Physics. — Ueber die spezifische Wärme des flüssigen Heliums. Von W. H. KEESOM und K. CLUSIUS. Communication N<sup>0</sup>. 219e from the KAMERLINGH-ONNES Laboratory at Leiden.

(Communicated at the meeting of April 2, 1932.)

§ 1. Einleitung. Die spez. Wärme des flüssigen Heliums ist bereits Gegenstand einer Untersuchung gewesen. DANA und KAMERLINGH ONNES<sup>1</sup>) haben die spez. Wärmen beim Sättigungsdruck zwischen 4.05° und 2.61° K mitgeteilt und festgestellt, dass in diesem Temperaturbereich der Verlauf der Messdaten in erster Näherung durch eine lineare Funktion wiedergegeben werden kann.

Es war wünschenswert, unsere Kenntnisse über diesen Gegenstand zu erweitern und nach tieferen Temperaturen vorzudringen als es den genannten Forschern möglich war. Dazu gab besonders der Umstand Anlass, dass flüssiges Helium offenbar in zwei verschiedenen Zuständen existiert, die bei etwa  $2.19^{\circ}$  K ineinander überzugehen scheinen <sup>2</sup>).

Besonders dürfte man auch erwarten durch Messungen der spezifischen Wärme unter höherem Druck die dadurch verursachte Verschiebung des Umwandlungspunktes messend verfolgen zu können. Zu dem Zweck wurde das Kalorimetergefäss so konstruiert dass es die geplanten Drucke auszuhalten vermag.

Äussere Umstände haben veranlasst, dass bis jetzt Messungen der spezifischen Wärme bei höheren Drucken noch nicht haben stattfinden können. Dagegen hat der Verlauf der Umwandlungskurve aus bei verschiedenen Drucken aufgenommenen Abkühlungskurven genügend festgelegt werden können. Die in dieser Hinsicht gewonnenen Daten sind schon publiziert worden <sup>3</sup>).

Wir hatten auch gehofft die bezüglich der spezifischen Wärmen unter Sättigungsdruck erhaltenen Daten noch durch weitere Messungen zu vervollständigen. Weil diese geplante Fortsetzung der Arbeit aber jedesmal verschoben werden musste, glauben wir jetzt die Veröffentlichung nicht länger aufschieben zu dürfen.

§ 2. Beschreibung der Apparatur. Fig. 1 vermittelt eine Anschauung von den wesentlichsten Teilen der Apparatur, bei deren Aufstellung die in

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) L. I. DANA and H. KAMERLINGH ONNES. These Proceedings, 29, 1061, 1926; Comm. Leiden N<sup>0</sup>. 179d.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) W. H. KEESOM und M. WOLFKE. These Proceedings, **31**, 90. 1928; Comm. Leiden N<sup>3</sup>. 190b. Die in dieser Veröffentlichung angegebene Temperatur von 2.30° K. ist nach der Temperaturskala von W. H. KEESOM, SOPHUS WEBER und G. SCHMIDT, These Proceedings, **32**, 1314, 1929; Comm. Leiden N<sup>0</sup>. 202c, geändert worden.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) These Proceedings 34, 605, 1931; Comm. Leiden N<sup>0</sup>. 216b.

diesem Institut gemachten Erfahrungen über die Messung spez. Wärmen bei Heliumtemperaturen nutzbringend verwendet wurden 1). In einem



Heliumkryostaten ist das Kalorimeter A vom einem Messingzylinder B hochvakuumdicht umschlossen. Ein nach oben weiter werdendes Neusilberrohr N gestattet, den Raum zwischen dem Messingmantel und dem Kalorimeter nach Bedarf zu evakuieren oder mit etwas Heliumgas zu beschicken, um den Temperaturausgleich mit dem Bad zu ermöglichen. Die Verwendung des Metallmantels bietet für das Kalorimeter den denkbar besten Schutz gegen Einstrahlung. Um auch die von oben her durch das Neusilberrohr einfallende Energie möglichst abzuschwächen, war an der Uebergangstelle zum weiteren Rohr ein Metallschirm S angelötet, der vom Bade her ebenfalls auf tiefe Temperatur gekühlt wurde. Die Entleerung des Messraumes erfolgte mittels einer dreistufigen Gaedeschen Stahlpumpe, die durch ein Glasrohr von 50 mm Durchmesser mit dem oberen Ende des Neusilberrohrs verbunden war. Das Kalorimeter selbst besteht aus zwei Teilen : dem einschraubbaren Kern. der die Organe zur Zuführung der Energie und zur Temperaturmessung trägt, und dem eigentlichen Kalorimetergefäss, das zur Aufnahme des flüssigen Heliums dient.

