Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 9 (1936)

Heft: II

Artikel: Über die Anomalie der spezifischen Wärme bei Lithium : eine röntgenographische Untersuchung

Autor: Pankow. Georg

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110621

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 09.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Über die Anomalie der spezifischen Wärme bei Lithium. Eine röntgenographische Untersuchung

von **Georg Pankow.**

(11. I. 36.)

Zusammenfassung. Der Abfall der spezifischen Wärme vom Dulong-Petit'schen Wert gegen Null weist bei Lithium, wie auch bei Natrium, Kalium, Diamant, Silicium und grauem Zinn insofern eine Anomalie auf, als er sich nicht durch die theoretische Debyefunktion wiedergeben lässt. Dies ist auffallend, weil alle diese Elemente kubische Kristallstruktur aufweisen und weil erfahrungsgemäss der Temperaturverlauf der spezifischen Wärme durch die Debyefunktion gut dargestellt wird, wenn es sich um einatomige, kubisch kristallisierende Stoffe handelt.

Die Erklärung für diese Erscheinung sieht SIMON in der thermischen Erregung eines Quantensprunges im Sinne einer Theorie von SCHOTTKY: es wird angenommen, dass bei den erwähnten Substanzen die zugeführte Wärme nur zum Teil der Steigerung der Atomschwingungen dient, der Rest dagegen zu irgendeiner unbekannten inneratomaren Umlagerung verbraucht wird. Als Beweis für die Richtigkeit dieser Hypothese wird betrachtet, dass die experimentelle C_v-Kurve sich als Summe einer für den Oszillationsanteil massgebenden Debyefunktion und einer den Quantensprung betreffenden Schottky'schen Umlagerungsfunktion recht gut darstellen lässt. Bei Lithium scheint diese Hypothese am besten fundiert. Die Analyse der spezifische Wärme-Kurve führt dazu, eine Debyefuntion mit der charakteristischen Temperatur $\Theta = 505^0$ und eine Schottkyfunktion mit der charakteristischen Temperatur der Umlagerung $\Theta_u = 200^0$ anzunehmen. Zudem weist der Koeffizient der thermischen Ausdehnung, der nach der Grüneisen'schen Formel dem Oszillationsanteil der spezifischen Wärme proportional ist, einen Temperaturverlauf auf, der einer Debyefunktion $\Theta = 510^0$ entspricht.

Es ist nun von grossem Interesse, mit einer anderen von der Bestimmung der spezifischen Wärme unabhängigen Methode unmittelbar festzustellen, ob die Annahme zutrifft, dass der Energieanteil der Atomschwingungen kleiner ist als der zugeführten Wärme entspricht. Eine solche direkte Bestimmung der Atomgitterschwingungen ist möglich durch Messung der Temperaturabhängigkeit der Intensität der Röntgeninterferenzen. Aus der Schwächung, welche die Interferenzintensität mit zunehmender Temperatur erfährt, lässt sich die Amplitude der Atomschwingungen ermitteln. Es ist auf jeden Fall interessant zu untersuchen, welcher Wert für die charakteristische Temperatur sich mit Hilfe der Röntgenanalyse ergibt.

Es wurden Intensitätsmessungen an Röntgenlinien des Debye-Scherrer-Diagramms von Lithium zwischen Zimmertemperatur und der Temperatur der flüssigen Luft vorgenommen; dabei wurde gefilterte Kupferstrahlung verwendet.

Für die charakteristische Temperatur, welche die mit Röntgenstrahlen ermittelten Gitterschwingungen kennzeichnet, ergibt sich der Wert $\Theta = 352 \pm 12^0$. Dieser Wert ist niedriger als die von SIMON zur Erklärung der anomalen C_v-Kurve

unter Annahme eines Quantensprunges benutzte charakteristische Temperatur $\Theta = 510^0$, steht aber in guter Übereinstimmung mit der von GRÜNEISEN aus der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes ermittelten charakteristischen Temperatur $\Theta = 363^0$. Aus der von RUHEMANN bei sehr tiefen Temperaturen (25^0 K) beobachteten spezifische Wärme-Kurve ergibt sich $\Theta = 350^0$. Neuere Messungen von SIMON und SWAIN haben allerdings gezeigt, dass bei noch tieferen Temperaturen der Wert der charakteristischen Temperatur weiter abfällt, bis zu $\Theta = 328^0$ bei 15^0 K.

Die Gültigkeit der Debye-Waller'schen Theorie der Temperaturabhängigkeit der Intensität der Röntgeninterferenzen für den Fall des kubisch raumzentrierten Gitters des Lithiums vorausgesetzt, zeigen die Messungen mit Röntgenstrahlen, dass sehr nahe die gesamte dem Lithium zugeführte Wärmeenergie sich in den Atomschwingungen wieder vorfindet. Jedenfalls ist der Oszillationsanteil nicht durch eine Debyefunktion mit der charakteristischen Temperatur $\Theta = 505^0$ gegeben. Dann ist aber auch der für die Umlagerung massgebende Anteil nicht mehr durch eine Schottky'sche Umlagerungsfunktion darstellbar, womit der Hypothese eines Quantensprunges im festen Lithium die stärkste Stütze genommen wäre. Allerdings ist die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, dass die Abweichung der experimentellen spezifische Wärme-Kurve vom theoretischen Verlauf einer Debyefunktion in der Unzulänglichkeit der Theorie bei mittleren und höheren Temperaturen zu suchen ist. Diese Auffassung wird durch neuere Arbeiten von BLACKMAN über die Unterschiede zwischen dem Schwingungsspektrum des Atomgitters und dem des Kontinuums der Debye'schen Theorie gestützt.

Anomalien der spezifischen Wärme.

Neben den ohne weiteres beobachtbaren Aggregatzustandsänderungen der Substanzen am Schmelzpunkt und Siedepunkt machen sich bei den festen Körpern auch kristallographische Umwandlungen als Unstetigkeiten im Temperaturverlauf der spezifischen Wärme bemerkbar. Daneben beobachtet man weitere Unregelmässigkeiten im Verlauf der spezifischen Wärme, die nicht mit einer Änderung der Kristallstruktur verbunden sind und für die man die Erklärung in anderweitigen Veränderungen des atomaren Aufbaues suchen muss.

Die mit dem Verschwinden des spontanen Magnetismus zusammenhängende Anomalie der spezifischen Wärme am Curiepunkt der ferromagnetischen Substanzen[1]) und im elektrisch analogen Fall am Curiepunkt des Seignettesalzes[2]) (bei -30^0 C und $+24{,}5^0$ C) hat ihre Ursache darin, dass die Wärmebewegung der Atome so gross wird, dass die sonst in kleinen Bereichen durch das innere Feld gerichteten Dipole nicht mehr orientiert werden.

Solche mit einer Wärmetönung verbundene Effekte, die in einer Änderung des Ordnungszustandes bestehen, liegen auch bei der spezifischen Wärme der Gläser[21]) (Typus des amorphen Glycerins) vor sowie bei Kautschuk[3]).

Auch die order-disorder-Umwandlungen von Legierungen kommen in der spezifischen Wärme zum Ausdruck[4]).

Für den bei Eintritt der Supraleitfähigkeit beobachteten Sprung in der spezifischen Wärme des Zinn[5]) (bei 3,70° K) steht eine Erklärung noch aus.

Zwei andere Arten von Anomalien, welche dadurch ausgezeichnet sind, dass sie sich über einen grossen Temperaturbereich erstrecken, haben in den letzten Jahren den Gegenstand zahlreicher Untersuchungen gebildet.

Die eine wurde von Ewald[6]) bei den Ammoniumsalzen entdeckt*); ihr eigenartiger Verlauf ist auf Grund der Messungen von Simon[7]) am Ammoniumchlorid zuerst genau festgestellt worden. Während die spezifische Wärme des Ammoniumchlorids bei tiefen Temperaturen dem T^3-Gesetz genau folgt und bis 80° K einen ähnlichen Verlauf aufweist wie die von NaCl, KCl und AgCl — wobei sie sich dem Verlauf der spezifischen Wärme des NaCl, dem das NH_4Cl auch bezüglich des Molekulargewichtes am nächsten steht, am meisten anschliesst — beginnt bei 140° K ein übernormaler Anstieg der spezifischen Wärme, der immer stärker wird und nach einem ausgeprägten Maximum bei 240° K plötzlich auf den Normalwert abfällt.

Diese Art Anomalie der spezifischen Wärme ist seither bei einer grossen Zahl anderer Substanzen beobachtet worden, sie tritt auch in Verbindung mit polymorpher Umwandlung auf, in einzelnen Fällen zeigen sich auch Alterungserscheinungen und Hystereseerscheinungen.

Offenbar sind die Ursachen für das Auftreten dieser Anomalie der spezifischen Wärme verschiedener Art. Die Anomalie des Ammoniumchlorids hat Simon als Einsetzen der Schwingungen des Ammoniumradikals gedeutet, die bis 80° K anscheinend vollkommen unerregt sind, so dass das NH_4-Radikal als Ganzes wie etwa das Na-Atom im Gitter des NaCl schwingt. Pauling[8]) will allgemein die Umwandlung vom Ammoniumchloridtyp als Übergang von oszillatorischer Bewegung zur Rotation erklären, eine Möglichkeit, die Simon[9]) schon früher für HCl in Erwägung gezogen hat und für deren Richtigkeit viele Anhaltspunkte vorliegen. Das Einsetzen der Rotation der Moleküle kann jedoch sicher nicht durchwegs als Ursache dieser Art Anomalie angesehen werden, da auch bei einatomigen Kristallen, wie bei Germanium

*) Eine von Goodwin und Kalmus (Phys. Rev. **28**, 1909, 1) beobachtete Anomalie im Temperaturverlauf der spezifischen Wärme des $NaNO_3$ wurde, obwohl die Messfehler übersteigend, nicht als solche erkannt.

und Hafnium, Anomalien vom Ammoniumchloridtypus beobachtet worden sind[10]). Wichtig ist in diesem Zusammenhang die Beobachtung von WEIGLE und Mitarbeitern[11]) [12]), dass bei NH_4Cl am Umwandlungspunkt ein Sprung in der Gitterkonstanten um etwa 1% auftritt und bei NH_4Br eine Änderung der Struktur. Ob durch die dabei auftretende Änderung der Gitterenergie die Anomalie in der spezifischen Wärme auch quantitativ vollständig oder nur teilweise erklärt wird, steht vorläufig noch offen.

EHRENFEST[13]) führte den Begriff der Phasenumwandlung 2. Art ein, um die Anomalie des flüssigen Heliums bei 2,19° K thermodynamisch zu erklären. Neuerdings haben aber JUSTI und v. LAUE[14]) Einwände gegen die Beobachtbarkeit solcher Gleichgewichte 2. Art erhoben, doch glauben CLUSIUS und PERLICK[15]) sichergestellt zu haben, dass die Rotationsumwandlung des festen Methans bei 20,40° K die Eigenschaften einer solchen Phasenumwandlung 2. Art besitzt, eine Frage, die weiterhin von SMITS einerseits, CLUSIUS und PERLICK anderseits diskutiert wurde[16]).

Die andere Art Anomalie, die sich über einen grossen Temperaturbereich erstreckt, aber aus der experimentellen spezifische Wärme-Kurve nicht ohne weiteres erkennbar ist, hat nach SIMON[17]) ihre Ursache in der thermischen Erregung eines Quantensprunges im Sinne einer Theorie von SCHOTTKY[18]). Diese Theorie geht von der Annahme aus, dass in der Nähe des absoluten Nullpunktes zwei Quantenzustände von geringer Energiedifferenz U existieren. Am absoluten Nullpunkt befinden sich sämtliche Atome im Quantenzustand kleinerer Energie; bei hoher Temperatur stellt sich eine Verteilung auf beide Quantenzustände im Verhältnis der Quantengewichte ein. Dann muss im mittleren Temperaturgebiet ein anomaler Anstieg der spezifischen Wärme auftreten, davon herrührend, dass ausser der in Atomschwingungen umgesetzten Energie noch ein weiterer Wärmebeitrag dem Gitter zugeführt werden muss, um jeweilen einen Teil der Atome auf den höheren Quantenzustand zu bringen. Für diese zusätzliche spezifische Wärme lässt sich unter der Voraussetzung, dass der Übergang vom einen in den andern Zustand unabhängig von den umgebenden Molekülen vor sich geht, folgende Umlagerungsfunktion (U.-F.) angeben.

$$\Delta C_v = R \frac{\left(\frac{\Theta_u}{T}\right)^2 \cdot e^{\frac{\Theta_u}{T}}}{\left(e^{\frac{\Theta_u}{T}} + 1\right)^2}$$

(Verhältnis der Quantengewichte gleich 1 gesetzt)

$\Theta_u = \frac{U}{R}$ heisst die charakteristische Temperatur der Umlagerungsfunktion, deren Maximum bei $T = 0{,}42\ \Theta_u$ liegt. Tritt das Maximum dieser Anomalie bei tiefer Temperatur auf, d. h. erstreckt sich die Anomalie über einen kleineren Temperaturbereich, so wird das Auftreten eines Quantensprunges am ehesten erkannt werden, aber auch nur dann, wenn der dem Oszillationsanteil entsprechende Verlauf der spezifischen Wärme bekannt ist.

Erfahrungsgemäss lässt sich die spezifische Wärme der einatomigen kubisch kristallisierenden Stoffe gut durch eine Debyefunktion (D.-F.) wiedergeben. Indessen zeigen die Atomwärmen des grauen Zinn und des kristallisierten Silicium, die beide im kubischen System kristallisieren, erhebliche Abweichungen vom normalen Abfall der spezifischen Wärme; sie lassen sich nicht durch eine D.-F. darstellen. Wie Simon gezeigt hat, kann aber die spezifische Wärme als Summe aus einer bei tiefen Temperaturen angepassten D.-F. und einer Schottky'schen U.-F. wiedergegeben werden. Simon schliesst daraus auf die Existenz eines Quantensprunges, wie er oben angedeutet wurde. Die dem Atomgitter zugeführte Wärme wird nicht vollständig in Oszillationsenergie der Atome umgesetzt, sondern nur ein gewisser Teil (der dem Verlauf der D.-F. entspricht), während ein anderer Teil (in der spezifischen Wärme durch die U.-F. dargestellt) für irgendwelche unbekannte inneratomare Umwandlung verwendet wird.

