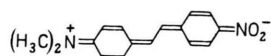


polare Resonanzstruktur, nämlich die „zwitter-ionische“, zurückgeführt werden.



Wenn das Moment dieser Struktur gleich 62 D ist<sup>1</sup>, dann beträgt ihr Anteil an der Elektronenstruktur des angeregten Zustandes etwa 50%. Infolge der Polarisation des Rumpfes zwischen den endständigen Ladungen ist das Moment der zwitterionischen Struktur vermutlich kleiner als 62 D und ihr prozentualer Anteil an der Elektronenstruktur daher eher größer als 50%. Unter den

verwendeten Näherungen lassen sich bis jetzt noch keine genaueren Angaben über diesen Anteil machen, und zwar weder für das freie noch für das gelöste Molekül. Die zur Deutung unserer früheren fluoreszenzspektroskopischen Messungen gemachte Annahme, daß die polare Struktur am angeregten Zustand von Molekülen vom Typ des DNS überwiegend beteiligt sei, ist jedoch hiermit bestätigt worden.

Herrn Prof. Dr. Th. Förster möchte ich auch an dieser Stelle für sein Interesse und für wertvolle Diskussionen herzlich danken.

## Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

### XIV. Die Atom- und Elektronenwärme des Rhodiums und Iridiums zwischen 10° und 273° K

Von KLAUS CLUSIUS und CELSO GUTIERREZ LOSA

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **10a**, 545—551 [1955]; eingegangen am 1. Juni 1955)

An einem Rhodium- und einem Iridiumzylinder wird die Atomwärme konstanten Druckes  $C_p$  zwischen 10° K und 0° C gemessen. Die Normalentropien bei 25° C ergeben sich zu

$$S_{Rh} = 7,56 \text{ Clausius und } S_{Ir} = 8,50 \text{ Clausius.}$$

Unterhalb von 14° K läßt sich die Atomwärme als Summe der Gitterwärme  $C_g$ , die dem  $T^3$ -Gesetz folgt, und der Elektronenwärme  $C_e$ , die linear mit  $T$  verläuft, darstellen:

$$\begin{aligned} \text{Rhodium: } C_p &= C_v = C_g + C_e = (T/450)^3 + 10,0 \cdot 10^{-4} T, \\ \text{Iridium: } C_p &= C_v = C_g + C_e = (T/430)^3 + 7,6 \cdot 10^{-4} T. \end{aligned}$$

Die Elektronenwärme zeigt also einen für die Metalle der Übergangselemente charakteristischen hohen Wert.

Deshalb läßt sich auch oberhalb von 20° K die Atomwärme nicht ohne weiteres als Funktion eines bestimmten Debyeschen  $\Theta_D$ -Wertes darstellen. Zieht man von den auf  $C_v$  korrigierten  $C_p$ -Werten jedoch die Elektronenwärme ab, wobei für Iridium besser  $C_e = 8,4 \cdot 10^{-4} T$  an Stelle des oben angegebenen Wertes gesetzt wird, so läßt sich von etwa 50° K ab die Atomwärme ( $C_p - C_e$ ) mit den konstanten  $\Theta_D$ -Werten 346° beim Rhodium und 289° beim Iridium darstellen.

Der Verlauf der Atomwärme des Rhodiums und Iridiums bei tiefen Temperaturen ist bisher unbekannt, wenn man von einer vereinzelt Bestimmung ihrer mittleren Atomwärme zwischen den Temperaturen des flüssigen Stickstoffs und flüssigen Wasserstoffs durch Dewar absieht, der sie zu 1,38 bzw. 1,92 cal/° fand<sup>1</sup>. Beide Elemente gehören zu den Übergangsmetallen, bei denen man erwarten muß, daß sich die unvollständig besetzte d-Schale ihres N-Niveaus bzw. O-Niveaus in einer

abnorm großen Elektronenwärme des Metalls bemerkbar macht. Wir konnten daher hoffen, durch eine analoge Analyse den Anteil der Elektronen an der Atomwärme bis zur Zimmertemperatur hinauf nachzuweisen, wie sie früher bei den Ferromagnetica und dem Indium gelungen war<sup>2</sup>. Dies ist tatsächlich möglich. Außerdem läßt sich der Parameter für die Elektronenwärme wegen seiner Größe und wegen des relativ hohen  $\Theta$ -Werts dieser Elemente einigermaßen genau bei den Temperaturen

<sup>1</sup> J. Dewar, Proc. Roy. Soc. A **89**, 158 [1913]; s. a. Collected Papers, Cambridge University Press, 1927 II, S. 1112 und 1403.

<sup>2</sup> K. Clusius u. L. Schachinger, Z. Naturforschg. **2a**, 90 [1947] und Z. angew. Phys. **4**, 442 [1952].



des festen Wasserstoffs ermitteln. Doch erachten wir die Ausdehnung der Messungen bis zu Heliumtemperaturen noch für nötig und haben sie auch vorgesehen.