Der Kern weist dieselben Konstruktionsmerkmale auf, wie der entsprechende von KEESOM und VAN DEN ENDE benutzte Apparatenteil. Doch war noch in zweierlei Hinsicht verbessert; einmal kam nämlich zur Temperaturmessung das im vorliegenden Falle vorzüglich geeignete Phosphorbronzethermometer erstmalig zur Anwendung<sup>2</sup>), das wahlweise mit einem gealterten Konstantanthermometer benutzt werden konnte und wieder in einer Heliumatmosphäre hing. Ausserdem wurde die Durchführung der Zuleitung zu den Thermometerdrähten durch ein zierliches Glaskreuz Kvorgenommen, was gegenüber der früher verwendeten Anordnung nicht nur eine wesentliche Platzersparnis, sondern vor allem einen schnellen Temperaturausgleich in diesem am Kern notwendigen Anhängsel sichert.

Das Kalorimeter besteht aus 1 mm dickem Kupferblech und hat ein Gewicht von 180.9 g. Es wird im Messingmantel mit Hilfe dreier stählerner Zentrierspitzen in seinem oberen Drittel und einer Fussspitze in einer definierten Lage gehalten. Die Fussspitze ruht dabei in einem Glashütchen, das am Boden des Messingmantels befestigt ist. Zum Kalorimeter führen

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) W. H. KEESOM und J. N. VAN DEN ENDE. These Proceedings 33, 243, 1930; Comm. Leiden N<sup>0</sup>. 203d.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) W. H. KEESOM und J. N. VAN DEN ENDE. These Proceedings 32, 1171, 1929; Comm. Leiden N<sup>0</sup>. 203c.

zwei Contracidkapillaren C von etwa 0.8 mm äusserem Durchmesser, von denen die eine über ein Ventil mit der Hochdruckleitung des Heliumkompressors und die andere mit einem im flüssigen Helium liegenden Absperrventil  $V^1$ ) verbunden ist. Unterhalb dieses Ventils führt eine Zweigleitung zu einem Präzisionsmanometer; das Kalorimeter selbst war auf einen Druck von etwa 50 atm. geprüft. Die Kapillaren sind gasdicht durch den Neusilber-Deckel des Messinggefässes geführt und im Kalorimeter eingelötet, nachdem sie zur Verringerung der Wärmeübertragung zwischen Bad und Kalorimeter noch eine kreisförmige Biegung erfahren haben. Im Deckel sind noch zwei Glaskreuze von ähnlicher Konstruktion wie das beim Kern verwandte mittels eingeschmolzener Nickelstahlröhrchen eingelötet, die zur Durchführung der Heizzuleitungen und der Potential- und Stromleitungsdrähte für die Temperaturmessung dienen.

Zur Füllung des Kalorimeters wurde das Heliumbad unter vermindertem Druck sieden gelassen. Nachdem alle Metallteile auf die entsprechende niedrige Temperatur abgekühlt waren und durch Oeffnen des Absperrventils die Verbindung mit dem gut evakuierten Kalorimeter hergestellt war, wurde jetzt der Druck über der Heliumoberfläche plötzlich auf 1 Atmosphäre erhöht. Man konnte dann beobachten, dass der Heliumspiegel rasch zu fallen begann und nach etwa 30 Sekunden ruckartig zum Stehen kam : das flüssige Helium war dann durch die engen Kapillaren durchgepresst worden und erfüllte das Kalorimeter. Um ganz sicher zu sein, dass die Füllung vollständig war, konnte man jetzt nach dem Schliessen des Absperrventils vom Kompressor her ein wenig Ueberdruck (ca. 2 Atm.) auf das Helium geben und beobachten, ob dass Manometer an der anderen Kapillare sofort ansprach. Dies war stets der Fall. Die nun folgende Entspannung auf den Sättigungsdruck wurde unter genauer Beobachtung der Kalorimetertemperatur vorgenommen und diese im endgültigen Augenblick des Schliessens der Ventile ermittelt.

Das Evakuieren bereitete recht grosse Schwierigkeiten. Es ergab sich aber, dass sich, nach etwa 45 Minuten währendem Pumpen, während dessen die Badtemperatur dauernd so niedrig wie irgend angängig (etwa  $1.3^{\circ}$  K) gehalten wurde, mehr und mehr ein deutlich aufwärts gerichteter Temperaturgang des Kalorimeters einstellte. Das Vakuum war inzwischen ständig besser geworden (ca.  $10^{-4}$  mm Hg); dabei war durch kurze Heizstösse das am Kalorimeter möglicherweise absorbierte Gas möglichst entfernt worden. Die Messungen konnten dann beginnen und ergaben bereits bei  $1.5^{\circ}$  K brauchbare und gut reproduzierbare Werte.

§ 3. Kalibration des Thermometers. Die Thermometer wurden in flüssigem und festem Wasserstoff mittels zweier Pt-Widerstandsthermometer und im flüssigen Helium unter exakter Beobachtung des Dampfdruckes sorgfältig kalibriert, wobei zur Widerstandsmessung ein Potentio-

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vgl. etwa L. I. DANA und H. KAMERLINGH ONNES. These Proceedings 29, 1051, 1926; Comm. Leiden N<sup>0</sup>. 179c.

meter nach DIESELHORST vortreffliche Dienste leistete. Da später nur Messungen im Gebiete des flüssigen Heliums und nur mit dem empfindlichen Phosphorbronzethermometer ausgeführt wurden, sei die Wiedergabe der Unterlagen hier auf diese Werte beschränkt.