Simon bezeichnet diese Art Anomalie, bei der die Darstellung mit Hilfe einer Schottkyfunktion gelingt, als Anomalie 1. Art. Entsprechend den Voraussetzungen der Schottky'schen Formel geht dabei der Übergang der Atome bzw. Moleküle von einem Quantenzustand in den andern völlig ohne Einfluss auf die umliegenden Atome vor sich und macht sich daher in der thermischen Ausdehnung nicht bemerkbar.

Auch die Anomalie vom Ammoniumchloridtypus lässt sich nach Simon durch das Auftreten eines Quantensprunges deuten, wenn man im Gegensatz zu vorhin die Annahme macht, dass die Grösse der Energiedifferenz zwischen den beiden Quantenzuständen eine Funktion der bereits im höheren Quantenzustand befindlichen Atome ist und zwar in dem Sinn, dass ein im höheren Quantenzustand befindliches Molekül den Nachbarmolekülen den Übergang ihrerseits erleichtert. Dies heisst aber, dass beim Quantenübergang eine Wechselwirkung zwischen den Molekülen besteht (Anomalie 2. Art nach Simon) und die Anomalie der spezifischen Wärme auch von einer Anomalie der thermischen Ausdehnung begleitet sein muss. Solche Anomalien in der Längen-

änderung haben SIMON und BERGMANN[19]) sowie SMITS und Mac GILLAVRY[20]) beobachtet. Die bei NH_4Cl und NH_4Br beobachteten Effekte haben inzwischen durch die röntgenographischen Untersuchungen von WEIGLE (s. o.) eine andere Erklärung gefunden.

Auch bei einigen andern kubisch kristallisierenden Elementen wie Eisen, Kobalt und Nickel hat SIMON[17]) die Möglichkeit des Auftretens eines Quantensprunges in Erwägung gezogen. Ferner kann nach SIMON die Anomalie der spezifischen Wärmen der in der folgenden Tabelle aufgeführten kubisch kristallisierenden Elemente durch eine Schottkyfunktion wiedergegeben und mit einiger Sicherheit durch eine Umlagerung 1. Art erklärt werden[21]):

Substanz	$\Theta_{D.-F.}$	Θ_u	T_{max}	U cal/Mol	U El.-Volt
$C_{Diamant}$.	2340	1070	450	2120	0,092
Si	790	246	103	490	0,021
Sn_{grau} . .	260	69	29	137	0,0060
Li	510	205	86	407	0,0175
Na	202	95	40	189	0,0082
K	126	59	25	117	0,0051

Die charakteristische Temperatur des Lithiums.

Die Angabe einer charakteristischen Temperatur hat, ausgehend von der Theorie der *spezifischen Wärme*, zunächst nur einen Sinn, wenn die C_v-Kurve einer D.-F. folgt. Dies ist bei Lithium nicht der Fall, wie dies aus den Messungen von RUHEMANN [19]) [21]), die später von SIMON und SWAIN[22]) bestätigt wurden, hervorgeht. Vielmehr ergeben sich bei verschiedenen Temperaturen T die folgenden Θ-Werte (Fig. 1):

T °K	Θ^0	T °K	Θ^0	T °K	Θ^0
15	328	70	384	160	418
20	340	80	388	180	426
25	350	90	393	200	433
30	356	100	397	220	435
35	362	110	401	240	431
40	367	120	405	260	429
45	370	130	408	280	429
50	374	140	412	300	430
60	379	150	415		

Die von SIMON für Lithium angegebene höhere charakteristische Temperatur $\Theta = 510^0$ ist aus der *thermischen Ausdehnung* gewonnen, die nach GRÜNEISEN bei isotropen Stoffen proportional der (von den Atomschwingungen herrührend gedachten) spezifischen Wärme ist. Aus der von SIMON und BERGMANN[19]) beobachteten Temperaturabhängigkeit des Ausdehnungskoeffizienten von Lithium (Fig. 2) folgt auf diese Weise eine D.-F. mit der charakteristischen Temperatur vom gegebenen Wert $\Theta = 510^0$. Da sich die Differenz dieser D.-F. gegenüber der experimentellen C_v-Kurve durch eine Schottky'sche U.-F. ($\Theta_u = 205^0$) darstellen

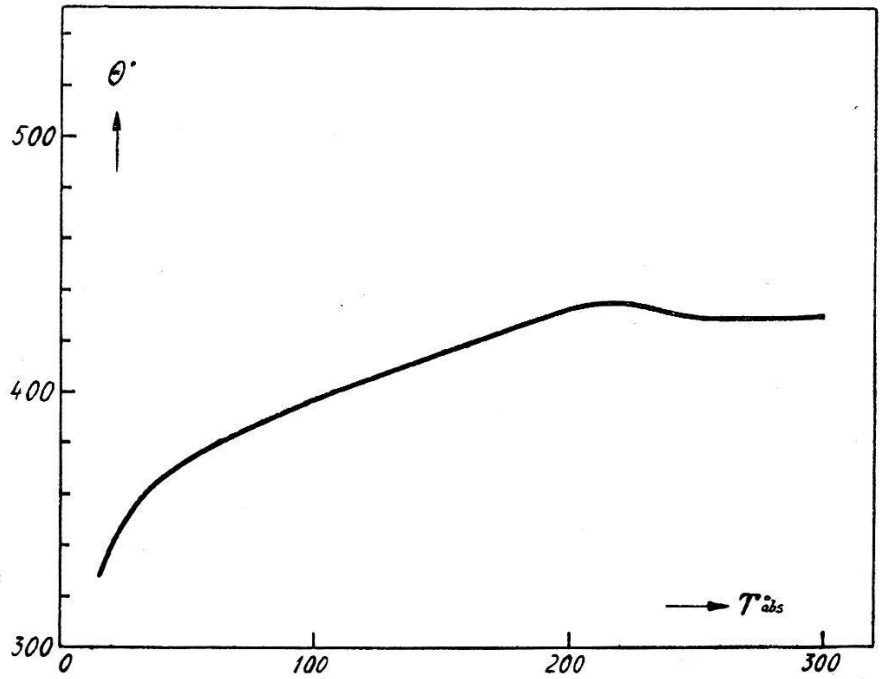

Fig. 1.

lässt (Fig. 3), kann der durch die D.-F. dargestellte Anteil wirklich als Oszillationsanteil der spezifischen Wärme gedeutet und das Auftreten eines Quantensprunges im festen Lithium als erwiesen betrachtet werden.

Das Spektrum der Wärmeschwingungen würde demnach, obwohl die beobachtete spezifische Wärme nicht einer D.-F. folgt, bei Lithium wie allgemein bei kubisch kristallisierenden Elementen dem Debye'schen Modell (Kontinuum) mit einer Grenzfrequenz $\nu_m = \frac{\Theta}{h/k} = 10{,}67 \cdot 10^{12}\ \mathrm{sec}^{-1}$ entsprechen.

Man kann jedoch der Grüneisen'schen Formel, welche Proportionalität von spezifischer Wärme und thermischer Ausdehnung verlangt, kein zu grosses Gewicht beimessen. Dies geht schon daraus hervor, dass es bei Kupfer, das keine Anomalie der spezifischen Wärme aufweist, nicht gelingt, die Ausdehnungskoeffi-

zienten mit einer charakteristischen Temperatur $\Theta = 325^0$, wie sie aus dem Verhalten der spezifischen Wärme folgt, darzustellen; vielmehr zeigen die mit $\Theta = 525^0$ berechneten Werte des Aus-

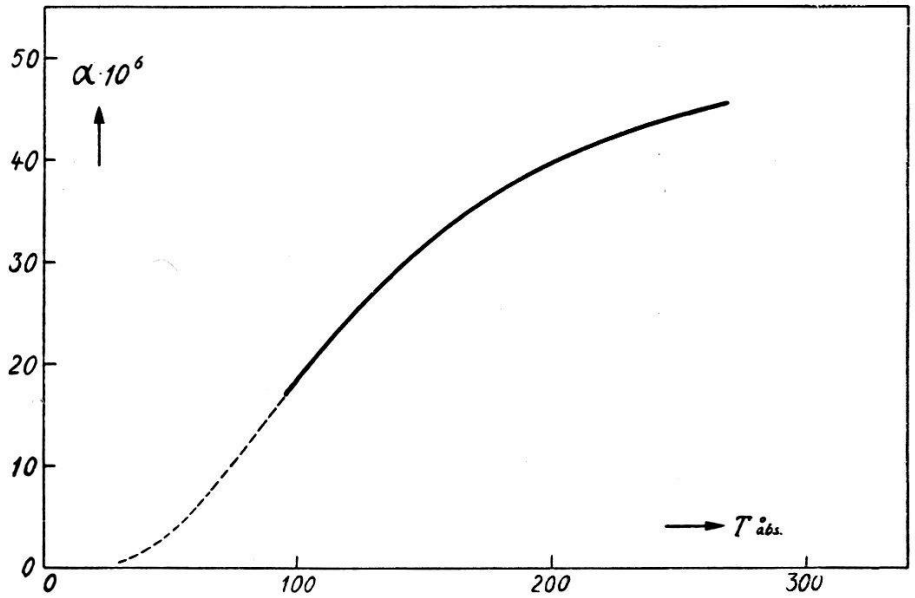

Fig. 2.
Koeffizient der thermischen Ausdehnung von Lithium experimentell.
Nach F. Simon und Rose Bergmann.

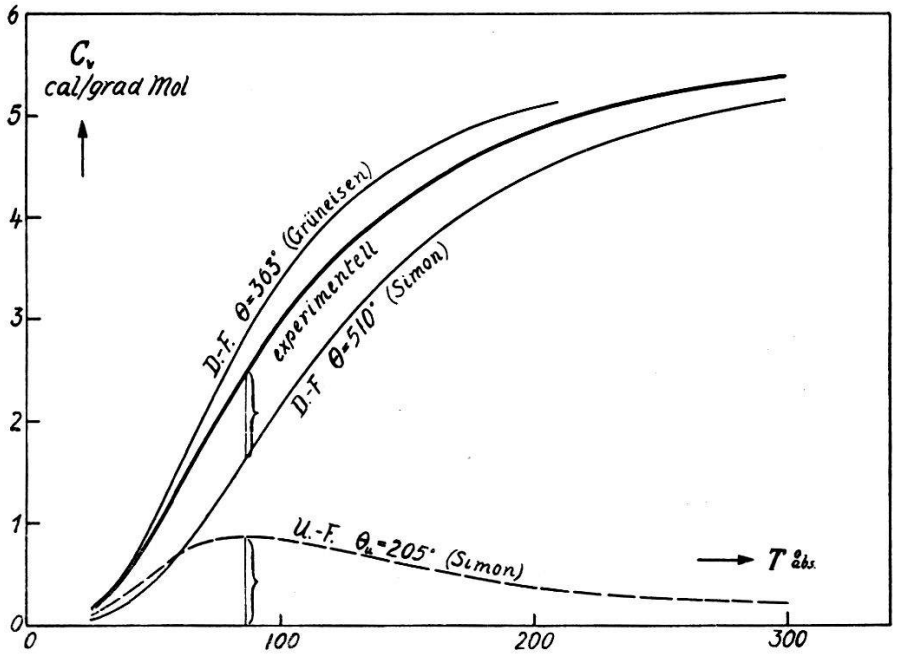

Fig. 3.
Spezifische Wärme von Lithium.

dehnungskoeffizienten noch die relativ beste Übereinstimmung mit den experimentellen Werten[19]).

Neuerdings hat Grüneisen aus der Temperaturabhängigkeit des *spezifischen Widerstandes* der Metalle für Lithium eine charak-

teristische Temperatur $\Theta = 363^0$ berechnet[23]), einer Grenzfrequenz $\nu_m = 7{,}6 \cdot 10^{12}$ sec^{-1} entsprechend. Als Temperaturfunktion (Fig. 4) wird dabei ein Integralausdruck verwendet, welcher die in der Blochschen Theorie gegebenen Gesetzmässigkeiten bei höchsten und tiefsten Temperaturen als Grenzfälle enthält:

$$\frac{\sigma}{\sigma_\infty} = \frac{20}{x^4} \int_0^x \frac{\xi^4 \, d\xi}{e^\xi - 1} - \frac{4\,x}{e^x - 1}.$$

Es bedeuten darin $x = \frac{\Theta}{T}$, $\sigma = \frac{\varrho}{T}$, wobei ϱ den spezifischen Widerstand und σ_∞ den Wert von σ für sehr hohe Temperaturen, wo ϱ

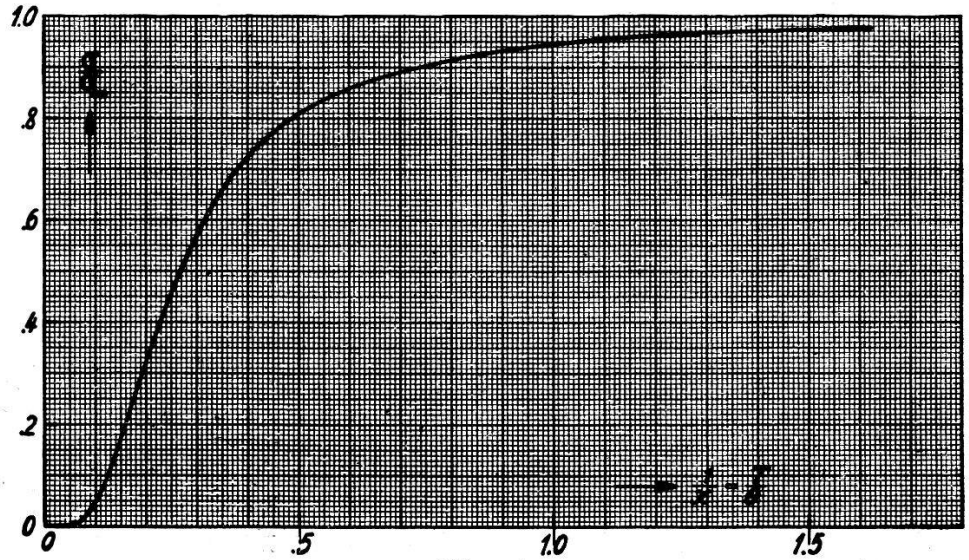

Fig. 4.
Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes reiner Metalle, nach Grüneisen.