### Versuchsanordnung

Die vorliegende Untersuchung wurde durch das Entgegenkommen der Firma W. C. Heraeus-Hanau a. M. ermöglicht, welche die Metallzylinder anfertigte und leihweise zur Verfügung stellte. Wir möchten auch an dieser Stelle den leitenden Herren der Platinschmelze für diese verständnisvolle Unterstützung der wissenschaftlichen Forschung vielmals danken. Die Reinheit des Materials beträgt 99,9%. An Verunreinigungen sind einige hundertstel Prozent Platinbeimengungen und Spuren Fe, Ag und Cu vorhanden.

1. Das Rhodium (112,8484 g) war als Zylinder von 35,9 mm Länge und 17,9 mm Durchmesser angeliefert worden. Mit einem keilförmig geschliffenen Widiastahl ließ sich eine feine Nut von 1,5 mm Steigung zur Aufnahme eines 0,05 mm dicken, seideisolierten Konstantdrahtes von 250 Ohm Widerstand einschneiden, der zur Zufuhr der Heizenergie diente. Er wurde mit etwas Japanlack und feinem Seidenpapier bedeckt, auf das eine Pb-Draht-Wicklung von 616 Ohm Widerstand bei 0°C kam. Sie diente zur Temperaturmessung und wurde mit Hilfe von Sauerstoff- und Wasserstoffdampfdruck-Thermometern geeicht. Die Abweichung des Bleithermometers vom Sollwert betrug bei 20°K etwa 1° und wurde mit der Matthiessenschen Regel nach Nernst auf wahre Temperaturen korrigiert. Den Eispunkt nahmen wir zu 273,16°K an. In der Nähe des oberen und unteren Endes des Rhodiumkörpers wurden je vier feine Löcher 1,5 mm tief eingebohrt. Sie wurden mit Stahlstiftchen bekannten Gewichts (0,1067 g) versehen, die eine Berührung des Versuchskörpers mit dem kupfernen Schutzmantel verhindern. In letzteren war das Zuführungskabel für die Heiz- und Thermometerwicklung mittels Wood-Metall eingebettet, um die von höherer Temperatur einströmende Wärme vor dem Versuchskörper abzufangen. Die Wärmekapazität für Stahlstifte, Lack, Blei- und Kupferdrähte usw. wurde rechnerisch berücksichtigt, was sich genau ausführen ließ. Die übrige Versuchsanordnung entsprach den schon früher ausgeführten Richtlinien<sup>3</sup>.

2. Das Iridium (205,2319 g) lag ebenfalls als ein Zylinder von 36,0 mm Länge und 17,8 mm Durchmesser vor. Die Nute ließ sich schließlich genau wie beim Rhodium anbringen, obwohl der Schneidestahl öfters ausbrach. Der Heizdraht besaß 257 Ohm, das Pb-Thermometer 600 Ohm Widerstand. Da sich Lö-

cher in das harte Material nicht einbohren ließen, wurden am oberen und unteren Zylinderende zwei Ringe aus 0,2 mm Eisendraht mit je drei Spitzen bekannten Gewichts herumgewürgt, um den Versuchskörper vom Schutzmantel fernzuhalten. Die übrige Behandlung und die Eichung des Pb-Thermometers wurden wie beim Rhodium vorgenommen.

### Ergebnisse

#### a) Rhodium

1. Die Ergebnisse für *Rhodium* sind in Tab. I zusammengestellt. Das Element zeigt keine Umwandlung in dem ganzen untersuchten Temperaturbereich im Gegensatz zu der Vermutung von Broniewski und Hackspill<sup>4</sup>. Die untersuchte Probe war aus der Schmelze gegossen worden. Sie war kubisch-flächenzentriert kristallisiert; diese Modifikation dürfte im ganzen Existenzbereich des Festkörpers allein stabil sein.

Für 0°C liefern unsere geringfügig extrapolierten Messungen  $C_p$  zu 5,87 cal/°. Aus Messungen der mittleren Atomwärme zwischen 0° und 1300°C extrapolierten Jaeger und Rosenbohm<sup>5</sup> einen wahren  $C_p$ -Wert für 0° von 5,98 cal/°. Kelley<sup>6</sup> nahm später als wahrscheinlichsten Wert 6,00 cal/° an. Bei 18°C erhielt Kohlrausch<sup>7</sup>  $C_p$  zu 5,97 cal/°.

2. Zur Umrechnung der Atomwärme konstanten Druckes  $C_p$  auf diejenige konstanten Volumens  $C_v$  werteten wir die thermodynamische Beziehung

$$C_p - C_v = \frac{\alpha^2 V_0^2 T}{V \chi} \approx \frac{\alpha^2 V T}{\chi} \quad (1)$$

bei 20°C aus. Mittels des Ausdehnungskoeffizienten  $\alpha$ , dem Atomvolumen  $V$  und der Kompressibilität  $\chi$  läßt sich so der Proportionalitätsfaktor  $A$  der Nernst-Lindemannschen Näherungsformel ermitteln:

$$C_p - C_v = A C_p^2 T = 9,95 \cdot 10^{-6} C_p^2 T. \quad (2)$$

Der numerische Wert für  $A$  ergibt sich folgendermaßen. Die Anfangs-Kompressibilität  $\chi$  bei kleinem Druck erhält man aus den Daten von Bridgman<sup>8</sup> durch eine lineare Extrapolation

$$\text{bei } 20^\circ\text{C zu } 3,585 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{kg}.$$

Mit dem Atomgewicht 102,91 und der von Hill<sup>9</sup> an vakuumgeschmolzenem Metall bestimmten

<sup>3</sup> K. Clusius u. J. Goldmann, Z. phys. Chem. B **31**, 356 [1936].