Pho	Kern 1930 II	
Beobachtungstag	Temp. °K	Widerstand 2
17.X.1930.	4.233	22.0240
	3.591	21.1819
	2.919	20.3606
	2.516	19.9061
	2.042	19. <del>1</del> 072
	1.524	18.9061
	1.158	18.4953
	1. <b>473</b>	18.8253
	1.831	19.2046
	2.149	19.5001
	2.597	19.9909
	2.917	20.3544
	3.299	20.8124
	3.586	21.1706
	4.013	21.7292
	4.351	22.1789
	4.287	22.0959
	4.219	21.9990
21 . 21 1020	4 220	22 0074
21. 11. 1930.	7.220	19 6160
	2.273	19.0100
27.XI.1930.	4.163	21.9330

TABELLE I.

Zur Sicherheit wurde an jedem Messtage die eine und andere Temperatur nachgemessen und stets in Uebereinstimmung mit den früher erhaltenen Werten gefunden. Die Temperatur wurde von den neu ermittelten Dampfdruckkurven des flüssigen Heliums abgeleitet <sup>1</sup>). Der Temperaturverlauf des Widerstandes bei dem benutzten Thermometer war wie schon früher gefunden — zwischen 1.15° K und 4.35° K nahezu linear. Der Benutzung dieses Thermometers ist vor allem die erhebliche Steigerung der Messgenauigkeit zu danken, die in der vorliegenden Arbeit erreicht wurde. Die Temperaturen wurden von einer in sehr grossem Masstab hergerichteten Zeichnung abgelesen, bei der alle gewonnenen Messpunkte vorzüglich auf einer Kurve lagen; es scheint jedoch zwischen den mit steigender und fallender Temperatur gemessenen Daten insofern ein kleiner Unterschied zu bestehen, als ersteren gegenüber den letzteren nahe der Fehlergrenze ein etwas grösserer Widerstandswert zugeordnet ist. Diese Störung dürfte jedoch sehr gering sein und macht in einem Falle maximal 0.010° gegenüber der als richtig angesehenen Kurve aus.

§ 4. Heizenergie. Die Messung geschah auf dem früher angegebenen Wege durch Beobachtung der Stromstärke I im Heizkreis, des Spannungsabfalls E am Heizwiderstand mittels eines Präzisionsampère-bezw. Voltmeters und durch geeignete Wahl der Heizzeit t, die nach der früher beschriebenen Methode<sup>2</sup>) durch eine Uhr mit Sekundenpendel festgelegt wurde. Der Heizwiderstand w betrug ca. 64.1 Ohm bei flüssiger Heliumtemperatur, sodass die im Kalorimeter bei einer Messung entwickelte Wärmemenge sich zu  $\frac{E \cdot I}{1 + \frac{w}{w'}} \cdot \frac{t}{4.1824}$  cal berechnet. Durch das mit w'

behaftete Glied wird der Stromverbrauch des Spannungsmessers berücksichtigt, wenn dessen Widerstand samt Zuleitung gerade w' beträgt. Diese Korrektur machte ca. 6 % im vorliegenden Falle aus.

§ 5. Thermische und sonstige Eigenschaften des Kalorimeters. Es ist nun notwendig, besonders auf einige wichtige thermische Eigenschaften des Kalorimeters kurz einzugehen. Am meisten steht dabei die Frage nach der Schnelligkeit und der Vollständigkeit des Temperaturausgleichs im Vordergrund des Interesses. Wie aus der hier gegebenen Beschreibung hervorgeht, war eine Vorrichtung zur Rührung des Kalorimeterinhalts, die sich auf elektromagnetischem Wege hätte bewirken lassen, nicht vorgesehen. Die Erfahrung lehrte, dass in der Tat der Temperaturausgleich nach etwa 4 Minuten unterhalb bis höchstens 6 Minuten oberhalb des Dichtemaximums vollzogen war. Die Fig. 2 zeigt eine typische Beobachtung mittlerer Güte über den Temperaturverlauf einer Messung. Die Abszisse gibt die Zeit, die Ordinate die Ablesung an der Kompensationsbank. Man erkennt den linearen Anstieg der Vorperiode, den starken

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) W. H. KEESOM, SOPHUS WEBER und G. NØRGAARD. These Proceedings **32**, 864, 1929 : Comm. Leiden N<sup>0</sup>. 202b und W. H. KEESOM, SOPHUS WEBER und G. SCHMIDT I. c. <sup>2</sup>) W. H. KEESOM und H. KAMERLINGH ONNES. These Proceedings, **17**, 894, 1915 ;

