜNSTER, Hdb. d. Phys. Bd. **13**, Springer Verlag, Berlin 1962.

³ H. BITTEL u. K. SCHEIDHAUER, Z. angew. Phys. **8**, 417 [1956].