<sup>4</sup> W. Broniewski u. L. Hackspill, C. R. Acad. Sci. Paris **153**, 816 [1911] u. Ann. Chim. Phys. **29**, 469 [1913].

<sup>5</sup> F. M. Jaeger u. E. Rosenbohm, Proc. K. Ned. Acad. Wet. **34**, 90 [1931].

<sup>6</sup> K. K. Kelley, Bl. Bur. Mines **371**, 42 [1934] u. ebenda **394**, 42 [1936].

<sup>7</sup> F. Kohlrausch, Lehrbuch der prakt. Physik, S. 790 (1927).

<sup>8</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **68**, 29 [1932/1933].

<sup>9</sup> E. E. Hill nach W. H. Swanger, Nat. Bur. Stand. J. Res. **3**, 1037 [1929].

Meßreihe	$T$ (° K)	$C_p$ (cal)
III/1	10,28	0,0173
III/6	11,78	0,0209
III/2	12,08	0,0218
III/7	14,26	0,0302
III/3	14,28	0,0305
III/8	16,66	0,0415
III/4	16,82	0,0430
III/9	19,09	0,0554
II/3	19,14	0,0591
III/5	19,19	0,0593
III/10	21,22	0,0793
III/15	21,75	0,0884
II/4	22,05	0,0901
III/11	23,38	0,1091
III/16	24,29	0,1254
II/5	24,53	0,1313
III/12	25,64	0,1502
III/17	27,12	0,1799
II/6	27,16	0,1864
III/13	28,75	0,2240
II/7	29,62	0,2508
III/18	30,12	0,2695
II/8	31,94	0,3221
III/14	32,05	0,3268
III/19	34,87	0,4257
II/9	35,22	0,4359
II/10	38,25	0,5748
III/20	38,52	0,5844
III/21	42,64	0,7909
II/11	44,18	0,8740
III/22	46,44	1,005
III/23	50,43	1,234
II/12	51,34	1,271
III/24	54,60	1,468
II/13	55,60	1,515
III/25	58,58	1,706
II/14	60,52	1,808
III/26	62,47	1,927
I/1	62,92	1,998
I/2	65,12	2,075
II/15	65,29	2,074
III/27	66,21	2,144
I/3	67,37	2,230
II/16	69,89	2,309
I/4	71,14	2,365
I/5	74,26	2,548
I/6	78,66	2,761
I/7	82,79	2,947
I/8	87,10	3,110
I/9	90,49	3,255
IV/1	90,96	3,278
I/10	93,62	3,390
IV/2	95,53	3,450
I/11	97,97	3,550
IV/3	100,15	3,607
I/12	101,24	3,639
I/13	104,67	3,773
IV/4	105,01	3,797
I/14	107,67	3,889
IV/5	109,95	3,907
I/15	110,84	3,945
I/16	113,81	4,068
IV/6	115,33	4,089
I/17	117,53	4,141
IV/7	119,48	4,182
I/18	121,57	4,219
IV/8	124,35	4,305
I/19	125,69	4,370
IV/9	128,92	4,458
I/20	131,55	4,483
IV/10	133,40	4,521
I/21	136,29	4,594
IV/11	138,57	4,622
I/22	141,64	4,678
IV/12	143,25	4,740
I/23	146,50	4,769
IV/13	148,68	4,800
IV/14	153,93	4,905
I/24	158,71	4,913
IV/15	159,57	4,967
IV/16	164,75	5,028
I/25	164,95	5,032
IV/17	170,12	5,106
I/26	170,59	5,111
IV/18	175,28	5,158
I/27	176,99	5,181
IV/19	181,40	5,223
I/28	182,92	5,238
IV/20	187,16	5,280

Meßreihe	$T$ (° K)	$C_p$ (cal)
I/29	189,95	5,329
IV/21	192,22	5,328 <sub>5</sub>
I/30	196,07	5,353 <sub>5</sub>
IV/22	197,39	5,387
VI/1	198,59	5,411
V/1	199,32	5,373
IV/23	202,90	5,420
VI/2	204,61	5,396
V/2	204,97	5,431
IV/24	208,09	5,458
VI/3	210,29	5,536
V/3	211,25	5,477
IV/25	213,62	5,484
VI/4	216,47	5,519
V/4	216,75	5,547
IV/26	219,29	5,595
VI/5	222,29	5,593
V/5	222,48	5,621
IV/27	225,10	5,622
V/6	228,22	5,658
VI/6	228,99	5,624
IV/28	230,97	5,721
V/7	234,88	5,655
VI/7	234,98	5,671
V/8	241,18	5,711
VI/8	241,67	5,704
V/9	247,65	5,737
VI/9	247,75	5,735
VI/10	254,59	5,816
V/10	254,74	5,747
V/11	260,87	5,879
VI/11	261,76	5,829
V/12	267,28	5,812
VI/12	268,66	5,825

Meßreihe	am	Bad
I	8. 7. 54	flüssige Luft
II	25. 8. 54	fester und flüssiger H <sub>2</sub>
III	28. 10. 54	fester und flüssiger H <sub>2</sub>
IV	12. 11. 54	flüssige Luft
V	18. 11. 54	festes CO <sub>2</sub> in Äthanol
VI	22. 11. 54	festes CO <sub>2</sub> in Äthanol

Tab. 1. Atomwärme von Rhodium (gemessen wurden 112,8484 g = 1,0966 g-Atome; At. G. = 102,91).