Temperatureffekt der Hauptperiode mit dem anschliessenden Absinken der Temperatur durch das Abströmen der Energie vom Kern in das Kalori-



meter, sowie die anschliessende Nachperiode. Man könnte im Zweifel sein, ob der Temperaturausgleich trotz der hervorragenden Temperatur-Leitfähigkeit des Kupfers genügend ist. Doch sprechen dafür folgende Umstände : Das Kalorimeter wird oben erwärmt. Bei Temperaturen unterhalb des Dichtemaximums senkt sich also die erhitzte Flüssigkeit in Schlieren in die kälteren Teile hinab und begünstigt den Temperaturausgleich durch mechanische Strömung. Oberhalb des Dichtemaximums schwimmt dagegen die spezifisch leichter gewordene Flüssigkeit auf den kälteren Teilen und der Temperaturausgleich kann nur durch Leitung der Wand erfolgen. Wäre der Ausgleich sehr mangelhaft, so würde nach der Heizung das Thermometer eine zu hohe Temperatur anzeigen, sodass eine zu kleine spezifische Wärme resultieren müsste. Nun zeigen aber die Ergebnisse dieser Arbeit gute Uebereinstimmung mit den Resultaten von DANA und KAMERLINGH ONNES innerhalb der Fehlergrenzen, bei deren Versuchen eine partielle Ueberhitzung infolge einer eingebauten Rührung nicht möglich war. Damit wird man zu der Annahme geführt, dass der beobachtete Temperaturausgleich bei unseren Versuchen tatsächlich genügend war und damit auch a fortiori bei Temperaturen unterhalb des Dichtemaximums ausreichte.

Trotz wiederholter Versuche erwies es sich als unmöglich, die Wärmekapazität des leeren Kalorimeters durch Messungen zu erfassen. Eine einfache Rechnung zeigt in der Tat, dass das Kalorimeter und der gleichfalls überwiegend aus Kupfer aufgebaute 77.9 g. wiegende Kern bei etwa 4° K nur einen Wärmeinhalt von  $3.5 \times 10^{-3}$  cal repräsentieren, falls das Debijesche T<sup>3</sup>-Gesetz hier seine Gültigkeit behält. Bei etwa 2° K würden erst ca. 1600 kg Kupfer die gleiche Wärmekapazität wie das mit Helium gefüllte Gefäss aufweisen. Wir haben es also mit einem idealen Kalorimeter zu tun, dessen Wärmekapazität praktisch gleich null zu setzen ist. Eine Fehlermöglichkeit verlangt jedoch kurze Diskussion: der mit Helium bei Zimmertemperatur unter 100 cm Druck<sup>1</sup>) gefüllte Kern würde einen gewissen Wärmeeffekt zeigen, wenn das Helium bei einer bestimmten Temperatur in ihm flüssig wäre, um bei der folgenden Heizperiode zu verdampfen. Man kann jedoch abschätzen, dass dieser Effekt erst bei 1.5° K und ungefähr 5 mm Druck eintreten könnte<sup>2</sup>).

Zur Mengenmessung des Heliums musste ausser der Fülltemperatur und der dadurch gegebenen Dichte noch das Volumen des Kalorimeters genau bekannt sein. Dieses wurde bei Zimmertemperatur durch eine exakte volumenometrische Messung mit Hilfe eines mit Quecksilber ausgewogenen Vergleichkölbchens von etwa gleichem Inhalt ermittelt und mit Hilfe des linearen Ausdehnungskoeffizienten des Kupfers<sup>3</sup>) auf Heliumtemperatur umgerechnet. Das Volumen ergab sich aus drei unabhängigen Messreihen bei 18° C zu 81.83 cm<sup>3</sup> nach Anbringung aller Korrekturen mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm$  0.10 cm<sup>3</sup>. Aus diesem Werte erhält man durch Multiplikation mit dem Faktor 0.99045 das Volumen bei 4° K zu 81.05  $\pm$  0.10 cm<sup>3</sup>.

Aus dieser Art der Mengenmessung geht hervor, dass die in den Kapillaren zurückbleibende Flüssigkeit nicht in Rechnung gestellt wurde. Wie eine Ueberschlagsrechnung zeigt, beträgt der so hervorgerufene Mengenfehler im ungünstigsten Falle 0.05 %, ist also gegenüber den durch zufällige Streuungen verursachten Fehlern gänzlich zu vernachlässigen.

§ 6. Wärmeverluste und andere Korrekturen. Wie aus der linearen Beschaffenheit der alle 30 Sekunden erfolgten Gangbeobachtungen hervorgeht, hat man anzunehmen, dass die Wärmeübergänge zur Umgebung regelmässig und unbeeinflusst durch die Heizperiode erfolgten, sodass die entsprechenden Korrekturen sich willkürfrei anbringen liessen.