proportional T ist, darstellt. Die charakteristische Temperatur Θ hat bei Bloch dieselbe Definition wie in der Debyeschen Theorie der spezifischen Wärme; doch handelt es sich hier um eine reine Interpolationsformel. Wie die folgende Tabelle zeigt, stimmen die damit für eine Reihe von Elementen berechneten Θ_r-Werte gut mit den aus der spezifischen Wärme folgenden charakteristischen Temperaturen Θ_c überein[23]):

Substanz	Li	Na	Cu	Ag	Au	Al	Pb	W	Rh
Θ_r	363	202	333	223	175	395	86	333	370
Θ_c		159 (202)	330 ÷315	210 ÷225	163 ÷186	390	82 ÷88	337 ÷305	

Auffallen muss bei Natrium die Übereinstimmung mit der von SIMON zur Erklärung der „anomalen" C_v-Kurve (unter Annahme eines Quantensprunges) verwendeten charakteristischen Temperatur $\Theta = 202^0$. Doch ist zu beachten, dass SIMON bei Natrium und Kalium die charakteristische Temperatur der D.-F. auch aus dem elektrischen Widerstand bestimmt hat[17]) und zwar auf Grund der allgemeinen Beziehung, dass der elektrische Widerstand dem Produkt aus Atomwärme und absoluter Temperatur proportional sei. Für Lithium ergäbe sich nach der eben beschriebenen Weise aus beobachteten Werten des elektrischen Widerstandes im Mittel $\Theta = 410^0$ [22]). Dieser Wert stimmt mit dem nach der Grüneisenschen Interpolationsformel berechneten $\Theta = 363^0$ nicht überein, liegt aber ebenso wie dieser viel tiefer als die von SIMON angegebene charakteristische Temperatur $\Theta = 505^0$ [22]) bzw. $\Theta = 510^0$ [19]). Bei tiefen Temperaturen folgen interessanterweise auch aus der spezifischen Wärme Werte für Θ von 360^0 und darunter. Bei der Auswertung der Messergebnisse werden daher am besten sowohl der Simonsche Wert $\Theta = 510^0$ wie der Grüneisensche Wert $\Theta = 363^0$ zum Vergleich herangezogen.

Frühere Bestimmungen einer charakteristischen Frequenz der Atomschwingungen des Lithiums seien nur der Vollständigkeit halber erwähnt. Ihnen liegen Formeln zugrunde, welche — zum Teil aus Dimensionsbetrachtungen gefunden — sich auf den Schwingungsvorgang eines unabhängigen, elastisch gebundenen Masseteilchens stützen. Bemerkenswert ist die Formel von LINDEMANN[24]), die eine Beziehung zur *Schmelztemperatur* herstellt mit der Annahme, dass Schmelzen eintritt, wenn die Amplituden der Atomschwingungen so gross werden, dass benachbarte Atome bzw. deren Wirkungssphären zusammenstossen:

$$\nu = k \sqrt{\frac{T_s}{A\, V^{2/3}}}$$

T_s Schmelztemperatur, A Atomgewicht, V Atomvolumen.

Die Konstante k der Formel bestimmt LINDEMANN aus der Atomwärme des Silbers zu $2{,}12 \cdot 10^{12}$ und berechnet damit für Lithium mit $A = 7{,}0$, $T_s = 459^0$ K und der Dichte 0,59 gcm^{-3} eine charakteristische Frequenz $\nu = 7{,}53 \cdot 10^{12}\ \mathrm{sec}^{-1}$, was der charakteristischen Temperatur $\Theta = 360^0$ entspricht. GRÜNEISEN gibt für die Konstante k einen grösseren Wert an und verweist zudem auf eine Temperaturabhängigkeit von ν[25]); ebenso kommt später BRAUNBEK[26]) in seiner Theorie des Schmelzvorganges auf einen analogen Ausdruck, in dem k nicht mehr eine Konstante ist.

Eine Zusammenstellung der nach der Schmelzpunktformel von LINDEMANN und anderen Autoren berechneten Werte findet sich in GMELINS Handbuch der anorganischen Chemie. Die berechneten Werte für Lithium schwanken zwischen $\nu = 7{,}53 \cdot 10^{12}$ und $\nu = 11{,}2 \cdot 10^{12}$ sec^{-1}, liefern also keinen Anhaltspunkt für einen Entscheid zwischen den Werten $\Theta = 510^0$ ($\nu = 10{,}7 \cdot 10^{12}$) und $\Theta = 363^0$ ($\nu = 7{,}6 \cdot 10^{12}$ sec^{-1}).

In der vorliegenden Arbeit wird die charakteristische Temperatur aus der *Temperaturabhängigkeit der Intensität der Röntgeninterferenzen* bestimmt. Da man aus den Röntgeninterferenzen unmittelbar auf die Atomgitterschwingungen schliessen kann, sollte diese Methode am ehesten geeignet sein, allein den Oszillationsanteil der Energie mit Sicherheit festzustellen.

Interferenz von Röntgenstrahlen und Wärmebewegung.

Werden Röntgenstrahlen am Atomverband eines Kristalls gestreut, so treten Interferenzen zwischen den von den einzelnen Atomen ausgehenden Wellenbewegungen auf. Die Phasenunterschiede der von den einzelnen Streuzentren ausgehenden Wellen sind, wenn man sich die Atome in den Punkten des Kristallgitters angeordnet denkt, genau bestimmt, und man kann bei bekanntem Gitter Lage und Intensität der auftretenden Interferenzmaxima berechnen.

Infolge der Wärmebewegung, die sich beim festen Körper in Schwingungen der Atome um die Gitterpunkte als Gleichgewichtslagen äussert, sitzen die Atome in einem herausgegriffenen Moment nicht regelmässig verteilt. Dies wird besonders deutlich, wenn man bedenkt, dass die Periode der Atomschwingungen gross ist (kleinste Schwingungsdauer bei Lithium $1{,}3 \cdot 10^{-13}$ sec) gegen die Periode einer Röntgenwelle (für die Cu-K-α—Strahlung $0{,}5 \cdot 10^{-18}$ sec). Die bei ruhenden Atomen sich ergebenden Phasenbeziehungen werden daher verwischt, was eine Schwächung der Intensität der Interferenzmaxima zur Folge hat. Je höher die Temperatur ist, desto grösser muss die Störung der regelmässigen Anordnung der Atome und damit die Schwächung der Interferenzintensität sein; dies umso ausgeprägter, je grösser der Beugungswinkel ist.

DEBYE hat als erster versucht, den Einfluss der Wärmebewegung auf die Interferenz der Röntgenstrahlen theoretisch zu erfassen[27]) [28]). In einer ersten Arbeit nimmt er an, dass die Atome durch quasielastische Kräfte an feste Gleichgewichtslagen gebunden sind, um welche sie unabhängig voneinander Schwingungen ausführen. Die Annahme unabhängig schwingender Atome

ist sicher nicht berechtigt; deshalb geht DEBYE in einer späteren Arbeit mehr in Anlehnung an die von ihm und von BORN und v. KARMAN entwickelte Theorie der spezifischen Wärme vor. Er zieht die elastischen Eigenschwingungen des (unendlich ausgedehnt gedachten) Kristallgitters in Betracht und gelangt schliesslich, wie später WALLER[29] [30] auf Grund quantenmechanischer Überlegungen, zu folgendem Resultat:

Die Lage der Röntgeninterferenzen wird durch die Wärmebewegung nicht stärker beeinflusst, als der Wärmeausdehnung des Kristallgitters entspricht. Auch die Schärfe (Halbwertsbreite) der Interferenzpunkte bleibt weitgehend unbeeinflusst[28] [31] [32]. Wesentlich dagegen ist die Veränderung der Intensität der sekundären Strahlung infolge der Wärmebewegung. Sie kann allgemein durch Einführung gewisser Wärmefaktoren e^{-M} beschrieben werden, und zwar ist die Intensität der Interferenzmaxima, falls es sich um Streuung an kleinen Kristallen und Mosaikkristallen handelt, proportional e^{-2M}. Daneben tritt (also auch bei monochromatischer Strahlung) eine diffuse Streustrahlung auf, welche dort am intensivsten ist, wo die Interferenzintensität am meisten geschwächt erscheint.

Unter der Annahme, dass die Atomschwingungen auch am absoluten Nullpunkt nicht zur Ruhe kommen, sondern noch mit einem halben Schwingungsquant (pro Freiheitsgrad) angeregt sind (wie es die neuere Quantentheorie und die Wellenmechanik verlangt), folgt nach DEBYE-WALLER für den Exponenten M bei kubischen Kristallen mit nur einer Atomart:

$$M = \frac{6\,h^2}{m k \Theta} \left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2 \left\{\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right\}$$

Fehlt eine Nullpunktsenergie, so würde der Summand $\frac{1}{4}$ in der Klammer fortfallen. In der Formel bedeuten:

h das Plancksche Wirkungsquantum

k die Boltzmannsche Konstante

m die Masse eines Atoms

ϑ der halbe Abbeugungswinkel

λ die Wellenlänge der Röntgenstrahlung

Θ $\frac{h\nu_m}{k}$ die charakteristische Temperatur, welche sich auf Grund der Atomgitterschwingungen ergibt

ν_m die maximale Grenzfrequenz des Schwingungsspektrums

$x = \frac{\Theta}{T}$

$\Phi(x) = \frac{1}{x}\int_0^x \frac{\xi\, d\xi}{e^{\xi}-1}$ eine Funktion, die von DEBYE in Tabellenform angegeben ist.

Wir betrachten zunächst die Interferenzmaxima. Ihre Intensitäten nehmen exponentiell mit zunehmender Temperatur ab und zwar umso stärker, je grösser der Beugungswinkel und die Frequenz des Röntgenlichts sind. Da Beugungswinkel ($\varphi = 2\,\vartheta$) und Wellenlänge nur in der Form $\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)$ auftreten und dieser Ausdruck nach der Braggschen Vorstellung über die Reflexion der Röntgenstrahlen die Lage der reflektierenden Netzebene kennzeichnet, ist der Einfluss der Wärmebewegung nur durch Temperatur und Lage der reflektierenden Netzebene bedingt.

Für Lithium, dessen Kristallgitter kubisch raumzentriert ist[33] [34] [35] [36], mit der Gitterkonstanten $d = 3{,}50$ Å (bei Zimmertemperatur), lautet die Braggsche Beziehung

$$\sin\frac{\varphi}{2} = \frac{\lambda}{2\,d}\sqrt{\sum_i h_i^2}, \quad \text{wobei } \sum_i h_i \text{ gerade ist.}$$

Unter Verwendung dieses Ausdrucks lässt sich der Ausdruck für M in einen von der Temperatur und einen von der Lage der Reflexion abhängigen Faktor aufteilen

$$M = \frac{3}{2}\,\frac{h^2}{m k \Theta d^2}\left\{\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right\}\cdot\sum_i h_i^2 = L_T\cdot\left(\sum_i h_i^2\right)_{\varphi,\lambda}.$$

Wegen der geringen Masse m des Lithiumatoms ist der Temperatureinfluss besonders gross. Dies ist mithin wieder ein Grund, dass gerade Lithium zuerst zur Prüfung der Simonschen Hypothese gewählt wurde; vorteilhaft ist aber auch, dass die Absorption im Lithium vernachlässigbar klein ist, sich somit jede Diskussion einer Temperaturabhängigkeit des Absorptionsfaktors im Ausdruck für die Interferenzintensität erübrigt.

Als Untersuchungsmethode wurde das Debye-Scherrer-Verfahren gewählt; in diesem Fall ist die Integralintensität einer Interferenzlinie gegeben durch

$$I = I_{pr}\ \text{const.}\ \frac{1+\cos^2\varphi}{2\sin\varphi\cdot\sin\cdot\frac{\varphi}{2}}\,W\cdot A(\varphi)\cdot f^2\cdot e^{-2M}$$

I_{pr}	Intensität der Primärstrahlung
$\frac{1}{2}(1+\cos^2\varphi)$	Polarisationsfaktor
$\frac{1}{\sin\varphi\cdot\sin\frac{\varphi}{2}}$	Lorentzfaktor, er ist prop. $\frac{1}{\Sigma h^2\cdot\cos\frac{\varphi}{2}}$
W	Flächenhäufigkeitsfaktor
$A(\varphi)$	Absorptionsfaktor
e^{-M}	Temperaturfaktor
f	Atomformfaktor

Im Atomformfaktor f kommen die auf die endliche Ausdehnung des Atoms zurückzuführenden, von der Verteilung der negativen Ladungen abhängigen Interferenzerscheinungen und die daraus folgende Richtungsabhängigkeit des Streuvermögens des Atoms zum Ausdruck. Da die Ladungsverteilung durch die Annäherung der Atome zufolge der Wärmebewegung keine Beeinflussung erfährt, kann f als temperaturunabhängig gelten.