Dichte 12,41 ergibt sich das Atomvolumen  $V$  zu 8,293.

Eine größere Unsicherheit rührt vom linearen Ausdehnungskoeffizienten her, für den folgende Messungen vorliegen:

Jahr	Temperatur °C	$\alpha_1 \cdot 10^6$	Autor
1869	40	8,5	Fizeau <sup>10</sup>
1929	6 bis 21	8,33	Swanger <sup>11</sup>
1931	20 (extrapoliert!)	7,63	Holzmann <sup>12</sup>
1932	12 bis 30	8,5	Bridgman <sup>13</sup>
1938	0 bis 50	8,0	Ebert <sup>14</sup>

Auffallenderweise ist der Wert von Holzmann weit außerhalb der angenommenen Fehlergrenze kleiner als bei den übrigen Autoren.

<sup>10</sup> H. Fizeau, C. R. Acad. Sci., Paris 68, 1129 [1869]; Pogg. Ann. 138, 30 [1869].

<sup>11</sup> W. H. Swanger, l. c.<sup>9</sup>.

<sup>12</sup> H. Holzmann, Siebert-Festschrift, Hanau 1931, S. 153.

<sup>13</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. 67, 29 [1932].

<sup>14</sup> H. Ebert, Phys. Z. 39, 6, 9 [1938].

Wir haben  $\alpha_1$  zu  $8,5 \cdot 10^{-6}$  angesetzt. Man findet nach Gl. (1)

$$C_p - C_v = \frac{(3 \cdot 8,5)^2 \cdot 10^{-12} \cdot 8,293 \cdot 293,2}{3,585 \cdot 10^{-7} \cdot 42,69} = 0,103 \text{ cal/}^\circ.$$

Für  $C_p$  wurde aus unseren Beobachtungen ein Wert von  $5,95 \text{ cal/}^\circ$  für  $20^\circ\text{C}$  extrapoliert. Dann wird, wie oben angegeben,

$$A = 0,103/5,95^2 \cdot 293,2 = 9,95 \cdot 10^{-6}.$$

Der Verlauf der  $C_p$ - bzw.  $C_v$ -Kurve bietet, wie übrigens auch beim Iridium, keine Besonderheiten, so daß auf eine graphische Wiedergabe verzichtet werden kann.

## b) Iridium

1. Die Ergebnisse für Iridium sind in Tab. 2 angegeben. Auch dieses Element, das wie das Rhodium kubisch-flächenzentriert kristallisiert, zeigt keine Umwandlung in dem untersuchten Temperaturbereich.

Meßreihe	$T$ ( $^\circ\text{K}$ )	$C_p$ (cal/ $^\circ$ )
II/7	11,13	0,0175
II/14	11,45	0,0183
II/1	12,58	0,0218
II/8	13,06	0,0275
II/15	13,86	0,0304
II/9	15,04	0,0404
II/2	15,24	0,0396
II/16	16,37	0,0491
II/10	17,10	0,0562
II/3	17,38	0,0593
II/17	18,46	0,0722
II/11	19,58	0,0884
II/4	19,67	0,0895
II/18	21,04	0,1136
II/12	22,22	0,1405
II/20	22,25	0,1347
II/5	22,57	0,1473
II/19	23,42	0,1729
II/6	24,55	0,2053
II/13	24,92	0,2176
II/21	25,69	0,2471
II/22	29,08	0,3882
II/23	32,82	0,5642
II/24	36,97	0,8325
II/25	41,57	1,147
II/26	46,80	1,524
II/27	51,99	1,886
I/1	55,49	2,114
II/28	56,81	2,208
I/2	58,75	2,335
I/3	61,77	2,600
II/29	61,94	2,505
I/4	64,90	2,703
II/30	66,99	2,871
I/5	67,92	2,865
I/6	71,16	3,036
I/7	74,38	3,202
I/8	77,54	3,346
I/9	82,15	3,502
I/10	85,91	3,660
I/11	89,98	3,820
I/12	94,01	3,940
I/13	98,74	4,139
I/14	103,55	4,263
I/15	108,42	4,366
I/16	113,33	4,523
I/17	118,19	4,621
I/18	123,04	4,696
I/19	129,05	4,833
I/20	134,09	4,938

