

Diese Abhängigkeiten wurden in bekannter Weise bestimmt, indem wir eine Neutronenquelle an verschiedenen Stellen in kleine Bohrungen der Bleischicht  $\Delta\xi$  einsetzen und die Zählraten für die verschiedenen Positionen ausmittelten. Der Nulleffekt ohne Präparat wurde abgezogen.

Da man bei Messungen der Neutronenerzeugung durch kosmische Strahlung in einem Bleiblock die Beiträge der einzelnen Schichten praktisch nicht isolieren kann und auch die Quellverteilung infolge der Kaskadenbildung nicht bekannt ist, muß man für jede Schichtdicke  $x$  eine mittlere Ansprechwahrscheinlichkeit

$$\bar{\varepsilon}(x) = \frac{1}{x} \int_0^x \varepsilon(x, \xi) d\xi$$

bestimmen, mit der die Zählraten als Funktion von  $x$  zu reduzieren sind.  $\bar{\varepsilon}(x)$  ist in Abb. 13 eingezeichnet. Es muß natürlich zwischen den Grenzkurven  $\xi=0$  und  $\xi=x$  liegen und weist ein Maximum für Schichtdicken um 10 cm Blei auf. Auf die Zunahme von  $\bar{\varepsilon}(x)$  bis

10 cm Schichtdicke wurde von COCCONI et al.<sup>26</sup> bereits hingewiesen.

Im ganzen ändert sich die mittlere Ansprechwahrscheinlichkeit relativ geringfügig mit  $x$ . Die Konstante  $C$  wurde mittels einer Ra-Be-Quelle bestimmt, deren Ergiebigkeit innerhalb  $\pm 15\%$  bekannt war.

Der Firma Siemens Plania, Chemische Fabrik Griesheim, Meitingen bei Augsburg, danken wir für die leihweise Überlassung einer größeren Menge Graphitplatten, der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, für die Bewilligung von Mitteln für den Aufbau der Apparatur.

Der eine von uns (SEN CHAUDHURY) ist Herrn Dir. Prof. Dr. BARTELS zu besonderem Dank verpflichtet für die Gewährung eines Studienaufenthaltes im Institut für Physik im Max-Planck-Institut für Aeronomie und für die Vermittlung einer persönlichen Beihilfe. Herrn Prof. EHMER sowie allen übrigen Kollegen des Institutes sei für ihre freundliche Hilfsbereitschaft ebenfalls herzlich gedankt.

## Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

### XXI. Atom- und Elektronenwärme des Ruthens zwischen 10 und 273 °K<sup>1</sup>

Von KLAUS CLUSIUS und ULRICH PIESBERGEN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich  
(Z. Naturforsch. 14 a, 23–27 [1959]; eingegangen am 2. Oktober 1958)

Mit einem Ruthenyylinder von 100 g Gewicht wird die Atomwärme konstanten Drucks  $C_p$  zwischen 10 °K und 0 °C gemessen. Die Normalentropie ergibt sich graphisch bei 25 °C zu  $6,82 \pm 0,05$  Clausius. Unterhalb von 22 °K läßt sich die Atomwärme als Summe der Gitterwärme  $C_g$ , die dem  $T^3$ -Gesetz folgt, und einer mit  $T$  linear ansteigenden Elektronenwärme  $C_e$  wiedergeben:

$$\text{Ruthen: } C_v = 464,5(T/505)^3 + 6,2 \cdot 10^{-4} T.$$

WOLCOTT fand in diesem Bereich die charakteristische Temperatur zu 503° und den Koeffizienten der Elektronenwärme zu  $8,0 \cdot 10^{-4}$ . Die Elektronenwärme macht sich auch oberhalb von 100 °K durch einen Abfall der  $\Theta$ -Werte bemerkbar, ganz ähnlich wie es bei Iridium und Rhodium der Fall ist. Diese Temperaturabhängigkeit verschwindet, wenn die Elektronenwärme zu  $6,7 \cdot 10^{-4} T$  cal/Grad, also nur unbedeutend größer als bei Wasserstofftemperaturen angesetzt wird. Die Gitterwärme kann dann durch eine konstante charakteristische DEBYE-Temperatur von 382° dargestellt werden.