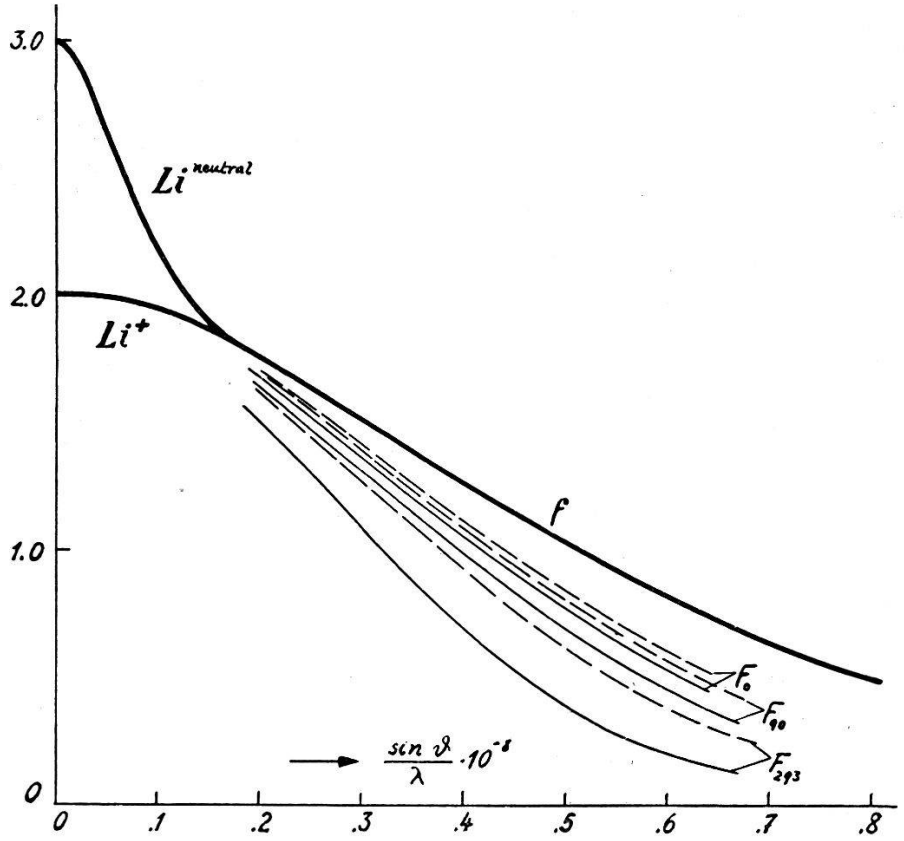

Fig. 5.
Atom(-amplituden)-faktor von Lithium.
f für das ruhend gedachte Atom.
$F_T = f \cdot e^{-M}$ bei Existenz einer Nullpunktsenergie für $T = 0$, 90, 293° K
- - - für $\Theta = 510°$ —— für $\Theta = 363°$.

Für das Streuvermögen des Lithiums wird die von James und Brindley[37]) [38]) gegebene f-Kurve verwendet, die nach der Methode von Hartree[39]) für die Bestimmung der radialen Ladungsverteilung (Methode des selfconsistent field) berechnet ist. Die Frage, ob man sich das Kristallgitter des Lithiums aus Atomen oder aus Ionen aufgebaut vorzustellen hat, braucht hier nicht diskutiert zu werden, da der entsprechende Unterschied im Verlauf der f-Kurve nur für solche Werte von $\left(\frac{\sin \vartheta}{\lambda}\right)$ merklich wird, die kleiner sind als der Lage der innersten Interferenzlinie entspricht (Tabelle 1 und Fig. 5).

Es ist üblich, den Wärmefaktor mit dem Atomformfaktor zu vereinigen. Bedeutet f die Streufunktion für das ruhend gedachte Atom, so ist ihr Wert, wenn wir die Wärmebewegung mit einbeziehen, bei der Temperatur T, $F_T = f \cdot e^{-M}$. Trifft die Annahme einer Nullpunktsenergie zu, so ist für $T=0$ $M \neq 0$ und daher $F_0 \neq f$.

Der Einfluss der Temperaturbewegung auf das Streuvermögen des Lithiumatoms ist in Fig. 5 dargestellt, berechnet für die beiden Werte $\Theta = 363^0$ und $\Theta = 510^0$ für $T = 0$, 90 und 293^0 K unter Annahme der Existenz einer Nullpunktsenergie.

In Tabelle 1 sind die relativen Intensitäten der Interferenzlinien angegeben, wie sie sich ohne Berücksichtigung des Temperatureinflusses berechnen.

Tabelle 1.

$h_1 h_2 h_3$	Σh^2	$\varphi = 2\vartheta$	$\frac{1+\cos^2\varphi}{\Sigma h^2 . \cos\vartheta}$	W	$I^*_{\mathrm{rel}_0}$	$\frac{\sin\vartheta}{\lambda} \cdot 10^{-8}$	f	I_{rel}
110	2	$36^0\ 20'$	0,868	12	10,4	0,202	1,76	32,2
200	4	$52^0\ 20'$	0,382	6	2,29	0,286	1,55	5,5
211	6	65^0	0,233	24	5,6	0,350	1.40	10,95
220	8	77^0	0,168	12	2,02	0,404	1,27	3,25
310	10	88^0	0,139	24	3,34	0,452	1,15	4,42
222	12	99^0	0,131	8	1,05	0,495	1,05	1,16
321	14	$110^0\ 40'$	0,141	48	6,78	0,535	0,96	6,25
400	16	$123^0\ 20'$	0,172	6	1,03	0,572	0,88	0,8
$\left\{\begin{matrix}411\\330\end{matrix}\right\}$	18	138^0	0,240	$\left.\begin{matrix}24\\12\end{matrix}\right\}$ 36	8,66	0,607	0,81	5,68
420	20	$159^0\ 20'$	0,522	24	12.53	0,639	0,75	7,02

Die diffuse Streustrahlung ist, dem starken Abfall der Interferenzintensität entsprechend, sehr bedeutend. Diese Streustrahlung bedingt hauptsächlich die Untergrundschwärzung, die auf den Debye-Scherrer-Diagrammen von Lithium, besonders stark bei Zimmertemperatur, beobachtet werden. Dazu tragen allerdings eine Reihe weiterer Faktoren bei: die angeregte Fluoreszenzstrahlung des Lithiums; ihre Wellenlänge ist sehr gross ($\lambda = 286{,}5$ Å) sie wird daher leicht absorbiert. Die Comptonstrahlung von etwas grösserer Wellenlänge als die Primärstrahlung; für Lithium ist diese incohärente Streustrahlung relativ intensiv, da ja das Verhältnis von incohärenter zu cohärenter Streuintensität mit abnehmender Atomnummer der streuenden Substanz wächst. Dazu kommt, wegen der Verwendung nicht rein mono-

chromatischer Strahlung, die Überlagerung der von den übrigen im Primärstrahl vorhandenen Wellenlängen des kontinuierlichen Bremsspektrums erzeugten Interferenzbilder. Von Bedeutung wird bei Lithium ferner auch die Streustrahlung der freien Elektronen; zur Interferenzintensität liefern diese aber keinen Beitrag.

Bestimmung der charakteristischen Temperatur aus der Temperaturabhängigkeit der Intensität der Interferenzmaxima.

Falls man entscheiden kann, ob eine Nullpunktsenergie in Betracht zu ziehen ist oder nicht, lässt sich aus dem bei einer einzigen Temperatur beobachteten Abfall der Interferenzintensität mit zunehmendem Beugungswinkel die charakteristische Temperatur grundsätzlich bestimmen. Das Vorhandensein einer Nullpunktsenergie ist heute als gesichert zu betrachten. Bei Lithium ist aber zu beachten, dass es experimentell sehr schwierig ist, Faserstruktur zu vermeiden, was natürlich einen anderen Intensitätsverlauf der Interferenzlinien zur Folge hat.

Bei der im nachfolgenden beschriebenen Methode, für welche Messungen bei zwei Temperaturen erforderlich sind, lässt sich diese Schwierigkeit umgehen; diese Methode ist zudem unabhängig von der Frage nach der Nullpunktsenergie, die bei kleinem Atomgewicht einen wesentlichen Anteil an der Oszillationsenergie der Atome ausmacht, und erlaubt eine genauere Bestimmung der charakteristischen Temperatur. Inzwischen wurde sie auch von Shonka[40]) zur Bestimmung der charakteristischen Temperatur von NaF verwendet.

Für das Verhältnis der Intensitäten zweier Interferenzlinien mit den zugehörigen Beugungswinkeln φ und φ_0 bei derselben Temperatur T_1 können wir bei gleicher Intensität der Primärstrahlung schreiben

$$I_{\mathrm{rel}\,\varphi\,T_1} = \frac{I_{\varphi\,T_1}}{I_{\varphi_0\,T_1}} = \left(\frac{1+\cos^2\varphi}{1+\cos^2\varphi_0}\cdot\frac{\sin\varphi_0\cdot\sin\frac{\varphi_0}{2}}{\sin\varphi\cdot\sin\frac{\varphi}{2}}\right)_{T_1}$$
$$\cdot\frac{W_\varphi}{W_{\varphi_0}}\cdot\left(\frac{A(\varphi)}{A(\varphi_0)}\right)_{T_1}\cdot\left(\frac{F_{\varphi\,T_1}}{F_{\varphi_0\,T_1}}\right)^2.$$

Für die Temperatur T_2 seien die auf dieselbe Interferenzlinie bezogenen relativen Intensitäten $I_{\mathrm{rel}\,\varphi\,T_2}$.

Da die Verschiebung der Interferenzlinien infolge der Änderung der Gitterkonstanten durch die thermische Ausdehnung vernach-

lässigbar klein ist, sind Polarisationsfaktor, Lorentzfaktor und Atomfaktor f im Ausdruck für die relativen Intensitäten bei beiden Temperaturen praktisch dieselben. Da ferner die Absorption im Lithium vernachlässigt werden kann, so folgt für das Verhältnis der relativen Intensitäten der Linien der Temperaturen T_1 und T_2

$$\frac{I_{\mathrm{rel}\,\varphi\,T_2}}{I_{\mathrm{rel}\,\varphi\,T_1}} = \left(\frac{I_{\mathrm{rel}\,T_2}}{I_{\mathrm{rel}\,T_1}}\right)_\varphi = \frac{\left(\frac{F_\varphi}{F_{\varphi_0}}\right)^2_{T_2}}{\left(\frac{F_\varphi}{F_{\varphi_0}}\right)^2_{T_1}} = e^{-2\cdot[(M_{\varphi T_2}-M_{\varphi_0 T_2})-(M_{\varphi T_1}-M_{\varphi_0 T_1})]}.$$

Mit

$$M = \frac{3}{2}\cdot\frac{h^2}{mk\,\Theta\,d^2}\left\{\frac{\Phi(x)}{x}+\frac{1}{4}\right\}\cdot\sum_i h_i^2 = L_T\cdot\left(\sum_i h_i^2\right)_\varphi$$

ergibt sich

$$\lg\left(\frac{I_{\mathrm{rel}\,T_2}}{I_{\mathrm{rel}\,T_1}}\right)_\varphi = -2\,(L_{T_2}-L_{T_1})\cdot\left[\left(\sum_i h_i^2\right)_\varphi-\left(\sum_i h_i^2\right)_{\varphi_0}\right].$$

Wählt man zwei bestimmte Temperaturen und bezieht alle Intensitäten auf dieselbe Linie φ_0, so stellt diese Gleichung eine Gerade

$$lg\left(\frac{I_{\mathrm{rel}\,T_2}}{I_{\mathrm{rel}\,T_1}}\right)_\varphi = -\,\mathrm{const} + a\left(\sum_i h_i^2\right)_\varphi$$

dar, deren Neigung a eine Funktion der charakteristischen Temperatur Θ ist:

$$a = -2\,(L_{T_2}-L_{T_1}) = \frac{3\,h^2\,N}{k}\cdot\frac{1}{A\,\Theta\,d^2}\cdot\left\{\frac{\Phi\,(x_1)}{x_1}-\frac{\Phi\,(x_2)}{x_2}\right\}$$

$$x_1 = \frac{\Theta}{T_1} \qquad x_2 = \frac{\Theta}{T_2}$$

N Loschmidtsche Zahl. A Atomgewicht (1 grAtom Li = 6,94 g).

Zur Bestimmung der charakteristischen Temperatur hat man daher die relativen Intensitäten der Interferenzmaxima bei einer Temperatur T_1 und einer Temperatur T_2 experimentell zu ermitteln. Trägt man hierauf die natürlichen Logarithmen der Intensitätsverhältnisse entsprechender Interferenzen in Funktion der $\sum_i h_i^2$ ihrer Indizes auf, so stellt die Neigung der Geraden, die sich durch diese Punkte legen lässt, ein Mass für die charakteristische Temperatur Θ dar.

Dementsprechend sind Debye-Scherrer-Aufnahmen von Lithium bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft gemacht worden. Bisweilen ist auch bei der Temperatur der festen Kohlensäure gearbeitet worden.

In Fig. 6 ist die Funktion $a = f(\Theta)$, berechnet mit $T_1 = 293^0$ K und $T_2 = 90^0$ K dargestellt; sie gestattet die charakteristische Temperatur aus der Neigung der Geraden leicht zu bestimmen.

Will man im gefundenen Resultat die durch die thermische Ausdehnung der Gitterkonstanten hervorgerufene Korrektur anbringen, so kann a mit der Formel

$$a = \frac{3\,h^2\,N}{k} \cdot \frac{1}{A\,\Theta} \left\{ \frac{\Phi(x_1)}{x_1\,d^2{}_{T_1}} - \frac{\Phi(x_2)}{x_2\,d^2{}_{T_2}} \right\}$$

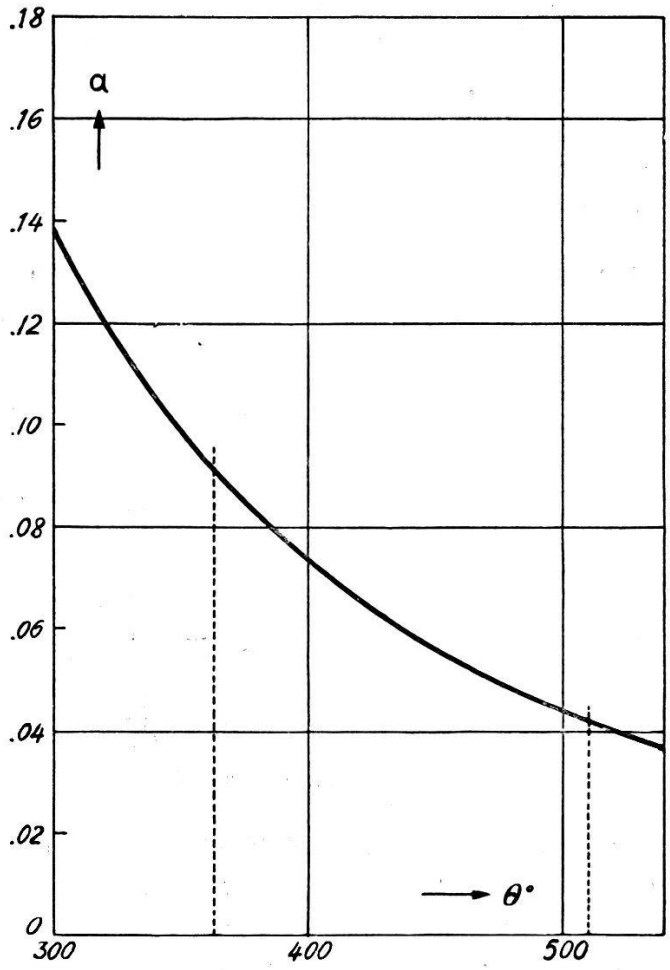

Fig. 6.

berechnet werden*). Versuchsweise sind deshalb sowohl a wie die entsprechenden Temperaturfaktoren e^{-2M} berechnet worden. Dabei zeigt sich, dass der Unterschied der korrigierten Werte zu jenen, die sich direkt aus der vereinfachten Formel ergeben, tatsächlich vernachlässigbar klein ist.