Meßreihe	$T$ ( $^\circ\text{K}$ )	$C_p$ (cal/ $^\circ$ )
I/21	139,19	5,032
I/22	143,62	5,059
I/23	149,52	5,165
I/24	155,10	5,194
I/25	160,95	5,270
I/26	166,22	5,304
I/27	172,32	5,372
I/28	177,71	5,428
I/29	184,22	5,484
I/30	189,67	5,554
I/31	196,51	5,594
III/1	199,45	5,581
III/13	199,87	5,616
I/32	202,04	5,619
III/14	205,45	5,630
III/2	207,60	5,602
I/33	208,29	5,657
III/15	212,15	5,648
III/3	213,83	5,659
III/16	218,19	5,684
III/4	219,17	5,666
III/17	223,96	5,728
III/5	226,03	5,729
III/18	230,72	5,769
III/6	232,93	5,798
III/19	236,71	5,792
III/7	240,27	5,817
III/20	243,47	5,817
III/8	247,35	5,862
III/21	249,53	5,873
III/9	253,43	5,872
III/22	256,62	5,933
III/10	260,68	5,880
III/23	262,76	5,994
III/11	266,73	5,951
III/24	269,48	5,921
III/12	273,45	6,017
III/25	276,02	6,008

Meßreihe	am	Bad
I	16. 12. 54	flüssiger $\text{N}_2$ (abgepumpt)
II	21. 12. 54	fester und flüssiger $\text{H}_2$
III	18. 1. 55	festes $\text{CO}_2$

Tab. 2. Atomwärme von Iridium (gemessen wurden  $205,2319 \text{ g} = 1,0678 \text{ g-Atome}$ ; At. G. = 192,2).

2. Zur Umrechnung von  $C_p$  auf  $C_v$  mit den beim Rhodium angegebenen Formeln wurden folgende Daten benutzt:

Für die Kompressibilität erhält man durch eine lineare Extrapolation der Bridgmanschen Werte<sup>15</sup> für  $15^\circ \chi = 2,64 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{kg}$ . Der lineare Ausdehnungskoeffizient wurde zu  $6,55 \cdot 10^{-6}$  angesetzt<sup>16</sup>; die Dichte<sup>17</sup> zu 22,36.

Das früher benutzte chemische Atomgewicht für Iridium 193,1 ist sicher fehlerhaft, da nach der Hyperfeinstruktur und dem Massenspektrum nur zwei Isotope 191 und 193 vorkommen, deren Häufigkeit bei einer älteren Bestimmung zu dem Wert

<sup>15</sup> P. W. Bridgman, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **59**, 111 [1924].

<sup>16</sup> S. Valentiner u. J. Wallot, Ann. Phys. Lpz. **46**, 857 [1915].

<sup>17</sup> Gmelins Handbuch, Verlag Chemie, 1939. Bd. Iridium, S. 16.



192,22 führt<sup>18</sup>. Doch harrt auch dieses Einzelergebnis noch seiner Bestätigung. Unter diesen Umständen haben wir den massenspektroskopischen Wert 192,2 gewählt, weisen aber ausdrücklich darauf hin, daß unsere Ergebnisse einer Umrechnung bedürfen, wenn einmal das Atomgewicht des Iridiums endgültig festliegt.

Wir finden bei 15°C:

$$C_p - C_v = \frac{(3 \cdot 6,55)^2 \cdot 10^{-12} \cdot 192,2 \cdot 288}{2,64 \cdot 10^{-7} \cdot 22,36 \cdot 42,69} = 0,085 \text{ cal/}^\circ.$$

Daraus ergibt sich

$$A = 0,085/6,052 \cdot 288 = 8,06 \cdot 10^{-6}.$$

### Entropie von Rh und Ir

Die Standardentropie der Elemente bei 25°C wurde graphisch ermittelt und ist zusammen mit älteren Werten in Tab. 3 angegeben. Die Abschätzung von Lewis und Mitarbeitern stimmt in Anbetracht der spärlichen ihnen zur Verfügung stehenden Unterlagen recht gut, vor allem wohl deshalb,

Jahr	Autoren	$S_{\text{Rh}}$	$S_{\text{Ir}}$
1917	Lewis u. Gibson*	7,6	8,7
1922	Lewis, Gibson u. Latimer**	8,0	9,3
1923	Eastman†	12,87	14,75
1929	Herz (nach Latimer)††	7,56	8,50
1954	Clusius u. Losa (diese Arbeit)		

\* G. N. Lewis u. G. E. Gibson, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 2581 [1917].

\*\* G. N. Lewis, G. E. Gibson u. W. M. Latimer, J. Amer. Chem. Soc. **44**, 1008, 1017 [1922].

† E. D. Eastman, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 83 [1923].

†† W. Herz, Z. anorg. Chem. **177**, 118 [1929], W. M. Latimer, J. Amer. Chem. Soc. **43**, 818 [1921].

Tab. 3. Standardentropien für Rhodium und Iridium bei 25°C in Clausius.

weil sie die alten Werte von Dewar mit heranzogen. Die Werte von Eastman wurden aus einer Beziehung zwischen Entropie, Schmelztemperatur und Atomvolumen abgeleitet und liegen zu hoch. Ganz verfehlt sind die Ergebnisse von Herz, die auf eine von Latimer angegebene Formel zurückgehen, welche offensichtlich unbrauchbar ist.

### Zur Elektronenwärme von Rh und Ir

1. In Tab. 4 und 5 sind graphisch ausgeglichene Werte für  $C_p$ ,  $C_p - C_v$  und  $C_v$  für eine Anzahl glatte Temperaturen in den Spalten 1 bis 4 für beide

Metalle angegeben. Spalte 5 enthält die aus 4 berechneten Debyeschen  $\Theta$ -Werte, deren genaueren Diskussion wir uns jetzt zuwenden.