Die Atomwärme des Ruthens ist unterhalb von Raumtemperatur nahezu unbekannt. Zwischen Helium- und Wasserstofftemperaturen hat WOLCOTT in neuerer Zeit Meßergebnisse summarisch mitgeteilt. Jedoch fehlen bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs hinab alle Daten, wenn man von einer mittleren Atomwärme absieht, die DEWAR zwischen 20,4 und 77,3 °K mit seinem Verdampfungs-Calorimeter bestimmt hat. Es ist ungewiß, ob pulverför-

miges oder geschmolzen gewesenes Metall untersucht wurde. Letzteres ist allerdings wenig wahrscheinlich, denn die Herstellung von kompaktem Ruthen ist auch heute noch ein schwieriges metallurgisches Problem \*.

#### Experimentelles

Es handelt sich um einen gegossenen Ruthenkörper, an dessen einem Ende noch der beim Erstarren gebildete trichterförmige Lunker zu erkennen war. Das weiß-

dafür verpflichtet, daß eigens ein passender Versuchsstab die hier mitgeteilten Messungen hergestellt und uns leihweise überlassen wurde.

<sup>1</sup> Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XX, s. Helv. Chim. Acta 41, 1342 [1958].

\* Wir sind Herrn Dr. RUTHARDT und den technischen Mitarbeitern der Firma W. C. Heraeus zu großem Dank



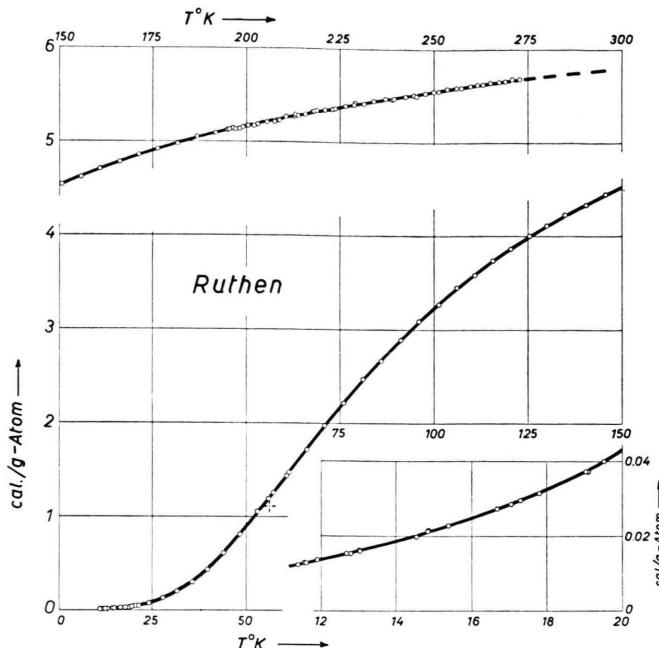


Abb. 1. Verlauf der gemessenen Atomwärme  $C_p$  von Ruthen zwischen 10 und 273 °K. Im rechten unteren Feld ist der Bereich von 12 bis 20 °K vergrößert dargestellt. Der einzelne Meßpunkt + röhrt von DEWAR her.

glänzende sehr harte Metall wurde mit Spezialschleifscheiben genau auf Zylinderform gebracht, so daß ein Stab von 36,40 mm Länge und 17,80 mm Durchmesser entstand. Nachdem noch eine 0,2 mm tiefe Spiralmutter zur Aufnahme des 0,05 mm dicken Heizdrahtes aus Konstantan eingeschliffen war, wurde der Versuchskörper mit Aceton entfettet, mit Salpetersäure behandelt, mit Wasser und Aceton gewaschen und 2 Tage bei 140° im Trockenschrank belassen. Er wog danach 100,313 g. Die Heizwicklung von 420 Ohm Widerstand bei 0° wurde mit einer Spur Japanlack und dünnstem Seidenpapier bedeckt, auf das 0,06 mm dicker Bleidraht zur Temperaturmessung gewickelt war. Das Bleithermometer hatte einen Widerstand von 402,8 Ohm bei 0 °C und wurde beim Eispunkt (273,16 °K) sowie mit Sauerstoff- und Wasserstoff-Dampfdruckthermometern geeicht. Zwischen den einzelnen Meßreihen wurde der Widerstand bei 0° laufend kontrolliert. Der sehr geringfügige Beitrag der Meßorgane zur Wärmekapazität wurde rechnerisch berücksichtigt.