*) Auf S. 118 kommen wir auf diesen Punkt nochmals zurück.

Experimentelles.

Als *Strahlungsquelle* diente eine in der Werkstatt des Instituts hergestellte Elektronenröntgenröhre nach STAUB mit Kupfer-Antikathode. Fig. 7 zeigt die Konstruktion der Röhre, die bei STAUB[41]) ausführlich beschrieben ist.

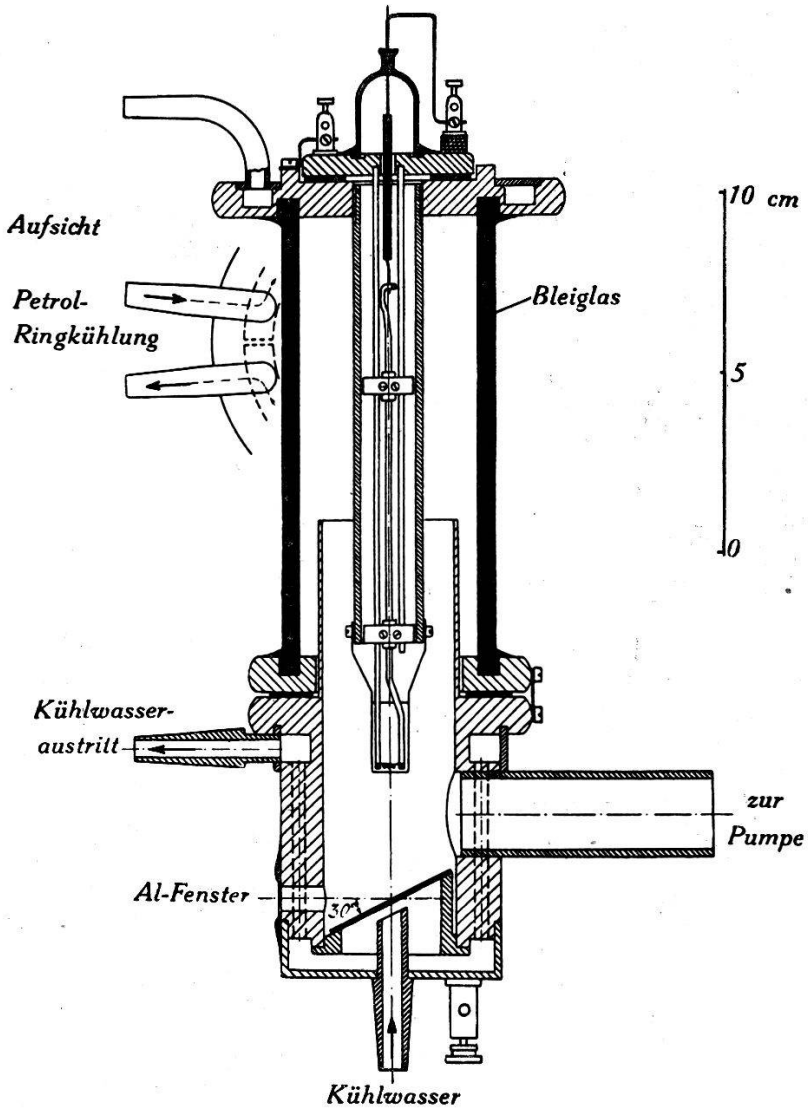

Fig. 7.

Das *Lithium* wurde von der Firma Merck in Darmstadt bezogen. Um es für Debye-Scherrer-Aufnahmen genügend feinkristallin zu erhalten, wurde das Metall nach Abschneiden der Kruste mindestens achtmal durch eine Natriumpresse gedrückt. Die von diesen Lithiumwürsten von etwa $1\frac{1}{2}$ mm ⌀ abgeschnittenen Stücke wiesen meist starke Faserstruktur auf. Für die später angegebenen Aufnahmen Nr. 1 und 2 wurden, da die Probeaufnahmen eine Faserstruktur nicht erkennen liessen, Stäbchen aus Lithium verwendet, so wie es aus der Presse kam. Im übrigen

wurde das aus der Presse kommende Lithium unter sorgfältig getrocknetem Paraffinöl zerschnitten und durch Zusammenpressen der Stückchen in einer Kapillare zylindrische Stäbchen geformt. Die so hergestellten Stäbchen von 1 bis 1,1 mm ⌀ wurden in mit Natrium-Kalium wasserfrei gemachtem Äther gewaschen, dann sofort in die mit Wasserstoff durchspülte Kamera eingesetzt und diese evakuiert.

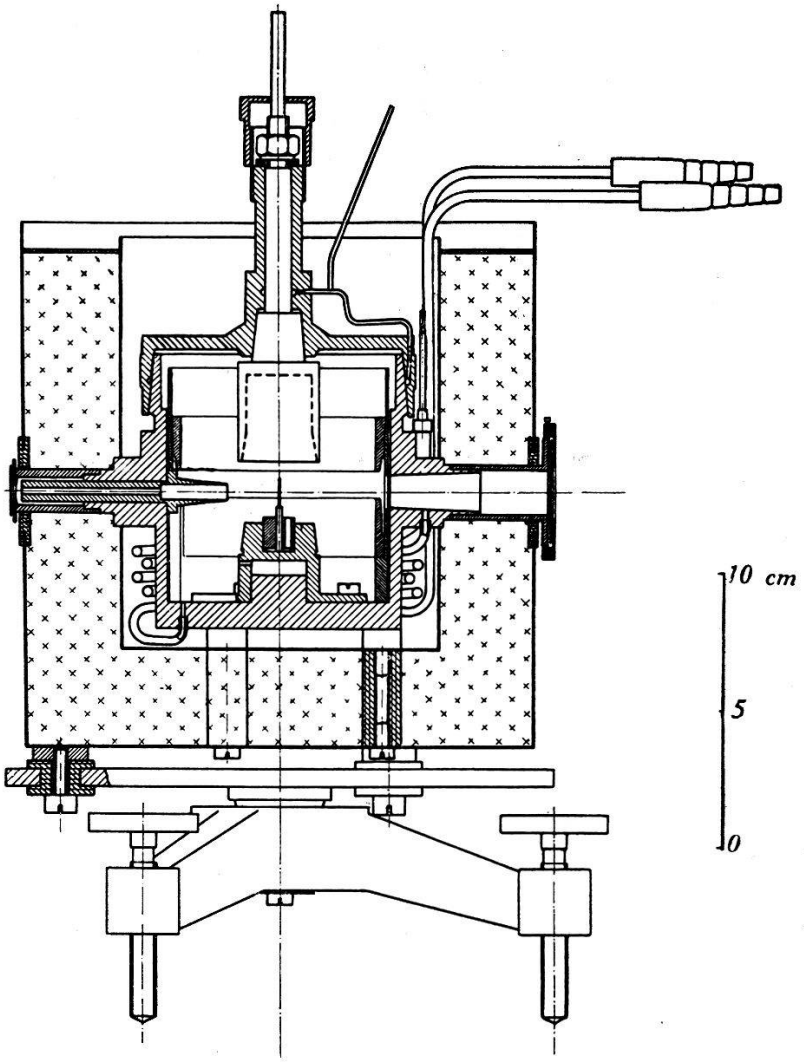

Fig. 8.

Da das Auftreten einer wenn auch geringen Faserstruktur, die natürlich von Stäbchen zu Stäbchen eine andere ist, durchaus nicht von der Hand zu weisen ist, wurde jeweilen dasselbe Präparat für ein Paar zusammengehörender Aufnahmen bei hoher und tiefer Temperatur verwendet. Dazu war es nötig, das Präparat während des Auswechselns der Filmstreifen vor Luftzutritt zu schützen. Die *Debye-Scherrer-Kamera* (Fig. 8) ist so gebaut, dass durch Senken eines in den Deckel eingeschliffenen Teiles das Stäbchen vor dem Öffnen der Kamera zugedeckt werden kann.

Für die Aufnahmen bei tiefer Temperatur wird die ganze Kamera, Präparat und Film, auf die betreffende Temperatur gebracht. Für die Kühlflüssigkeit ist ein Behälter aus dünnem Neusilberblech an die Kamera angelötet; ein etwa 4 cm dicker Kieselgurmantel dient als Wärmeschutz. Die äusseren Enden von Strahleintritts- und Strahlaustrittsrohr sind aus Neusilber, ebenso die herausragenden Enden des zur Pumpe führenden und des der Wasserstoffzufuhr dienenden Rohres.

Die als Filter für die verwendete Kupferstrahlung dienende 0,0014 mm dicke Nickelfolie ist direkt auf dem Strahleintrittsrohr aufgelötet. Die Blende, welche wegen Vernachlässigbarkeit des Absorptionseinflusses bei Lithium rund gewählt wurde (2 mm ⌀) wird von innen her eingesetzt. Das Austrittsrohr für den direkten Strahl besitzt einen breiten Flansch, auf dem eine dünne Cellulosefolie vakuumdicht aufgekittet ist. Gegen Lichteintritt schützt ein durch einen äusseren Ring angepresstes Blatt Aluminium oder schwarzes Papier.

Die Schliffe wurden mit Apiezon gedichtet. Da bei der Temperatur der flüssigen Luft die Schliffe leicht etwas undicht werden, sind Rillen vorgesehen, die mit Wasserstoff unter schwachem Überdruck in Verbindung stehen. Der Deckel, der jeweilen sehr fest sitzt, lässt sich durch eine Schraube, die unter den Deckelrand greift, leicht abheben.

Ein besonderer *Filmträger* erlaubt ein schnelles und sauberes Auswechseln der Filmstreifen, die sich, zwischen konisch abgedrehten Ringen gehalten, glatt gegen die Wand legen[42]).

Die 25 mm breiten Filmstreifen werden auf 10 mm Breite belichtet. Auf dem freibleibenden Streifen werden *Intensitätsmarken* angebracht, die nach der Methode der rotierenden Sektoren (das Verhältnis ihrer Zentriwinkel ist bekannt) im direkten Strahl, also nicht mit monochromatischem Licht, aufgenommen wurden. Diese Intensitätsmarken waren notwendig, weil die Intensitätsunterschiede zwischen den einzelnen Interferenzlinien ausserordentlich gross sind. Bei genügender Schwärzung der intensitätsschwachen Linien weisen die intensivsten so grosse Schwärzung auf, dass man nicht mehr mit Proportionalität zwischen Intensität und Schwärzung rechnen kann.

Die Filme wurden mit einem Moll'schen Registrierphotometer längs des Äquators, wo die Strahlen senkrecht auffallen, im Verhältnis 1 : 7 ausphotometriert. Der Flächeninhalt der über dem kontinuierlichen Untergrund sich erhebenden Zacken, unter Berücksichtigung des durch die mitphotometrierten Intensitätsmarken gegebenen Zusammenhanges zwischen Intensität und

Ausschlag des registrierenden Lichtzeigers des Galvanometers, ist proportional der Integralintensität der betreffenden Interferenzlinie.

Die Art der Auswertung zeigt Fig. 9. z sind die Ausschläge des registrierenden Lichtzeigers. Da man durch Photometrierung der Intensitätsmarken das Intensitätsverhältnis für bestimmte Ausschläge kennt, kann man die „Schwärzungskurve" (Fig. 9b)

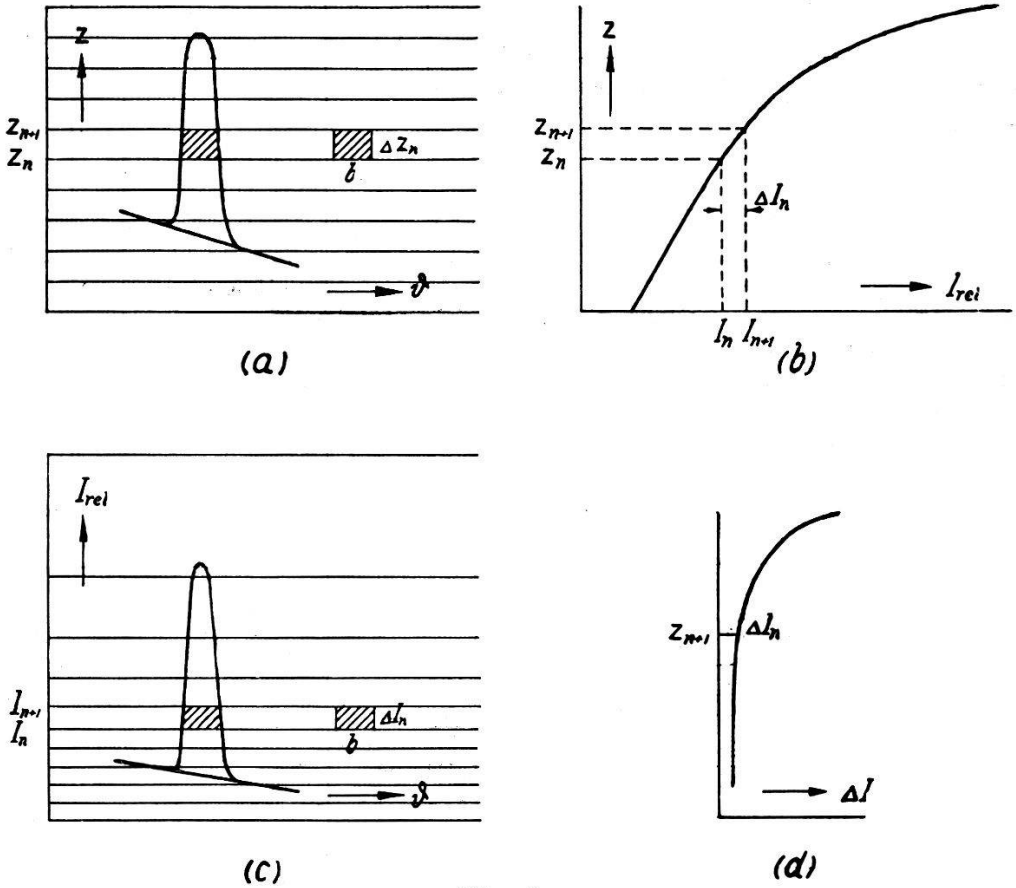

Fig. 9.

$$\Delta F_n = b \cdot \Delta z_n \qquad \Delta F_n' = b \cdot \Delta I_n = \frac{\Delta F_n}{\Delta z_n} \Delta I_n$$

$$\Delta z_n = \text{const.} = \Delta z \qquad \Delta F_n' \sim (\Delta F_n \cdot \Delta I_n)$$

zeichnen und damit die Registrierkurve (Fig. 9a) entzerren (Fig. 9c). Einer Fläche $\Delta F_n = b \cdot \Delta z_n$ auf dem Registrierblatt entspricht eine der Intensität proportionale entzerrte Fläche $\Delta F_n' = b \cdot (I_{n+1} - I_n) = \Delta F_n \frac{\Delta I_n}{\Delta z_n}$. Da gleichbreite Streifen Δz ausplanimetriert werden, ist $\Delta F_n'$ proportional $\Delta F_n \cdot \Delta I_n$. Man hat also die ausgemessenen Flächen ΔF_n unter der Registrierkurve jeweilen mit den in Fig. 9d angegebenen zugehörigen ΔI_n zu multiplizieren. Die Summe der $(\Delta F_n \cdot \Delta I_n)$ einer Zacke ist dann proportional der Intensität der betreffenden Interferenzlinie.