$T^\circ\text{K}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta(C_v)$	$C_e$	$C_p - C_e$	$\Theta(C_p - C_e)$
10	0,0167	—	0,0167	303	0,0100	0,0067	450
15	0,0334	—	0,0334	361	0,0150	0,0184	440
20	0,0670	—	0,0670	381	0,0200	0,0470	430
25	0,138	—	0,138	374	0,025	0,113	400
30	0,261	—	0,261	363	0,030	0,231	378
35	0,429	—	0,429	356	0,035	0,394	367,5
40	0,654	—	0,654	350	0,040	0,614	358
45	0,922	—	0,922	344	0,045	0,877	351
50	1,203	0,001	1,202	342	0,050	1,152	348
60	1,780	0,002	1,778	339	0,060	1,718	345
70	2,320	0,004	2,316	339	0,070	2,246	345
80	2,819	0,006	2,813	337	0,080	2,733	344
90	3,232	0,010	3,222	338	0,090	3,132	346,5
100	3,612	0,013	3,599	336	0,100	3,499	346
110	3,928	0,017	3,911	334	0,110	3,801	346
120	4,200	0,022	4,178	332	0,120	4,058	347
130	4,448	0,026	4,422	328	0,130	4,292	345
140	4,650	0,030	4,620	325	0,140	4,480	345
150	4,820	0,034	4,786	322	0,150	4,636	345
160	4,964	0,039	4,925	319	0,160	4,765	347
170	5,098	0,044	5,054	314	0,170	4,884	346
180	5,210	0,049	5,161	310	0,180	4,981	347
190	5,312	0,054	5,258	304	0,190	5,068	348
200	5,406	0,058	5,348	297	0,200	5,148	347
210	5,485	0,063	5,422	291	0,210	5,212	348
220	5,560	0,069	5,491	283	0,220	5,271	349
230	5,632	0,073	5,559	272	0,230	5,329	347
240	5,697	0,078	5,619	261	0,240	5,379	347
250	5,748	0,082	5,666	251	0,250	5,416	348,5
260	5,793	0,087	5,706	242	0,260	5,446	351
273,2	5,854	0,093	5,761	224	0,273	5,488	353

Tab. 4. Atomwärme des Rhodiums in cal/g-Atom zwischen 10° und 273,2° K.

$T^\circ\text{K}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta(C_v)$	$C_e$	$C_p - C_e$	$\Theta(C_p - C_e)$
10	0,0139	—	0,0139	366	0,0084	0,0055	430
15	0,0381	—	0,0381	345	0,0126	0,0255	394
20	0,0944	—	0,0944	340	0,0168	0,0776	363
25	0,219	—	0,219	320	0,021	0,198	332
30	0,431	—	0,431	305	0,025	0,406	311,5
35	0,698	—	0,698	299	0,029	0,669	303
40	1,035	0,001	1,034	292	0,034	1,000	296
45	1,391	0,001	1,390	288	0,038	1,352	292
50	1,747	0,002	1,745	285	0,042	1,703	289
60	2,414	0,003	2,411	282	0,050	2,361	286,5
70	2,975	0,005	2,970	282	0,059	2,911	287
80	3,449	0,008	3,441	282	0,067	3,374	287
90	3,815	0,011	3,805	283	0,076	3,729	290
100	4,154	0,014	4,140	281	0,084	4,056	289
110	4,430	0,018	4,412	279	0,092	4,320	289
120	4,656	0,021	4,635	276	0,101	4,534	289
130	4,851	0,024	4,827	273	0,109	4,718	288,5
140	5,011	0,028	4,983	270	0,118	4,865	288
150	5,144	0,030	5,114	266	0,126	4,988	288
160	5,256	0,035	5,221	264	0,134	5,087	289
170	5,356	0,039	5,317	259	0,143	5,174	290
180	5,447	0,043	5,404	254	0,151	5,253	289
190	5,539	0,046	5,493	244	0,160	5,333	286
200	5,614	0,051	5,563	235	0,168	5,395	285
210	5,656	0,054	5,602	234	0,176	5,426	290
220	5,707	0,058	5,649	228	0,185	5,464	292
230	5,759	0,062	5,697	218	0,193	5,504	291
240	5,813	0,066	5,747	204	0,202	5,545	289
250	5,872	0,070	5,802	181	0,210	5,592	283
260	5,928	0,075	5,853	154	0,218	5,635	275
273,2	5,996	0,079	5,917	99	0,229	5,688	263

Tab. 5. Atomwärme des Iridiums in cal/g-Atom zwischen 10° und 273,2° K.

Dazu ist in Abb. 1 bzw. 2 der Verlauf des Debyeschen  $\Theta$ -Wertes als Funktion der Temperatur als ausgezogene Kurve zusammen mit den Meßdaten eingetragen. Von einer Konstanz des  $\Theta$ -Wertes kann

<sup>18</sup> M. B. Sampson u. W. Bleakney, Phys. Rev. **50**, 732 [1936]; A. O. Nier, Z. Elektrochem. **58**, 567 [1954].