### Ergebnisse

1. Die beobachteten Atomwärmenden konstanten Drucks  $C_p$  sind in Tab. 1 verzeichnet und auf Abb. 1 eingetragen. Das rechte untere Feld zeigt den Verlauf zwischen 12 und 20 °K in vergrößertem Maßstabe. Die von DEWAR bestimmte mittlere Atomwärme  $\bar{C}_p$  von 1,11 cal/g-Atom liegt nahe an unserer Kurve, wenn man sie für eine Temperatur  $T^*$  von 56,2 °K einträgt.

Diese Temperatur haben wir durch folgende Betrachtung festgelegt. DEWAR ermittelte seinen Wert  $\bar{C}_p$  durch

Einwurf des mit flüssigem Stickstoff ( $T_N = 77,3$  °K) vorgekühlten Probekörpers in flüssigen Wasserstoff ( $T_H = 20,4$  °K), wobei er die verdampfte Menge beobachtete<sup>2</sup>. Zwischen der mittleren und wahren Atomwärme besteht der Zusammenhang

$$\bar{C}_p = \frac{\int_{T_H}^{T_N} C_p dT}{(T_N - T_H)} . \quad (1)$$

Die mittlere Atomwärme ist an sich keiner bestimmten Temperatur zugeordnet. Doch wird man sie für Vergleichszwecke bei einem monotonen Kurvenverlauf wie auf Abb. 1 am ehesten einer Temperatur  $T^*$  zuteilen dürfen, wenn

$$\int_{T_H}^{T^*} C_p dT = \int_{T^*}^{T_N} C_p dT$$

ist.  $T^*$  wurde aus unseren Meßwerten bestimmt. Die Verdampfungswärme des flüssigen Wasserstoffs setzte DEWAR übrigens mit 115 cal/g H<sub>2</sub> um 5% zu groß an. Um diesen Betrag verkleinert sich die von ihm angegebene Atomwärme, womit sich die auf Abb. 1 gezeigte Übereinstimmung entsprechend verschlechtert.

Aus unseren Messungen ergibt sich für 0 °C ein  $C_p(0)$ -Wert von 5,683 cal/g-Atom. Der von BUNSEN<sup>3</sup> mit dem Eisalorimeter zwischen 0° und 100° bestimmte Wert 6,18 cal/Grad, und der aus HOLZMANN<sup>4</sup> Hochtemperatur-Messungen auf 0° extra-

<sup>2</sup> J. DEWAR, Proc. Roy. Soc., Lond. A **89**, 158 [1913] und Collected Papers, Cambridge University Press 1927, Bd. II, S. 1403.

<sup>3</sup> R. W. BUNSEN, Pogg. Ann. **141**, 27 [1870].

<sup>4</sup> H. HOLZMANN, Festschrift Platinschmelze Siebert, Hanau 1931, S. 149.