Über das Verhalten der Filme bei der Temperatur der flüssigen Luft finden sich in der Literatur keine genügenden Angaben.

Ausführliche Untersuchungen über die Temperaturabhängigkeit des photographischen Prozesses sind bisher nur bis —60° C durchgeführt worden[43] [44]).

Bekannt war, dass die Empfindlichkeit der Filme bei flüssiger Luft-Temperatur viel geringer ist als bei Zimmertemperatur. Für die vorliegende Untersuchung war vor allem von Interesse zu wissen, ob auch der Verlauf der Schwärzungskurve sich ändert, ob man also die Intensitätsmarken zur Auswertung der bei der Temperatur der flüssigen Luft aufgenommenen Diagramme bei Zimmertemperatur aufnehmen kann oder nicht. Es zeigte sich

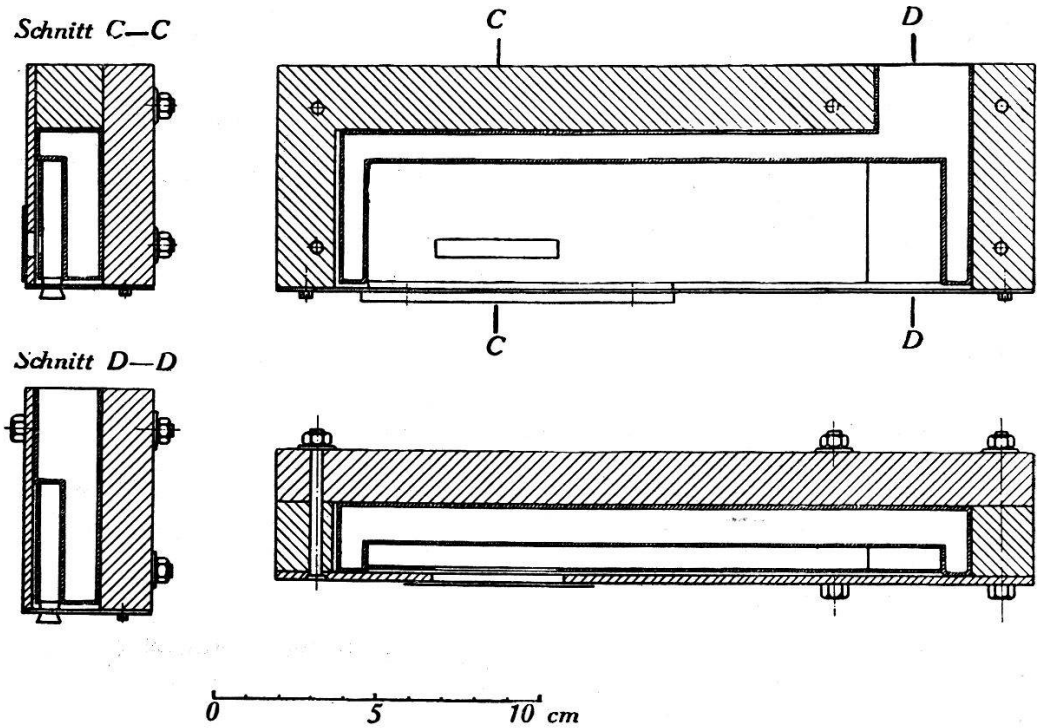

Fig. 10.

ferner bei den ersten Versuchen, dass die Filme der Aufnahmen bei der Temperatur der flüssigen Luft einen gleichmässig grauen Schleier aufwiesen, auch dort, wo sie nicht von Röntgenstrahlen getroffen wurden. Dies lässt sich vermeiden, wenn man die Filme in Papier oder dünne Aluminiumfolie einschlägt. Noch bei der Temperatur der festen Kohlensäure (190° K) bleiben die Filme vollkommen klar. Das Grauwerden der Filme bei der Temperatur der flüssigen Luft dürfte demnach von einem Niederschlag herrühren, der sich aber erst unterhalb 190° K durch Kondensation bildet.

Bei sämtlichen Filmen wurden die Intensitätsmarken bei derselben Temperatur aufgenommen wie das Debye-Scherrer-Diagramm. Zur Aufnahme der Intensitätsmarken bei tiefen

Temperaturen wird die Bleikassette, die den zum Schutz gegen Zerkratzen in Aluminiumfolie eingeschlagenen Film aufnimmt, in ein besonderes Kühlgefäss aus Kupferblech gestellt, das die Kassette eng umschliesst und selber in einem Bakelitklotz steckt (Fig. 10).

Als ungefähres Mass für die Empfindlichkeitsabnahme ergab sich durch Aufnahme solcher Intensitätsskalen bei Zimmertemperatur und bei der Temperatur der flüssigen Luft auf demselben Film das Verhältnis 2 : 1. Um gleiche Schwärzung zu erreichen,

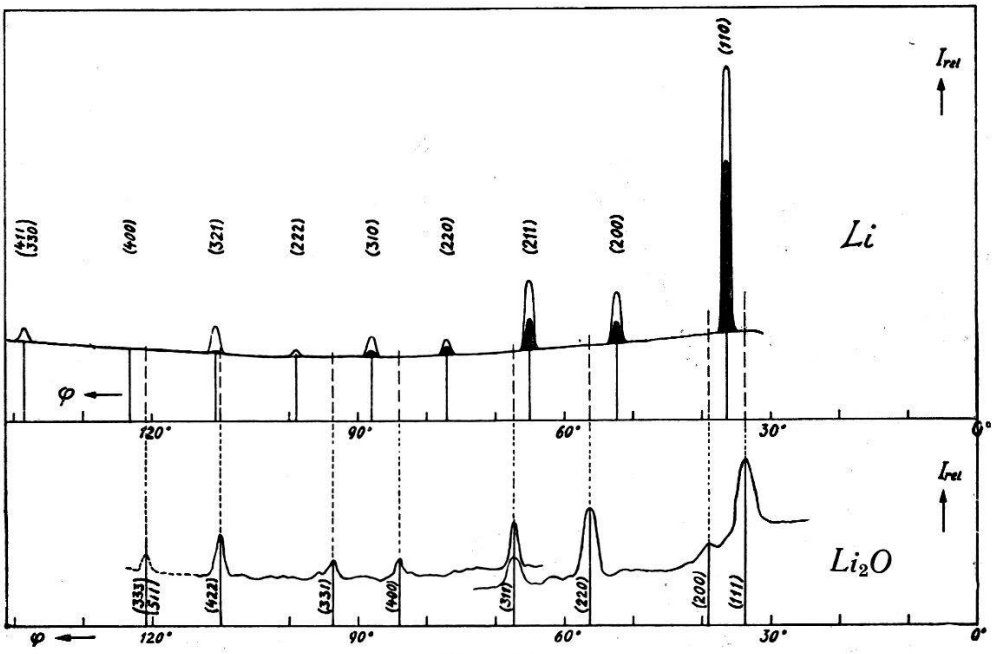

Fig. 11.

Intensität der Interferenzlinien im D.-S.-Diagramm von Lithium bei $T_2 = 90^0$ K und $T_1 = 293^0$ K (bezogen auf gleichen Untergrund).
Unten: Linien des Li_2O (nach Bijvoet, Claassen und Karssen).

ist bei Agfa-Laue-Film bei der tiefen Temperatur etwa die doppelte Belichtungsdauer erforderlich. Der Verlauf der „Schwärzungskurve" (entsprechend Fig. 9b) ist für die tiefe Temperatur annähernd derselbe wie bei Zimmertemperatur; die Empfindlichkeitsabnahme ist für die stärkeren Schwärzungen ein wenig kleiner.

Bei der Auswertung der Photometrierungen bilden die von der Korngrösse der photographischen Emulsion herrührenden Schwankungen in der Registrierkurve eine zusätzliche Fehlerquelle, besonders bei der Ausmessung der auf den Aufnahmen bei Zimmertemperatur recht intensitätsschwachen Interferenzlinien unter grösseren Abbeugungswinkeln. Daher wurde für die Aufnahmen bei Zimmertemperatur Perutz-Feinkorn-Filmpack verwendet; für die Aufnahmen bei der Temperatur der flüssigen Luft, wo dieser Film zu wenig empfindlich ist und gelegentlich

wellig wird, wurde der doppelseitig begossene Agfa-Laue-Film verwendet, ebenso bei der Temperatur der festen Kohlensäure. Bei dem grossen Kameradurchmesser von 76,4 mm ergaben sich auch so noch Belichtungsdauern von 6 bis 8 Stunden bei Zimmertemperatur und 4 Stunden bei der Temperatur der flüssigen Luft.

Die Aufnahmen zeigen neben den Interferenzlinien des Lithiums einige schwache Linien, die sich als solche des Lithiumoxyds identifizieren lassen. Lage und Intensitätsverhältnisse dieser Linien sind aus Messungen von BIJVOET, CLAASSEN und KARSSEN[45]) [46]) bekannt. Fig. 11 lässt erkennen, bei der Vermessung welcher Linien am ehesten Fehler wegen Verunreinigungen im Präparat zu erwarten sind. Mit Rücksicht darauf erweist sich die Linie (200) als Bezugslinie geeignet.

Ergebnisse.

Die Auswertung der Photometrierungen ergab die in Tabelle 2 und 3 zusammengestellten Werte für die relativen Intensitäten der Interferenzlinien*). Zum Vergleich sind die für die beiden Alternativen $\Theta = 363^0$ und $\Theta = 510^0$ berechneten Intensitäten angegeben.

Die natürlichen Logarithmen der Mittelwerte der Intensitätsverhältnisse aus den 6 Messungen finden sich in Tabelle 5 und sind unter Angabe des jeweiligen mittleren Fehlers in Fig. 12 in Funktion der Σh^2 der Netzebenenindizes dargestellt. Aus diesen Mittelwerten ergibt sich nach der Methode der kleinsten Quadrate

Tabelle 2.

Σh^2	$I_{rel\,293^0\,K}$								
	experimentell							theoretisch	
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Mittel aus Nr. 3–6	für $\Theta=363$	für $\Theta=510$
2	546	480	725	735	658	699	704	796	692
4	100	100	100	100	100	100	100	100	100
6	108,8	106	135	136,6	129	129,4	132,5	146	170
8	25	21,5	29,2	29,3	29,5	32,4	30,1	31,5	42,8
10	14,1	13	25,3	28	20,3	25	24,6	31,5	49,6
12	—	5	5,95	4,95	7,2	5,6	5,9	6,1	11
14	14,1	15,5	26,6	15,6	19,6	20,4	20,5	23,9	50,5
18	—	5,4	9,9	—				11,7	33,4

*) Zu den Messungen Nr. 1 und Nr. 2 siehe die Bemerkung auf S. 105.

Tabelle 3.

Σh^2	$I_{\text{rel}\,90^\circ\,\text{K}}$								
	experimentell							theoretisch	
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Mittel aus Nr. 3–6	für $\Theta=363$	für $\Theta=510$
2	369	423	474	637	620	546	569	665	637
4	100	100	100	100	100	100	100	100	100
6	127,6	135,6	155	170	146	137	152	174	184
8	32,6	35,2	44	49	40,7	37,3	42,3	45,5	50,4
10	23,9	28,6	38,8	50,2	34,5	37,6	40,3	53,8	63,5
12	10,9	12,1	13	11,3	12,8	12,1	12,3	12,5	15,3
14	34	41,8	56,1	57,6	46	47,8	51,9	59,1	76
18	25,7	24,9	28,6	39,7	30,5	25,6	31,1	41	58,7

Tabelle 4.

Σh^2	$I_{\text{rel}\,90^\circ\,\text{K}} / I_{\text{rel}\,293^\circ\,\text{K}}$						
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	Mittel aus Nr. 1–6
2	0,68	0,88	0,65	0,87	0,94	0,78	0,80
4	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
6	1,17	1,28	1,15	1,24	1,13	1,06	1,17
8	1,30	1,64	1,51	1,67	1,38	1,15	1,44
10	1,70	2,20	1,53	1,79	1,70	1,50	1,74
12	—	2,40	2,18	2,26	1,78	2,15	2,16
14	2,41	2,7	2,11	3,69	2,34	2,34	2,60
18	—	4,62	2,88	—	—	—	3,75

Tabelle 5.