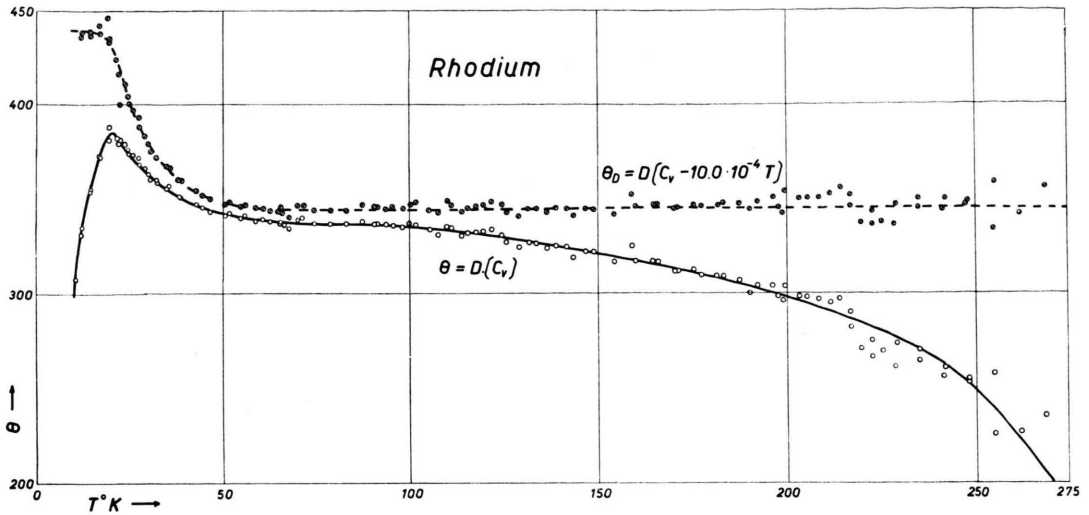


Abb. 1.  $\Theta$ -Werte für Rhodium. Die untere Kurve gibt die  $\Theta$ -Werte für  $C_v$ , die obere  $\Theta$ -Werte für  $C_v$  nach Abzug der Elektronenwärme  $10,0 \cdot 10^{-4} T$ .

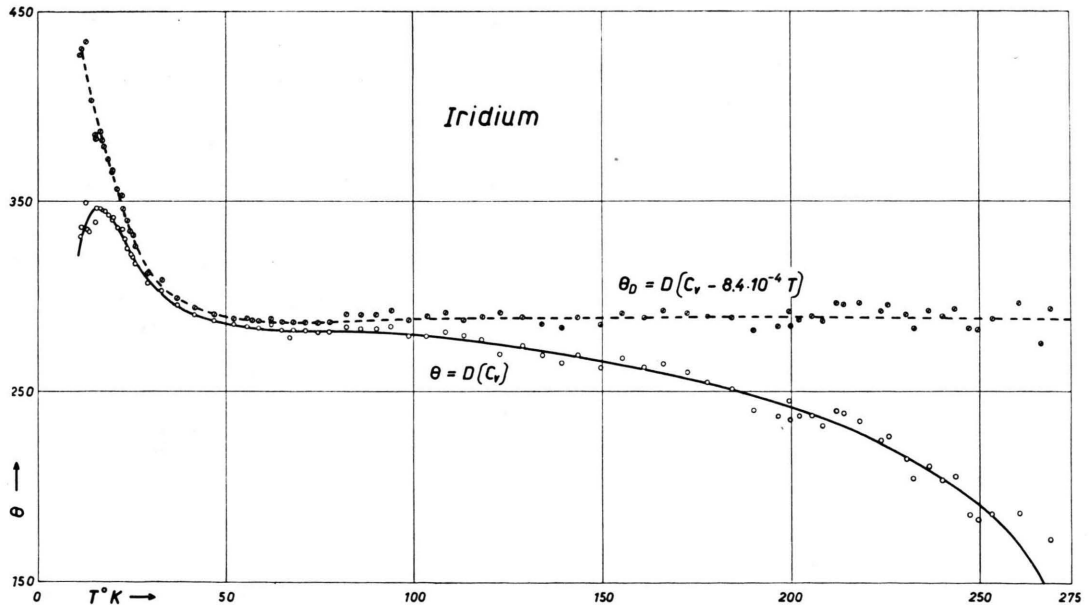


Abb. 2.  $\Theta$ -Werte für Iridium. Die untere Kurve gibt die  $\Theta$ -Werte für  $C_v$ , die obere  $\Theta$ -Werte für  $C_v$  nach Abzug der Elektronenwärme  $8,4 \cdot 10^{-4} T$ .

keine Rede sein, da er nicht nur bei tiefen, sondern auch bei höheren Temperaturen kräftig absinkt. Diese Erscheinung führen wir auf die Anwesenheit der Elektronenwärme zurück.

