

T in °K	c_p in J/g·Atom·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 Wärmeinhaltsmessungen 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 KRAFTMAKHER und LANA⁷ 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. **24 a**, 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 Gleichgewichtsrauschen ein „Stromrauschen“ auf, dessen totales mittleres Spannungsquadrat durch das totale mittlere Quadrat der relativen Widerstandsschwankung 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 °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, Ergeb. 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].



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.

den Klemmen gemessene Rauschen der räumliche Mittelwert über die Beiträge der als inkohärent rauschend angenommenen Volumenelemente der Probe. In diesem Fall ist es möglich, daß sich ein u. U. sehr starkes Stromrauschen, das in einem Teilgebiet der Probe auftritt, an den Klemmen nicht bemerkbar macht. Die nach der soeben zitierten Vorschrift gemessene Materialgröße $\gamma(f)$ enthält dann diese Mitteilung. Ist die thermische Belastung des Meßobjektes durch den Gleichstrom vorgegeben, so kann man bei Meßobjekten mit einem schwachen Stromrauschen die Nachweisgrenze dadurch verbessern, daß man Meßobjekte mit möglichst kleinem Querschnitt verwendet.

Bei unseren Experimenten befand sich analysesreines Quecksilber in dünnen U-förmig gebogenen Kapillaren von etwa 30 cm Länge und lichten Weiten zwischen 18 und 60 μm , entsprechend einem Widerstand zwischen 1100 und 100 Ω bei 0 °C. Die Enden der Kapillaren waren erweitert und mit Platinalektroden versehen (Messung des Rauschens und Zuführung des Gleichstromes durch dieselben Elektroden). Kühlt man das Quecksilber in der Kapillare ab, so bildet sich bei 5–10 °C Unterkühlung unter den Schmelzpunkt nach einiger Zeit ein Keim, der zu einem Auskristallisiert der Schmelze innerhalb von einer Sekunde führt. Trotz der Volumenabnahme von 3,7% reißt in der weitaus überwiegenden Mehrzahl der Fälle der Faden nicht. Es muß vielmehr angenommen werden, daß die zur Auffüllung des Volumensprunges benötigte Menge Quecksilber während des Auskristallisierens durch die Kapillare zu der sich fortbewegenden Schmelzzone transportiert wird. Die Beobachtungen lassen sich am einfachsten deuten, wenn man annimmt, daß sich bei dem Kristallisationsprozeß ein Einkristall bildet.

Die Widerstandswerte für flüssiges Quecksilber waren mit einer Genauigkeit von 0,01% reproduzierbar unabhängig von der Vorgeschichte, wie z. B. Auskristallisieren und erneutes Aufschmelzen des Fadens. Der an den verschiedenen Präparaten zwischen –40 °C und –30 °C gemessene Temperaturkoeffizient des Widerstandes, bezogen auf den Widerstandswert bei –40 °C, stimmt bis auf 0,1% mit dem Wert $8,40 \cdot 10^{-4} \text{ Grad}^{-1}$ überein, den man aus Extrapolation auf –40 °C der sehr genauen Messungen von JAEGER und v. STEINWEHR⁴ erhält. Wegen der starken Anisotropie des elektrischen Widerstandes des festen Quecksilbers mißt man nach jedem Erstarren i. a. einen anderen Widerstandswert, je nach Richtung der kristallographischen Achse des Einkristalls bezüglich der Achse der Kapil-

lare. Die Temperaturabhängigkeit ist jedoch auch hier linear, und der Temperaturkoeffizient des Widerstandes, bezogen auf den Wert bei –40 °C, liegt für alle Meßobjekte unabhängig von der Richtung des Einkristalls bei $5,63 \cdot 10^{-3} \text{ Grad}^{-1}$. Er stimmt somit mit den von SCKELL⁵ gemessenen Werten überein. Jeder Erstarrung entspricht ein anderer Widerstandssprung z am Schmelzpunkt. Die bei einer Vielzahl von Erstarrungen gemessenen Widerstandssprünge lagen bei allen Meßobjekten zwischen den Werten 4,94 und 3,74, wie sie von SCKELL⁵ für die kristallographische Achse und die Richtungen senkrecht dazu gemessen wurden. Wesentlich kleinere Werte von z , wie sie auch in der neueren Literatur gelegentlich angegeben werden, dürften auf den Volumensprung am Schmelzpunkt zurückzuführen sein. Aus den gemessenen Widerstandssprüngen läßt sich die Richtungsverteilung der Einkristalle bestimmen. Sie ergibt sich im wesentlichen als kugelsymmetrisch.

Bei Messung des Stromrauschen kommt es infolge des Gleichstromes zu einer Erwärmung und damit zu einer Erhöhung des thermischen Rauschens, die durch eine Erhöhung des Produktes Widerstand \times Temperatur gegeben ist. Dieses vorgetäuschte Stromrauschen muß von der beobachteten Zunahme abgezogen werden, um das wahre Stromrauschen zu erhalten. Bei homogenen Meßobjekten ist dies ohne Schwierigkeiten möglich^{1, 3}. Wird jedoch durch den Belastungsstrom ein Teil des festen Quecksilbers geschmolzen oder kommt es zu einer Verschiebung einer bereits bestehenden Schmelzzone, so ergibt sich eine erhebliche Zunahme des thermischen Rauschens durch die Zunahme des Widerstandes (bei vollständigem Aufschmelzen des Fadens bis zu 500%). In diesen Fällen wurde die Zunahme des thermischen Rauschens nur in einer Näherung bestimmt, die aber für die Genauigkeit der Rauschmessungen vollkommen ausreicht. Es ergibt sich, daß zwischen 0,1 und 10 kHz ein besonderes zusätzliches Stromrauschen auch in Gegenwart einer Phasengrenze nicht auftritt. Die Materialgröße $\gamma(f)$ liegt also in dem gesamten Frequenzbereich unterhalb einer durch die Meßgenauigkeit der Apparatur gegebenen Grenze von etwa $10^{-26} \text{ cm}^3 \text{ Hz}^{-1}$. Sie liegt nicht wesentlich über der für andere Metalle in festem Zustand angegebenen Grenze³.

Herrn Prof. Dr. Dres. h. c. H. BITTEL möchte ich für die Anregung zu dieser Untersuchung und die Unterstützung mit Institutsmitteln danken.

⁴ W. JAEGER u. H. v. STEINWEHR, Ann. Phys. **45**, 1089 [1914].

⁵ O. SCKELL, Ann. Phys. **6**, 932 [1930].