Σh^2	$\overline{\left(\frac{I_{90}}{I_{293}}\right)}$	mittlerer Fehler des Mittelwertes	relativer Fehler	$\lg \overline{\left(\frac{I_{90}}{I_{290}}\right)}$	$\pm \Delta \lg$	angenommene Gewichte	$\frac{1}{\text{rel. Fehler}}$
2	0,80	0,048	0,060	– 0,224	0,12	21	17
4	1,0	—	—	0	—	10	—
6	1,17	0,033	0,028	0,160	0,06	14	36
8	1,44	0,083	0,057	0,366	0,12	4	17
10	1,74	0,103	0,059	0,553	0,12	4	17
12	2,16	0,102	0,047	0,768	0,10	1	21
14	2,60	0,232	0,089	0,957	0,18	4	11
18	3,75	0,87	0,232	1,324	0,47	2	4

die Neigung der Geraden zu $a = 0{,}098 \pm 0{,}0012$, woraus sich eine charakteristische Temperatur $\Theta = 352 \pm 2^0$ ergibt. Der aus diesen Mittelwerten berechnete Fehler ist nur deswegen so

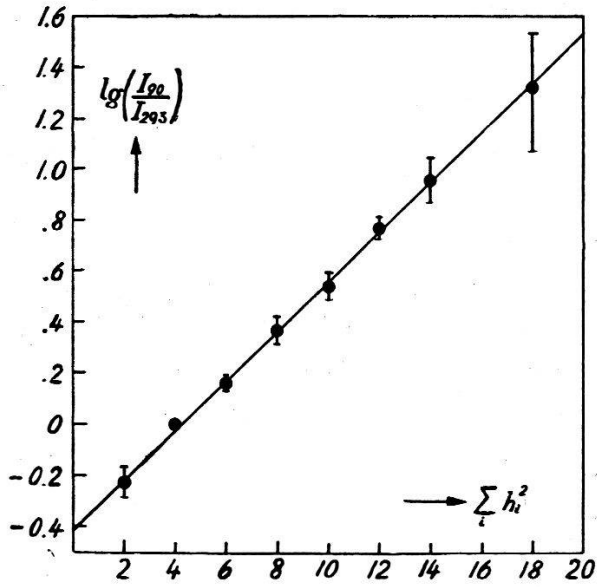

Fig. 12.

klein, weil die Logarithmen der Mittelwerte der Intensitätsverhältnisse *zufällig* recht genau auf einer Geraden liegen. Wie aus der Auswertung jeder einzelnen Messung hervorgeht (Tabelle 6),

Tabelle 6.

Σh^2	$\lg\left(\frac{I_{90}}{I_{293}}\right)$						Angenommene Gewichte
	Nr. 1	Nr. 2	Nr. 3	Nr. 4	Nr. 5	Nr. 6	
2	–0,39	–0,13	–0,19	–0,14	–0,06	–0,25	21
4	0	0	0	0	0	0	10
6	0,16	0,25	0,14	0,22	0,12	0,06	14
8	0,26	0,50	0,41	0,52	0,32	0,14	4
10	0,53	0,79	0,43	0,58	0,53	0,41	4
12	—	0,88	0,78	0,82	0,58	0,76	1
14	0,88	0,99	0,75	1,31	0,85	0,85	4
18	—	1,53	1,06	—	—	—	2
a	0,107	0,102	0,080	0,111	0,073	0,086	Mittel-
Δa	0,010	0,005	0,005	0,008	0,009	0,007	wert Θ
Θ	338	345	385	332	402	373	365
$2\,\Delta\Theta$	30	15	22	23	46	28	± 12
ohne Linie (110)							
a	0,086	0,103	0,077	0,123	0,086	0,086	362
Θ	372	344	392	316	373	373	± 11

ist der Fehlerbereich beträchtlich grösser. Dies zeigt auch Fig. 2 der Vorveröffentlichung[47]), die das Ergebnis einer einzigen Messung (Nr. 4) darstellt.

Um den möglichen Fehler beim Planimetrieren der Photometrierungen zu berücksichtigen, wurden den Werten für die verschiedenen Interferenzlinien Gewichte beigelegt. Diese wurden etwa proportional der beobachteten Intensität der Linien gesetzt. Das Gewicht der ersten Linie (100) wurde auf $\frac{1}{3}$ reduziert, weil der Verlauf des Untergrundes für diese Linie etwas unsicher einzuzeichnen ist und weil bei der grossen Intensität dieser Linie die Krümmung der „Schwärzungskurve" schon beträchtlich ist, so dass kleine Fehler beim Planimetrieren einen grösseren Einfluss haben als bei den übrigen Linien. Es wurde mit folgenden Gewichten gerechnet:

Σh^2 . . .	2	4	6	8	10	12	14	18
Gewicht . .	21	10	14	4	4	1	4	2

Zur Kontrolle, ob die Gewichte etwa richtig gewählt worden waren, wurde der relative Fehler der Mittelwerte (Tabelle 5) berechnet; die Linie (200) als Bezugslinie fällt dabei ausser Betracht. Die reziproken Werte dieser Fehler verhalten sich wie

3	—	7	3	3	4	2	1

Daraus geht hervor, dass den Werten der Linie (100) zu grosses Gewicht beigelegt wurde. Lässt man die Linie (100) überhaupt fort, so ergibt sich aus den Mittelwerten der übrigen Messpunkte die Neigung der Geraden in entsprechender Weise wie oben zu $a = 0{,}096 \pm 0{,}0049$ und damit eine charakteristische Temperatur $\Theta = 354 \pm 9^0$.

In Tabelle 6 sind noch die Θ-Werte angegeben, die sich aus jeder einzelnen Messung errechnen, sowie deren Mittelwerte, ebenfalls mit und ohne Berücksichtigung der Linie (110). Mit dem sich hier ergebenden Fehlerbereich folgt als Resultat der Messungen bei 90^0 K und 293^0 K für die charakteristische Temperatur des Lithiums:

$$\boxed{\Theta = 352 \pm 12^0.}$$

In einem Fall wurden von demselben Präparat Aufnahmen bei 3 Temperaturen gemacht, bei 90, 190 und 293^0 K. Bei jeder Temperatur wurden zwei Aufnahmen erhalten, die einzeln photometriert wurden. Die Summe der relativen Intensitäten, die sich bei Auswertung der Photometrierungen ergab, ist in Tabelle 7 angegeben. Die Neigung der Geraden im Diagramm (Logarithmus der Intensitätsverhältnisse in Funktion der Σh^2 der Netzebenen-

indizes) wurde wie oben nach der Methode der kleinsten Quadrate bestimmt.

Das Resultat (vgl. Tabelle 8) ist

im Bereich von	90° K	bis 293° K	:	$\Theta = 342^0$
	90	190	:	315^0
	190	293	:	378^0

Tabelle 7.

Σh^2	$I_{\text{rel}\,90^0\,\text{K}}$	$I_{\text{rel}\,190^0\,\text{K}}$	$I_{\text{rel}\,293^0\,\text{K}}$
2	792	931	1026
4	200	200	200
6	262,6	233	214,8
8	67,8	54,2	46,5
10	52,5	32,8	27,1
12	23	13,4	10
14	75,8	44,4	29,6
18	50,6	21,6	10,8

Tabelle 8.

Σh^2	$\frac{I_{90}}{I_{293}}$	$\lg\left(\frac{I_{90}}{I_{293}}\right)$	$\frac{I_{90}}{I_{190}}$	$\lg\left(\frac{I_{90}}{I_{190}}\right)$	$\frac{I_{190}}{I_{293}}$	$\lg\left(\frac{I_{190}}{I_{293}}\right)$
2	0,77	− 0,26	0,85	− 0,16	0,91	− 0,10
4	1,0	0	1,0	0	1,0	0
6	1,22	0,20	1,13	0,12	1,08	0,08
8	1,46	0,38	1,25	0,22	1,17	0,16
10	1,94	0,66	1,6	0,47	1,21	0,19
12	2,3	0,84	1,72	0,54	1,34	0,29
14	2,56	0,94	1,71	0,54	1,5	0,41
18	4,69	1,55	2,34	0,85	2,0	0,69
a	0,104		0,060		0,044	
$\pm \Delta a$	$\pm$0,005		$\pm$0,005		$\pm$0,004	
$\Theta \pm \Delta\Theta$	342 ± 8		315 ± 11		378 ± 16	

Die aus den einzelnen Messungen im Temperaturbereich von 90 bis 293° K erhaltenen Θ-Werte streuen zwischen $\Theta = 316^0$ und $\Theta = 402^0$. Aus diesem Grunde kann aus der einen Beobachtungsreihe bei drei Temperaturen, obschon dasselbe Präparat verwendet wurde, nicht mit Sicherheit darauf geschlossen werden, dass sich bei tieferer Temperatur ein kleinerer Θ-Wert ergibt als bei höherer Temperatur. In keinem Fall ergibt sich ein Wert $\Theta = 510^0$.

Diskussion der Ergebnisse.

Die vorstehenden Messungen zeigen, dass die Darstellung der Gitterschwingungen durch eine D.-F. mit der charakteristischen Temperatur $\Theta = 510^0$ nicht zutreffen kann. Welche Bedeutung nun aber dem von uns gefundenen Wert $\Theta = 352^0$ zukommt, ist im folgenden näher zu erörtern.

Sollte ein Quantensprung auftreten, wie wir ihn vorher erläutert haben, so ist jedenfalls der Oszillationsanteil nicht durch eine D.-F. $\Theta = 510^0$ darstellbar; dann besteht aber auch kein Energieanteil, der nach Simon durch eine U.-F. dargestellt werden könnte, womit eine Erklärung im Sinne der Theorie von Schottky unmöglich wird. Gerade diese Darstellung durch eine Schottkyfunktion war aber die stärkste Stütze für die Hypothese eines Quantensprunges beim Lithium.

Existiert aber ein solcher Quantensprung nicht, so heisst das, da der Verlauf der spezifischen Wärme nicht durch eine D.-F. dargestellt werden kann, dass die Debye'sche Theorie das Spektrum der Atomgitterschwingungen des Lithiums nicht genau wiedergibt. Dann fragt es sich überhaupt, ob im Falle des Lithiums die Debey-Waller'sche Theorie der Temperaturabhängigkeit der Röntgeninterferenzen angewandt werden darf, die im Gegensatz zur Debye'schen Theorie der spezifischen Wärme vom Spektrum des Atomgitters ausgeht, ähnlich wie es in der Theorie der spezifischen Wärme von Born und v. Kàrmàn der Fall ist.

Eine Kontrolle, ob der Abfall der Interferenzintensität mit zunehmendem Abbeugungswinkel bei jeder der beiden Messtemperaturen den von der Theorie geforderten Verlauf hat, ist bei den vorliegenden Messungen nicht möglich, da wahrscheinlich überall Faserstruktur vorhanden ist. Arakatzu und Scherrer[36]) haben die f-Funktion von Lithium aus den bei Zimmertemperatur an Lithium beobachteten Interferenzintensitäten bestimmt. Wenn man die übliche Nullpunktsenergie und für die charakteristische Temperatur den von Simon angegebenen Wert $\Theta = 510^0$ zugrundelegt, erhält man ordentliche Übereinstimmung mit der theoretischen f-Funktion. Rechnet man mit $\Theta = 352^0$, so ist die Übereinstimmung nicht viel schlechter, da im Gebiet der beobachteten Interferenzmaxima der Unterschied im Abfall der F_{293}-Kurven für $\Theta = 510^0$ und $\Theta = 352^0$ nicht sehr gross ist (Fig. 5). Es handelt sich ja nur um Relativwerte der Intensität. Es sei auch darauf hingewiesen, dass A. Alexopulos (Diplomarbeit 1932, Physikal. Institut der E.T.H.) nach derselben Methode einen Wert $\Theta = 355^0$ fand, welcher mit unsern Resultaten gut übereinstimmt.

Da bei diesen Messungen von ALEXOPULOS das experimentelle Verfahren nicht so gut ausgebildet war, konnte der damalige Wert noch nicht als sichergestellt betrachtet werden*).

Eine weitere Kontrolle für die Gültigkeit der Debye-Waller'schen Theorie der Temperaturabhängigkeit der Röntgeninterferenzen liefern Aufnahmen bei einer dritten Temperatur. Deshalb wurden die Aufnahmen bei der Temperatur der festen Kohlensäure gemacht. Die Auswertung für die Temperaturbereiche zwischen 90 und 190° K sowie zwischen 190 und 293° K zeigt, dass eine charakteristische Temperatur $\Theta = 510^0$ nicht in Frage kommt. Die für die beiden Temperaturbereiche erhaltenen Werte sind aber verschieden. Ob eine Temperaturabhängigkeit des Θ-Wertes vorliegt, was bedeuten würde, dass die Debye-Waller'sche Theorie hier nicht streng gültig ist, lässt sich bei der relativ grossen Ungenauigkeit einer Einzelmessung nicht mit Sicherheit sagen, ist aber nich tausgeschlossen. Es wäre daher erwünscht, die Temperaturabhängigkeit der Intensität der Röntgeninterferenzen in kleineren Temperaturintervallen und bei noch tieferen Temperaturen, als sie hier zugänglich waren, zu messen.

Abweichungen von der Debye-Waller'schen Theorie sind bisher nur bei hoher Temperatur beobachtet worden, und zwar wurde gefunden, dass der experimentelle Wert für den Faktor a bei hoher Temperatur grösser ist, als der für tiefere Temperaturen gültigen charakteristischen Temperatur entspricht. Bei Silber tritt diese Abweichung nach Messungen von ANDRIESSEN[48]) oberhalb 400° C auf; d. h. man würde bei Silber aus Beobachtungen in einem Temperaturintervall, das über 400° C hinausgeht, eine zu kleine charakteristische Temperatur erhalten.