Allerdings stellen die so erhaltenen Werte nicht immer direkt die spezifischen Wärmen beim Sättigungsdruck dar, da ja das Kalorimeter infolge der thermischen Kontraktion der Flüssigkeit meist nur teilweise gefüllt ist. Schliesst man aber durch Verwendung von Ueberdruck die Bildung der Dampfphase aus, so erhält man die spezifische Wärme  $C_{\nu}$  und keine Daten, aus denen  $C_s$  einfach ableitbar wäre. Wir haben daher den Dampfraum nach Massgabe der Dampfdruckmessungen von KEESOM, WEBER, NØRGAARD und SCHMIDT in entsprechender Weise korrigiert, wie es bei

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Der Fülldruck hätte besser und ohne Beeinträchtigung der Wärmeübertragung kleiner sein können.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) Spätere Messungen der Wärmekapazität des Heizkerns, vergl. W. H. KEESOM und J. N. VAN DEN ENDE, These Proceedings, **35**, 143, 1932, Comm. Leiden N<sup>0</sup>. 219*b*, Fig. 8, haben inzwischen ergeben, dass dieser Effekt aber nur etwa <sup>1</sup>/<sub>500</sub> der Wärmekapazität des im Kalorimetergefäss enthaltenen flüssigen Heliums ausmacht.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) W. H. KEESOM, F. P. G. A. J. VAN AGT und Miss A. F. J. JANSEN. These Proceedings 29, 786, 1926; Comm. Leiden N<sup>0</sup>. 182a.

DANA und KAMERLINGH ONNES geschehen ist. Doch fiel letztere Korrektur nur bei der zweiten Messreihe ins Gewicht, da die erste mit einer Füllung in der Nähe des Dichtemaximums des Heliums unternommen wurde, sodass ein merklicher Dampfraum nicht entstand.

§ 7. Verfahren bei den Versuchen: Nachdem das Kalorimeter aufeinanderfolgend mit flüssiger Luft, flüssigem Wasserstoff und endlich flüssigem Helium abgekühlt worden war, wurde es in der beschriebenen Weise unter genauer Beobachtung der Temperatur gefüllt und so weit wie möglich abgekühlt. Die tiefste erreichbare Temperatur lag infolge der vielen in den Kryostaten führenden Metallteile nicht tiefer als 1.3° K.

Bei jedem Abkühlungsprozess wurde eine Abkühlungskurve aufgenommen, um das Verhalten der spezifischen Wärme schon rein qualitativ erfassen zu können. Nach dreiviertelstündigem Pumpen war dann ein genügendes Vakuum hergestellt, um die sukzessiven Aufheizungen zur Messung der spezifischen Wärme folgen zu lassen.

## § 8. Ergebnisse und Diskussion.

a. In Fig. 1 von Mitteilung N<sup>0</sup>. 216b wurde schon eine der erhaltenen Abkühlungskurven aufgetragen. Aus dem Aussehen der Kurve kann geschlossen werden, dass unterhalb von 2.19° K die spez. Wärme grösser sein muss als oberhalb. Wie ein Vergleich mit den anderen erhaltenen Resultaten zeigt, spiegelt die Abkühlungskurve in der Tat den Verlauf der spez. Wärme bis in alle Einzelheiten wieder.

Die Resultate von zwei Messtagen sind für die spez. Wärmen C, auf Fig. 3 vereinigt und mit allen wesentlichen Unterlagen in den Tabellen II und III niedergelegt. Am meisten fällt sofort das starke Maximum bei 2.19° K auf. Während sämtliche bisher am Helium beobachteten Anomalien nur als relativ geringfügige Effekte in Erscheinung treten, zeigt sich



Messung vom 4.12.30.										
Versuchs- nummer	Heizstrom <i>I</i> in Milliampère	Heizzeit <i>t</i> in Sekunden	Heizspannung in Volt	Korrigierte sekundliche Energiezufuhr in Watt	KorrigierteMittel-sekundlichetemperaturEnergiezufuhr $\overline{T}$ in Watt°K.		Wärme- kapazität des Systems Cal/°K.	Spez. Wärme Cs im Sättigungs- zustand Cal/ <sup>o</sup> K. g		
1	48.3	30	3.038	0.1423	1.979	0.072	14.160	1.212		
2	48.3	8	3.046	0.1426	2.223	0.032	8.517	0.729		
3	48.0	18	3.014	0.1403	2.298	0.085	7.096	0.608		
4	48.2	24	3.022	0.1413	2.420	0.122	6.637	0.568		
5	48.5	18	2.995	0.1418	1.720	0.077	7.915	0.678		
6	48.4	24	3.026	0.1421	2.058	0.057	14.282	1.223		
7	47.8	12	2.987	0.1385	2.114	0.019	20.883	1.788		
8	48.0	20	3.003	0.1397	2.144	0.028	23.841	2.041		
9	47.8	20	2.995	0.1389	2.176	0.025	26.522	2.271		
10	48.3	30	3.026	0.1418	2.235	0.081	12.537	1.073		
11	47.8	36	2.987	0.1385	2.440	0.187	6.365	0.545		
12	48.0	36	3.022	0.1407	<b>2.</b> 682	0.219	5.523	0.473		

TABELLE II.