2. Bei tiefen Temperaturen ist der steile Abfall der  $\Theta$ -Werte für das Auftreten der Elektronenwärme besonders charakteristisch. Er wird bei Rhodium und Iridium erst bei Heliumtemperaturen ganz ausgeprägt sein, doch ist sein Einsatz

unterhalb von  $20^\circ\text{K}$  deutlich erkennbar. Bei dieser Temperatur sollte für beide Elemente das Gebiet des  $T^3$ -Gesetzes erreicht sein, da hier die Atomwärme kleiner als  $0,3$  cal ist. Man erhält dann neben der Gitterwärme  $C_g$  noch einen zusätzlichen linearen Term für die Elektronenwärme  $C_e$ :

$$C_v = C_g + C_e = 465 \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 + \gamma T. \quad (3)$$

Der Faktor  $\gamma$  läßt sich aus den Meßpunkten zwischen 10 und 14°K als Ordinatenabschnitt in einem  $C_v/T, T^2$ -Diagramm ermitteln. Wir fanden in diesem Temperaturgebiet aus nur wenigen Punkten:

$$\text{Rhodium: } C_v = C_g + C_e = \left(\frac{T}{450}\right)^3 + 10,0 \cdot 10^{-4} T, \quad (4)$$

$$\text{Iridium: } C_v = C_g + C_e = \left(\frac{T}{430}\right)^3 + 7,6 \cdot 10^{-4} T. \quad (5)$$

Diese Werte liegen in der für andere Metalle der Übergangselemente beobachteten Größenordnung und sind beim Rhodium etwa fünf- bis sechsmal, beim Iridium etwa drei- bis viermal größer, als man nach der Sommerfeldschen Formel für ein einzelnes freies Elektron erwarten würde.

In Spalte 6 von Tab. 4 und 5 ist diese Elektronenwärme und in Spalte 7 der Wert von  $C_v - C_e$ , d. h. die wahre Gitterwärme, angegeben, während in Spalte 8 die daraus resultierenden  $\Theta_D$ -Werte nach Debye stehen. Ihr Verlauf ist in Abb. 1 bzw. 2 als gestrichelte Kurve eingetragen. Während beim Rhodium der eben angegebene Wert benutzt wurde, ergab sich beim Iridium eine bessere Konstanz der  $\Theta$ -Werte bei hohen Temperaturen mit  $\gamma_{\text{Ir}} = 8,4 \cdot 10^{-4}$ . Man sieht, daß nunmehr bei den

hohen, oberhalb des Gebiets der flüssigen Luft liegenden Temperaturen der  $\Theta$ -Wert recht befriedigend konstant wird. Für Rhodium ergibt er sich zu 346°, für Iridium zu 289°.

Wir legen Wert auf diesen Nachweis, nach dem die Elektronenwärme beim Rhodium und Iridium nicht nur bei den tiefsten Temperaturen festgestellt werden kann. Gerade im Bereich von der flüssigen Luft bis Zimmertemperatur besteht eine bislang noch wenig ausgenützte Möglichkeit, die Elektronenwärme unterhalb des Äquipartitionswertes der Atomwärme von  $3 R \text{ cal}^\circ$  scharf nachzuweisen und so die bei tiefen Temperaturen gewonnenen Erkenntnisse zu ergänzen. Die Berechtigung dieses Vorgehens wird in einer späteren Arbeit ausführlicher begründet werden.

Der eine von uns (C.G.L.) dankt dem Consejo Superior de Investigaciones Científicas (Madrid) für die Gewährung eines Studienstipendiums. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für die Überlassung von Apparaten dankbar, durch die die Fortsetzung eines schon vor zwanzig Jahren aufgestellten Programms nach längerer Unterbrechung doch noch möglich wurde. Ferner verdanken wir dem Schweizerischen Nationalfonds namhafte Mittel für die Durchführung der vorliegenden Untersuchung.

## Elektrische Einrichtungen für einen van de Graaff-Generator

VON F. BUMILLER, V. MEYER, H. H. STAUB UND H. WINKLER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforsch. 10a, 551—556 [1955]; eingegangen am 24. Mai 1955)

Es werden einige Einrichtungen am druckisolierten van de Graaff-Generator der Universität Zürich beschrieben, insbesondere Sprühsystem, Apparate in der Hochspannungselektrode sowie eine einfache Spannungsstabilisierung ohne Benutzung des Ionenstrahls.

Für die Beschleunigung geladener Elementarteilchen auf Energien zwischen 1 und ca. 3 MeV ist ein elektrostatischer Druckgenerator nach van de Graaff die einfachste und billigste Maschine. Er erzeugt einen engen, gut fokussierbaren Teilchenstrahl mit hoher Energiehomogenität und -konstanz, auch kann die Energie leicht über große Bereiche variiert werden. Die Bau- und Betriebskosten sowie der Raumbedarf sind relativ niedrig. Am Target tritt nur wenig Streustrahlung auf. Trotz der hohen Spannung ist im Gegensatz zum Kaskadengenerator die gespeicherte elektrische Leistung gering, daher sind Überschlüge ziemlich harmlos.

Diesen Vorzügen stehen eine Reihe Nachteile gegenüber, die teils technischer Natur sind (komplizierte Apparate im Drucktank, mechanisch bewegte Teile), teils aber auch, trotz der Einfachheit des Grundprinzips, aus der mangelnden Klarheit über manche physikalischen Vorgänge im Generator stammen. Als wichtigstes Beispiel sei nur der immer noch nicht völlig verstandene Mechanismus der elektrischen Durchbrüche im Hochvakuum des Beschleunigungsrohres genannt.

Der Innenaufbau des Generators muß sehr betriebssicher sein, denn der Erfolg hängt oft von Kleinigkeiten ab. Es sollen nun hier einige Einrichtungen am elektrostatischen Druckgenerator