Um Aufschluss zu erhalten, ob man sich im Falle des Lithiums schon bei Zimmertemperatur in diesem Gebiet befindet, soll die Grösse der Atomschwingungen verglichen werden. Setzt man nach WALLER und JAMES[49]).

$$M = \frac{8\pi^2}{3} \cdot \overline{u^2} \cdot \left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2 = \frac{6h^2}{mk\Theta}\left\{\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right\}\left(\frac{\sin\vartheta}{\lambda}\right)^2$$

so ergibt sich für das mittlere Verschiebungsquadrat der Atome aus ihrer Ruhelage

$$\overline{u^2} = \frac{9h^2}{4\pi^2 k}\,\frac{1}{m\Theta}\left\{\frac{\Phi(x)}{x} + \frac{1}{4}\right\}.$$

*) Bei dieser Gelegenheit möchte ich Herrn Dr. ALEXOPULOS für verschiedene Hinweise danken, durch welche mir die bei seinen Versuchen gesammelten vor allem die Behandlung des Lithiums betreffenden Erfahrungen zugute gekommen sind.

Ein Vergleich mit Al, Cu, Ag, Pt und Au bei Zimmertemperatur zeigt, dass die mittlere prozentuale Schwankung des kleinsten Atomabstandes e infolge der Wärmebewegung bei Li, Na und K etwa doppelt so gross ist (Tabelle 9). Die Amplitude der Atomschwin-

Tabelle 9.

Z	Element	m in 10^{-22} gr	Kristallstruktur	a_w in Å	e in Å	Θ in °	$\sqrt{\overline{u^2}}$ in Å	$\pm\sqrt{\frac{\overline{u^2}}{e}}$ in %
3	Li	0,114	Kub. rz.	3,46	3,0	510	0,28	9,2
						363	0,38	12,6
11	Na	0,380		4,24	3,67	202	0,37	10,1
						159	0,42	11,4
19	K	0,645		5,25	4,55	126	0,41	9,0
						99,5	0,51	11,2
13	Al	0,448	Kub. flz.	4,05	2,86	390	0,178	6,2
29	Cu	1,05		3,60	2,55	315	0,144	5,7
47	Ag	1,78		4,08	2,89	215	0,16	5,6
78	Pt	3,22		3,93	2,78	225	0,114	4,1
79	Au	3,25		4,08	2,89	190	0,134	4,6

gungen des Lithiums ist schon bei Zimmertemperatur so gross wie die der Silberatome bei etwa 600° C, bei welcher Temperatur die Debye-Waller'sche Theorie im Falle des Silbers nicht mehr streng gültig ist. Verhält sich Lithium ähnlich wie Silber, so ist eine Abweichung von der Theorie in dem Sinne zu erwarten, dass im Temperaturbereich von 90 bis 190° K ein grösserer Wert für die charakteristische Temperatur resultiert als im Bereich von 90 bis 293° K.

In der Auswertung wurde unberücksichtigt gelassen, dass die charakteristische Temperatur sich allein schon wegen der thermischen Ausdehnung ändern muss, womit auch die Nullpunktsenergie eine andere wird. Die Formel für den Faktor a würde dann genauer lauten:

$$a = \frac{3\,h^2 N}{k}\left\{\frac{1}{A\,\Theta_{T_1}\,d_{T_1}^2}\,\frac{\Phi(x_1)}{x_1} - \frac{1}{A\,\Theta_{T_2}\,d_{T_2}^2}\,\frac{\Phi(x_2)}{x_2}\right\}$$

$$+\frac{1}{4}\left\{\frac{3\,h^2\,N}{k\,A\,\Theta_{T_1}\,d_{T_1}^2} - \frac{3\,h^2\,N}{k\,A\,\Theta_{T_2}\,d_{T_2}^2}\right\} \qquad \Big| \quad x_1 = \frac{\Theta_{T_1}}{T_1}, \quad x_2 = \frac{\Theta_{T_2}}{T_2}$$

Der Einfluss der thermischen Ausdehnung auf die charak-

teristische Temperatur kann man nach der von BORN und v. KÀRMÀN angegebenen Beziehung abschätzen.

$$\Theta = \sqrt[3]{\frac{3}{4\pi}\,\frac{N}{V}}\,\frac{h}{k}\,c_m = \sqrt[3]{\frac{3}{2\pi}}\,\frac{h}{k}\,\frac{c_m}{d}$$

c_m ist die mittlere Schallgeschwindigkeit. Ihre Temperaturabhängigkeit ist nicht bekannt, dagegen die Änderung der Gitterkonstanten; sie beträgt im Bereich von 90 bis 293° K 7,3‰ (durch Integration in Fig. 2 bestimmt). Die Verschiedenheit in der Nullpunktsenergie hat zur Folge, dass die Kurve $a = f(\Theta)$ etwas höher liegt. Bei Aufsuchen der Θ-Werte ergeben sich Werte, die um 3 bis 5° grösser sind. Damit sehen wir, dass auch die genaue Berücksichtigung des Einflusses der thermischen Ausdehnung zu keinem wesentlich verschiedenen Resultat führt.

Für die Auswertung der Messergebnisse wurde richtigerweise vorausgesetzt, dass der Atomfaktor f (für das ruhend gedachte Atom) temperaturunabhängig ist. Nicht ohne weiteres darf man aber erwarten, dass bei Annahme eines Quantensprunges kein wesentlicher Einfluss auf die Streufunktion des Atoms besteht. SIMON verzichtet darauf, ein bestimmtes Modell für die beiden Zustände der inneratomaren Umwandlung anzugeben. Nimmt man an, der Quantensprung bestehe in der Lockerung eines Elektrons beim Übergang zu höheren Temperaturen, so lässt sich sagen, dass verglichen mit den Anregungsenergien des gasförmigen Li-Ions (> 20 El.-Volt) die von SIMON angegebene Umlagerungsenergie (0,018 El.-Volt) sehr klein ist. Es könnte sich also nicht um einen Übergang handeln wie er beim Li-Gas vorkommt, sondern müsste ein für den festen Körper charakteristischer Vorgang sein. Dabei ist wegen des geringen Energieunterschiedes der beiden hypothetischen Quantenzustände zu erwarten, dass die Änderung der Streufunktion des Li-*Ions* nur gering ist, während der Einfluss des Valenzelektrons, wenn dieses an dem Umlagerungsprozess beteiligt ist, sich nur unter so kleinen Abbeugungswinkeln geltend macht, dass die obigen Messungen davon unberührt bleiben.

Es sei hier erwähnt, dass die freien Elektronen der Metalle ja auch einen Beitrag zur spezifischen Wärme liefern. Dieser lässt sich nach der Formel von SOMMERFELD ([50]) berechnen:

$$C_{\mathrm{el}} = \frac{\pi^2 n m k}{h^2} \cdot \left(\frac{8\pi V}{3 n N}\right)^{2/3} R\,T$$

$$= 3{,}26 \cdot 10^{-5}\, V^{2/3} \cdot n^{1/3} \cdot T \text{ cal/grad grAtom}$$

m Masse des Elektrons
V Volumen pro grAtom bei der Temperatur T
n Zahl freier Elektronen pro Atom

Führt man die Auswertung für Lithium durch, so ergibt sich, dass im betrachteten Temperaturbereich von 90 bis 293° K der Anteil der Leitungselektronen an der spezifischen Wärme vernachlässigbar ist.

Die vom atomaren Aufbau ausgehende Debye-Waller'sche Theorie der Temperaturabhängigkeit der Röntgeninterferenzen ist jedenfalls besser fundiert als die mit dem Schwingungsspektrum des Kontinuums arbeitende Debye'sche Theorie der spezifischen Wärme. Genau genommen gibt es nicht eine einzige Substanz, deren spezifische Wärme sich durch eine D.-F. im ganzen Temperaturgebiet wiedergeben lässt. Und wie BLACKMAN[51])[52]) neuerdings durch eingehende Diskussion der Unterschiede zwischen dem Schwingungsspektrum des Kontinuums und dem des Gitters gezeigt hat, ist dies auch gar nicht zu erwarten.

Auffallend ist, dass die kubisch kristallisierenden Elemente, deren spezifische Wärme sich durch eine D.-F. in einem weiten Temperaturbereich gut wiedergeben lässt, fast alle kubisch flächenzentriertes Gitter (A1-Typ) aufweisen. Von den Elementen, bei denen SIMON einen Quantensprung annimmt, sind Lithium, Natrium und Kalium kubisch raumzentriert (A2-Typ), Diamant, graues Zinn und Silicium haben Diamantstruktur (A4-Typ). Bei Substanzen von hexagonaler Kristallstruktur (A3-Typ, z. B. Beryllium) wird es der Struktur zugeschrieben, dass die spezifische Wärme sich nicht durch eine D.-F. wiedergeben lässt. Die Art des Kristallgitters dürfte auch bei Lithium mit ein Grund für die beobachtete Anomalie sein.

Es ist also nicht ausgeschlossen, dass bei Lithium die Abweichung der C_v-Kurve vom theoretischen Verlauf einer D.-F. auf der Unzulänglichkeit der Theorie beruht. Jedenfalls verlangen die bisher vorliegenden Beobachtungen nicht notwendig die Annahme der Existenz eines Quantensprunges im festen Lithium.

Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER möchte ich auch an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und das stete fördernde Interesse am Fortgang derselben meinen herzlichsten Dank aussprechen.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H.

Zusatz bei der Korrektur: Kürzlich hat K. FUCHS die Methode von WIGNER und SEITZ (zur Berechnung der Gitterenergie und Kompressibilität einwertiger Metalle) erweitert und die elastischen Konstanten der Alkalien berechnet. Mit diesen theoretischen Werten der elastischen Konstanten ergibt sich für Lithium die charakteristische Temperatur $\Theta = 354°$ bzw. $\Theta = 339°$ [Proc. Roy. Soc. London A **153** (1936), 622].

Literaturverzeichnis.

1) E. Ahrens, Ann. Physik **21** (1934), 169.
2) A. Rusterholz, Helv. phys. Acta **8** (1935), 39.
3) M. Ruhemann und F. Simon, Z. physik. Chem. A **138** (1928), 1.
4) W. L. Bragg und E. J. Williams, Proc. Roy. Soc. London A **152** (1935), 231 u. a.
5) W. H. Keesom und J. A. Kok, Proc. Amsterdam **35** (1932), Nr. 6; Comm. Leiden Nr. 221e.
6) R. Ewald, Ann. Physik **44** (1914), 1213.
7) F. Simon, Ann. Physik **68** (1922), 241.
8) L. Pauling, Physical Rev. **36** (1930), 430.
9) F. Simon und Cl. v. Simson, Z. Physik **21** (1924), 168.
10) S. Cristescu und F. Simon, Z. physik. Chem. B **25** (1934), 273.
11) J. Weigle und H. Saini, C. r. Soc. Phys. Genève **51** (1934), 147 und 225.
12) J. Weigle und F. Huber, C. r. Soc. Phys. Genève **51** (1934), 150.
13) P. Ehrenfest, Proc. Amsterdam **36** (1933), 153; Comm. Leiden, 1933, Suppl. 75b.
14) E. Justi und M. v. Laue, Ber. Berl. Akad. 1934, 237; Physik. Z. **35** (1934), 945.
15) K. Clusius und A. Perlick, Z. physik. Chem. B **24** (1934), 313.
16) A. Smits — K. Clusius und A. Perlick — A. Eucken, Physik. Z. **35** (1934), 914, 918, 954.
17) F. Simon, Ber. Berl. Akad. 1926, 477.
18) W. Schottky, Physik. Z. **23** (1922), 448.
19) F. Simon und R. Bergmann, Z. physik. Chem. B **8** (1930), 255.
20) A. Smits und C. H. Mac Gillavry, Z. physik. Chem. A **166** (1933), 97.
21) F. Simon, Ergebn. d. exakt. Naturw. **9** (1930), 222.
22) F. Simon und R. C. Swain, Z. physik. Chem. B **28** (1935), 189.
23) E. Grüneisen, Ann. Physik **16** (1933), 530.
24) F. A. Lindemann, Diss. Berlin 1911.
25) E. Grüneisen, Ann. Physik **39** (1912), 257.
26) W. Braunbek, Z. Physik **38** (1926), 549.
27) P. Debye, Verh. dtsch. physik. Ges. **15** (1913), 678.
28) P. Debye, Ann. Physik **43** (1914), 49.
29) I. Waller, Z. Physik **17** (1923), 398.
30) I. Waller, Ann. Physik **83** (1927), 153.
31) E. Schrödinger, Physik. Z. **15** (1914), 79.
32) Handb. d. Experimentalphysik VII/2 (1928), 64, 66.
33) A. W. Hull, Physical. Rev. **10** (1917), 661.
34) J. M. Bijvoet und A. Karssen, Proc. Amsterdam **23** (1922). 1365; Rec. trav. chim. Pays-Bas **42** (1923), 859.
35) F. Simon un E. Vohsen, Z. physik. Chem. **133** (1928), 165.
36) B. Arakatzu und P. Scherrer, Helv. phys. Acta **3** (1930), 428.
37) G. W. Brindley, Phil. Mag. **9** (1930), 193.
38) R. W. James und G. W. Brindley, Phil. Mag. **12** (1931), 81.
39) D. R. Hartree, Proc. Camb. Phil. Soc. **24** (1928), 89 und 111.

[40]) J. J. Shonka, Physical Rev. **43** (1933), 947.
[41]) H. Staub, Helv. phys. Acta **7** (1934), 3.
[42]) A. Rusterholz, Helv. phys. Acta **4** (1931), 68.
[43]) Handb. d. wiss. und angew. Photographie V (1932), 328.
[44]) F. Luft, Photogr. Korresp. **69** (1933), Nr. 11.
[45]) J. M. Bijvoet und A. Karssen, Rec. trav. chim. Pays-Bas **43** (1924), 680.
[46]) J. M. Bijvoet, A. Claassen und A. Karssen, Proc. Amsterdam **29** (1926), 1286.
[47]) G. W. Pankow und P. Scherrer, Helv. phys. Acta **7** (1934), 645.
[48]) R. Andriessen, Physica **2** (1935), 417.
[49]) I. Waller und R. W. James, Proc. Roy. Soc. London A **117** (1927), 214.
[50]) A. Sommerfeld, Z. Physik **47** (1928), 1.
[51]) M. Blackman, Proc. Roy. Soc. London A **148** (1935), 365 und 384.
[52]) M. Blackman, Proc. Roy. Soc. London A **149** (1935), 117 und 126.