Anm.: Der Widerstand im Voltmeterkreis betrug 2000 Ohm.; der Kalorimeter enthielt 11.679 g Helium; die Fülltemperatur war 2.708° K.

315

Messung vom 11.12 30.									
Versuchs- nummer	Heizstrom I in Milliampère	Heizzeit <i>t</i> in Sekunden	Heizspannung in Volt	Korrigierte sekundliche Energiezufuhr in Watt	Mittel- temperatur T °K.	Temperatur- differenz △ T Grad K.	Wärme- kapazität des Systems Cal/ <sup>o</sup> K.	Dampfraum- korrektur pro g Substanz	Spez. Wärme Cs im Sättigungs- zustand Cal/°K. g
1	43.6	12	2.685	0.1101	1.404	0.123	2.565	_	0.252
2	43.6	16	2.680	0.1098	1.478	0.133	3.142	_	0.308
3	43.0	20	2.668	0.1078	1.609	0.128	4.025	-	0.395
4	43.0	24	2.666	0.1077	1.790	0.086	7.184	-	0.705
5	43.2	32	2.678	0.1087	1.930	0.086	9.667	-	0. <b>94</b> 9
6	43.2	46	2.680	0.1088	2.047	0.090	13.288	_	1.304
7	42.8	34	2.646	0.1064	2.136	0.049	17.646	_	1.732
8	43.1	42	2.680	0.1084	2.192	0.050	21.788		2.139
9	43.0	42	2.666	0.1077	2.300	0.066	8.191	- 0.015	0.788
10	43.2	32	2.682	0.1089	2.487	0.140	5.947	- 0.019	0.565
11	43.3	72	2.682	0.1096	1.808	0.258	7.277	-	0.714
12	43.3	170	2.684	0.1092	2.098	0.273	16. <b>4</b> 9 <b>2</b>	_	1.619
13	43.3	42	2.690	0.1095	2.334	0.164	6.699	- 0.015	0.642
14	43.25	60	2.692	0.1094	2.564	0.272	5.767	- 0.019	0.546
15	43.25	76	2.694	0.1095	2.888	0.343	5.798	<b>– 0</b> .011	0.558
16	43.3	78	2.698	0.1098	3.280	0.296	6.913	+ 0.003	0.682
17	43.25	78	2.700	0.1098	3.588	0.276	7. <b>4</b> 11	+ 0.016	0.743
18	43.2	66	2.692	0.1093	3.865	0.225	7.659	+ 0.034	0.786
19	43.1	66	2.684	0.1087	4.098	0.167	10. <b>26</b> 6	+ 0.069	1.076
Anm.: Der Widerstand im Voltmeterkreise betrug 1000 Ohm; der Kalorimeter enthielt 10.188 g Helium; die Fülltemperatur war 4.245° K.									

TABELLE III.

gerade die Messung der spez. Wärme als ausserordentlich geeignet, um einen Ueberblick über die hier waltenden energetischen Verhältnisse zu erlangen.

Wie man sieht, ist die Präzision bis zu den tiefsten Temperaturen vorzüglich, was vor allem der Anwendung des Phosphorbronzethermometers zuzuschreiben ist, da dessen vorzügliche, gleichmässige Empfindlichkeit noch Temperaturerhöhungen von 0.05 Grad auf etwa 1 % zu messen erlaubt. Dieser Umstand war für die genaue Ausmessung des Maximums besonders günstig. Die Messungen sehen wir auf etwa 3 % genau an; doch dürften die Resultate unterhalb  $1.6^{\circ}$  K mit dem doppelten Fehler versehen sein.

Einem steilen Anstieg bis zu Molwärmen von etwa 9.5 cal bei 2.19° K folgt ein plötzlicher Abfall auf etwa ein Drittel dieses Wertes, an den ein nahezu linearer Anstieg nach dem Durchlaufen eines deutlichen Minimums bei 2.65° K anschliesst. Die Messungen zwischen dem Maximum und dem Minimum zeigen auffallender Weise eine grössere Streuung, als man erwarten möchte. Man hat den Eindruck, als ob der jeweils gefundene Wert stark von Zufälligkeiten abhängig wäre. Oberhalb von 2.6° ist diese Unsicherheit wieder verschwunden.

Der Verlauf der spezifischen Wärme unterhalb  $2.19^{\circ}$  K zieht in hohem Maasse die Aufmerksamkeit auf sich. Von 1.4 bis  $1.8^{\circ}$  K kann die spezifische Wärme der gesättigten Flüssigkeit etwa durch 0.066  $T^4$  dargestellt werden. Oberhalb  $1.8^{\circ}$  K steigt sie steiler an. Es wäre vom grössten Interesse in diesem Gebiet die spezifische Wärme bei konstantem Volum zu messen.