Meßreihe	$T^\circ_{\text{abs}}$	$C_p$ (cal/Grad)	Meßreihe	$T^\circ_{\text{abs}}$	$C_p$ (cal/Grad)
II/41	11,39	0,0123	III/87	171,20	4,860
II/31	11,46	0,0129	III/88	176,20	4,917
II/36	11,61	0,0129	III/89	181,59	4,975
II/46	11,90	0,0136	III/90	186,87	5,051
II/42	12,68	0,0153	III/91	191,71	5,091
II/37	12,81	0,0151	I/1	195,01	5,120
II/32	13,03	0,0163	IV/97	195,37	5,134
II/47	13,05	0,0160	IV/98	196,41	5,140
II/43	14,54	0,0198	III/92	197,02	5,131
II/48	14,84	0,0214	I/17	198,16	5,136
II/36	14,85	0,0215	I/2	199,16	5,154
II/33	15,39	0,0227	IV/99	200,41	5,170
II/44	16,67	0,0273	III/93	202,08	5,170
II/49	17,06	0,0285	I/18	202,94	5,196
II/39	17,30	0,0295	I/3	203,80	5,184
II/34	17,80	0,0316	IV/100	205,45	5,209
II/45	19,03	0,0372	III/94	207,67	5,216
II/50	19,09	0,0370	I/19	207,94	5,222
II/40	19,51	0,0400	I/4	208,70	5,230
II/35	20,42	0,0459	IV/101	210,56	5,273
II/51	21,59	0,0508	III/95	212,78	5,275
II/52	24,30	0,0766	I/20	212,80	5,289
II/53	27,89	0,1269	I/5	213,68	5,279
II/54	31,65	0,1972	IV/102	215,84	5,298
II/55	35,68	0,3021	III/96	217,74	5,325
II/56	39,62	0,4342	I/21	217,97	5,330
II/57	44,02	0,607	I/6	218,69	5,337
II/58	48,41	0,805	IV/103	220,90	5,345
II/59	53,08	1,065	I/22	222,98	5,347
III/64	56,15	1,190	I/7	223,77	5,355
II/60	57,31	1,254	IV/104	226,34	5,392
III/65	60,80	1,436	I/23	228,68	5,400
II/61	61,55	1,472	I/8	228,87	5,419
II/62	66,11	1,712	IV/105	231,50	5,417
III/66	66,23	1,713	I/24	233,96	5,446
II/63	70,82	1,967	I/9	234,06	5,454
III/67	71,00	1,971	IV/106	237,17	5,472
III/68	76,07	2,218	I/25	239,14	5,464
III/69	81,16	2,468	I/10	239,55	5,472
III/70	86,08	2,663	IV/107	242,43	5,491
III/71	91,13	2,882	I/26	244,60	5,507
III/72	96,01	3,094	I/11	245,30	5,499
III/73	101,23	3,267	IV/108	248,15	5,530
III/74	106,01	3,447	I/27	249,79	5,549
III/75	110,71	3,574	I/12	251,24	5,547
III/76	115,60	3,743	IV/109	253,50	5,580
III/77	120,35	3,862	I/28	255,92	5,587
III/78	125,39	4,009	I/13	257,25	5,590
III/79	130,05	4,114	IV/110	259,60	5,611
III/80	135,44	4,228	I/29	261,54	5,626
III/81	140,38	4,336	I/14	262,94	5,622
III/82	145,60	4,448	IV/111	265,12	5,642
III/83	150,59	4,539	I/30	267,22	5,653
III/84	155,81	4,605	I/15	268,90	5,654
III/85	160,83	4,711	IV/112	270,80	5,681
III/86	166,15	4,778	I/16	272,48	5,680

Tab. 1. Atomwärme von Ruthen (gemessen wurden 100,313 g = 0,9922 g-Atome; Atomgewicht 101,1).

Meßreihe I am 14. 7. 58, Bad: festes CO<sub>2</sub>Meßreihe II am 16. 7. 58, Bad: fester und flüssiger H<sub>2</sub>

polierte Wert 5,842 cal/Grad liegen erheblich zu hoch. Es ist kein Zweifel, daß das Ruthen dank seiner hohen charakteristischen Temperatur der

DULONG-PETITSchen Regel schon bei Zimmertemperatur nicht mehr genau folgt.

2. Die Umrechnung von  $C_p$  auf  $C_v$  geschah durch

Meßreihe III am 18. 7. 58, Bad: fester und flüssiger N<sub>2</sub>Meßreihe IV am 7. 9. 58, Bad: festes CO<sub>2</sub>

exakte Auswertung der Beziehung

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

bei  $0^\circ$ , wobei folgende Daten, z. Tl. mit geringer Extrapolation der originalen Messungen, verwendet wurden:

Atomgewicht (1957)	101,1
Dichte <sup>5</sup>	12,45
Kubische Ausdehnung <sup>6</sup> $\alpha$	$20,15 \cdot 10^{-6}$ /Grad
Kompressibilität <sup>7</sup> $\chi$	$3,40 \cdot 10^{-7}$ cm <sup>2</sup> /kg
Atomwärme (unsere Messung)	5,683 cal/g-Atom

Daraus folgt:

$$C_{p_0} - C_{v_0} = \frac{(20,15 \cdot 10^{-6})^2 \cdot 101,1 \cdot 273,2}{3,40 \cdot 10^{-7} \cdot 12,45 \cdot 42,69} = 0,062 \text{ cal/Grad.}$$

Die Temperaturabhängigkeit von  $C_p - C_v$  wurde durch die Formel berücksichtigt:

$$\begin{aligned} C_p - C_v &= A C_p^2 T = \frac{0,062}{5,683^2 \cdot 273,2} C_p^2 T \quad (3) \\ &= 7,04 \cdot 10^{-6} C_p^2 T. \end{aligned}$$

Wie es bei dem harten Ruthen mit seinem hohen Schmelzpunkt, der selbst heute mit  $> 2550^\circ$  nur ungenau bekannt ist<sup>8</sup>, nicht anders zu erwarten ist, fällt die Korrektur  $C_p - C_v$  nur wenig ins Gewicht. Sie macht bei  $0^\circ\text{C}$  noch nicht 1,1% des gemessenen  $C_p$ -Werts aus und wird bei tiefen Temperaturen rasch kleiner.