In die Figur sind auch die nach den neuen Temperaturangaben umgerechneten Ergebnisse von DANA und KAMERLINGH ONNES eingetragen. Diese auf ganz anderem Wege erhaltenen Werte stimmen mit unseren Daten gut überein. Es ist interessant, dass z.B. der durch den tiefsten Messpunkt der genannten Forscher dokumentierte Anstieg tatsächlich vorhanden ist.

b. Von besonderem Interesse ist die Frage, ob der bei 2.19° K auftretende Effekt einer einfachen Phasenumwandlung zuzuschreiben ist oder nicht. Zu diesem Zwecke wurden dem im Vakuum befindlichen Kalorimeter stossweise sehr kleine Energiemengen unter gleichzeitiger Beobachtung der Temperatur zugeführt<sup>1</sup>). Das Ergebnis war ganz eindeutig, dass jeder Energiezufuhr stets eine Temperaturerhöhung gefolgt war. Diese wurde zwar in der Nähe von 2.19° sehr klein und darüber hinaus wieder grösser, blieb aber stets endlich. Daraus folgt, dass hier ein mit merklicher Umwandlungswärme behafteter eigentlicher Umwandlungspunkt im Sinne des Gibbs'schen Phasengesetzes nicht existiert.

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Vergl. die Messungen 7, 8, 9 vom 4.12.1930 (tab. II) und 6, 7, 8, 9 vom 11.12.1930 (tab. III). Ausserdem wurde bei einem Vorversuch das Maximum der spez. Wärme durch etwa noch 10 mal kleinere Heizstösse durchmessen und stets eine Temperaturerhöhung festgestellt.

Wir haben noch auf eine andere Weise unseren Schluss, dass bei 2.19° K keine merkliche Umwandlungswärme auftreten kann, zu erhärten gesucht. Misst man nämlich eine spez. Wärme über das Maximum in einem grossen Intervall fort, so muss der so erhaltene Wert mit dem durch graphische Integration über das gleiche Temperaturintervall erhaltenen Ergebnis übereinstimmen, falls keine merkliche Umwandlungswärme vorhanden ist. Der Versuch fällt so aus, dass zwischen 1.961 und 2.234° ein Wärmeinhalt von 0.442 cal/gramm gefunden wird, während die graphische Integration 0.441 cal/gramm ergibt, wie man es nach unsern vorher geschilderten Versuchen erwarten musste.

Obwohl also eine mit einem thermischen Effekt verbundene sprungweise Umwandlung nicht vorzuliegen scheint, so deutet doch das äusserst scharfe Maximum in der Kurve der spezifischen Wärme darauf hin, dass die vorliegende Erscheinung sich in der Hauptsache in einem sehr engen Temperaturintervall zusammendrängt. Diesem entspricht die Tatsache dass verschiedene Eigenschaften des flüssigen Heliums eine Aenderung erfahren<sup>1</sup>), die einem Sprung sehr ähnlich ist. In dem Sinne möchten wir den beobachteten Effekt noch immer als eine Umwandlung von einem Zustand II in einen Zustand I ansprechen.

c. Wenn im Vorangehenden auch das Wesen der Umwandlung näher geklärt worden ist, so muss man doch zugeben, dass uns ihre inneren Ursachen noch vollständig verborgen sind. Es scheint nicht sehr wahrscheinlich, einen einfachen Assoziationseffekt oder ähnliches annehmen zu dürfen. Analoge Erscheinungen, wie sie hier das flüssige Helium aufweist, sind bei gewissen festen Körpern, wie den Ammoniumsalzen<sup>2</sup>), festen Halogenwasserstoffen 3) und dem Methan 4) beobachtet worden 5). Hier treten innere Umwandlungen auf, die nicht scharf an eine Temperatur gebunden, sondern eben über einen grösseren Temperaturbereich verstreut sind. PAULING 6) hat eine Deutung dieses Verhaltens für gewisse Fälle in der Möglichkeit gesehen, dass bei sinkender Temperatur die Moleküle oder wenigstens Molekülbruchstücke, die zunächst im Gitter ungehinderte Drehbarkeit zeigen können, ihre Rotationsfreiheitsgrade nach und nach zugunsten von Oszillationsfrequenzen einbüssen. Wenn auch der Annahme von Rotationen beim Helium keine Bedeutung zukommt, so scheint eine innere Verwandschaft des beim Helium vorliegenden Effektes mit den in den festen Körpern aufgefundenen Anomalien insofern zu bestehen, als in der Flüssigkeit die oberhalb und unterhalb 2.19° K vorliegenden Zustände einen energetischen Unterschied aufweisen. Jedenfalls zeigt der

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) VergI. W. H. KEESOM und M. WOLFKE. These Proceedings 31, 90, 1928 : Comm. Leiden N<sup>0</sup>. 190b.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) F. SIMON, CL. VON SIMON und M. RUHEMANN. Z. f. phys. Chem. 129, 339, 1927.

<sup>3)</sup> A. EUCKEN und E. KARWAT. Z. physik. Chem. 112, 467, 1924.

<sup>4)</sup> K. CLUSIUS. Z. physik. Chem. (B) 3, 41, 1929.

<sup>5)</sup> Ein entsprechende Verhalten zeigen auch die Ferromagnetika am CURIE-punkt.

<sup>6)</sup> L. PAULING. Phys. Rev. 36, 430, 1930.

Versuchs- nummer		g Helium im Kalorimeter	Konzentration Mol/Liter	Heizstrom I in Milli-ampère	f Heizzeit im Sekunden	Heizspannung in Volt	Mittel- temperatur $\overline{T}$ °K.	Temperatur- differenz △ T Grad K.	Wärme- kapazität des Systems Cal/ <sup>o</sup> K.	Spec. Wärme Cv Cal/°K. g
4.12.30	} 1	11.679	36.02	48.3	36	3.030	<b>2</b> .960°	0.248	4.92	0.421
18.12.30	2	12.98	40.0	47.3	30	2.924	2.553	0.179	5.21	0.401
	3	12.98	40.0	47.0	50	2.920	2.956	0.291	5.30	0.408
	4	13.12	40.5	46.9	36	2.904	2.588	0.214	5.15	0.392
	5	13.12	40.5	47.4	48	2.928	3.213	0.291	5.15	0.392
	6	13.12	40.5	<b>4</b> 6.3	56	2.878	<b>3</b> .781	0.271	6.17	0.470
	7	11.92	36.8	46.7	36	2.898	4.007	0.167	6.55	0.549
Anm.: Beim Versuch 1 betrug der Widerstand im Voltmeterkreis 2000 Ohm; bei den übrigen Versuchen 1000 Ohm.										

TABELLE IV.

hier vorliegende Effekt aufs Deutlichste die Notwendigkeit, auch an prinzipiell sehr einfach strukturierten Körpern Messungen bei extrem tiefen Temperaturen vorzunehmen.

d. Wir können unsere Ergebnisse noch durch einige Daten ergänzen. die wir für die spez. Wärme  $C_{\nu}$  des flüssigen Heliums oberhalb 2.5° K erhalten haben. Diese Messungen sind in Fig. 3 und Tabelle IV ebenfalls mit eingetragen und infolge einer gewissen Unsicherheit der Mengenmessung nicht so zuverlässig wie die  $C_s$ -Messungen. Die Mengenmessung geschah in der Weise, dass die Kompressibilität des Heliums bei 2.71° K ermittelt<sup>1</sup>) und mittels des Fülldruckes die zusätzliche Menge Helium bei dieser Temperatur abgeschätzt wurde. Die  $C_{\nu}$ -Werte, deren Druckabhängigkeit nicht berücksichtigt werden konnte, steigen mit der Temperatur schwach an und zeigen somit ein ganz entsprechendes Verhalten wie die  $C_{\nu}$ -Werte des Wasserstoffs im Flüssigkeitsgebiet<sup>2</sup>). Helium scheint ausser Wasserstoff die einzige Flüssigkeit zu sein, bei der ein solcher Quanteneffekt noch nachweisbar ist. Wenigstens wurde bei Neon<sup>3</sup>) ein Anstieg der  $C_{\nu}$ -Werte dicht oberhalb des Schmelzpunktes nicht mehr beobachtet.

## Zusammenfassung.

Die spezifische Wärme flüssigen Heliums unter Sättigungsdruck wurde gemessen zwischen 1.4 und 4.1° K. Von 1.4° K an steigt die Kurve der spezifischen Wärmen steil an, bis sie bei 2.19° K ein scharfes Maximum (Atomwärme etwa 9 cal) zeigt, dann schnell zu einem flachen Minimum bei etwa 2.6° K abfällt um nachher, in Uebereinstimmung mit dem Befunde von DANA und KAMERLINGH ONNES, leicht anzuwachsen.

Diese Messungen wurden durch einige Beobachtungen der spezifischen Wärme bei konstantem Volum zwischen 2.5 und 4.0° K ergänzt.

Physics. — Eine vorläufige Bestimmung der Kompressibilität des flüssigen Heliums bei 2.7° K. Von W. H. KEESOM und K. CLUSIUS. Communication N<sup>0</sup>. 219f from the KAMERLINGH-ONNES-Laboratory at Leiden.

(Communicated at the meeting of April 2, 1932.)

In der vorangehenden Abhandlung sind einige Daten über die spezifische Wärme  $C_{\nu}$  des flüssigen Heliums mitgeteilt worden. Um den Füllungsgrad des Kalorimeters unter Druck ermitteln zu können, war die

<sup>&</sup>lt;sup>1</sup>) Siehe die folgende Abhandlung.

 $<sup>^2)</sup>$  A. EUCKEN. Verhandl. d. D. phys. Ges. 18, 4, 1916. W. H. KEESOM und H. KAMERLINGH ONNES, These Proceedings 20, 1000, 1918; Comm. Leiden N<sup>0</sup>. 153a.

<sup>&</sup>lt;sup>3</sup>) K. CLUSIUS. Z.f. phys. Chem. (B) 4, 1, 1929.