Ausgeglichene Werte für die Atomwärmenden  $C_p$  und  $C_v$  sowie die Elektronenwärme  $C_e = 6,7 \cdot 10^{-4} T$  und die DEBYESchen charakteristischen Temperaturen  $\theta$  und  $\Theta_g(C_v - C_e)$  sind in Tab. 2 zusammengestellt.

### Die Normalentropie des Ruthens

ergibt sich graphisch bei  $25^\circ\text{C}$  zu  $6,82 \pm 0,05$  Clausius. Ältere Werte müssen als überholt gelten, so 6,9 Clausius<sup>9</sup> und 7,9 Clausius<sup>10</sup>.

### Zur Elektronenwärme des Ruthens

*Tiefe Temperaturen.* Im Bereich des  $T^3$ -Gesetzes, das bei  $20^\circ\text{K}$  sicher erreicht sein dürfte, ergibt sich

$T^\circ\text{K}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\theta_{(C_v)}$	$C_e$	$C_v - C_e$	$\theta_{(C_v - C_e)}$
10	0,0098	—	0,0098	362	0,0062	0,0036	505
15	0,0216	—	0,0216	417	0,0092	0,0124	505
20	0,0416	—	0,0416	447	0,0123	0,0293	503
25	0,0835	—	0,0835	443	0,0168	0,0667	478
30	0,1665	—	0,1665	422	0,0201	0,1464	440
35	0,2800	—	0,2800	413	0,0235	0,2565	420
40	0,4500	—	0,4500	401	0,0268	0,4232	409
45	0,6935	—	0,6935	385	0,0302	0,6633	391
50	0,8860	—	0,8860	387	0,0335	0,8525	394
60	1,392	0,001	1,391	383	0,040	1,351	389
70	1,917	0,002	1,915	379	0,047	1,868	385
80	2,399	0,003	2,396	378	0,054	2,342	385
90	2,837	0,005	2,832	377	0,060	2,772	384
100	3,231	0,008	3,223	375	0,067	3,156	382
110	3,570	0,010	3,560	374	0,074	3,486	382
120	3,858	0,013	3,845	372	0,080	3,765	382
130	4,113	0,016	4,097	371	0,087	4,010	382
140	4,329	0,018	4,311	369	0,094	4,217	382
150	4,520	0,021	4,499	367	0,101	4,398	382
160	4,688	0,025	4,663	364	0,107	4,556	382
170	4,839	0,028	4,811	360	0,114	4,697	381
180	4,965	0,031	4,934	357	0,121	4,813	381
190	5,072	0,035	5,037	355	0,127	4,910	382
200	5,168	0,038	5,130	351	0,134	4,996	382
210	5,253	0,041	5,212	348	0,141	5,071	383
220	5,337	0,045	5,292	343	0,147	5,145	382
230	5,410	0,047	5,363	337	0,154	5,209	382
240	5,481	0,050	5,431	329	0,161	5,270	381
250	5,545	0,054	5,491	322	0,168	5,323	380
260	5,609	0,057	5,552	311	0,174	5,378	376
270	5,667	0,061	5,606	299	0,181	5,425	373
273,16	5,683	0,062	5,621	296	0,183	5,438	372

Tab. 2. Die Atomwärme des Ruthens von 10 bis 273 °K.

Die Elektronenwärme wurde mit  $C_e = 6,7 \cdot 10^{-4} T$  angesetzt.

<sup>5</sup> E. A. OWEN u. J. O. ROBERTS, Z. Kryst. **91**, 74 [1935].

<sup>8</sup> Platinum Metals Review **1**, 61 [1957].

<sup>6</sup> E. A. OWEN u. E. W. ROBERTS, Phil. Mag. **22**, 302 [1936].

<sup>9</sup> G. E. GIBSON, J. Amer. Chem. Soc. **39**, 2554, 2581 [1917].

<sup>7</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **68**, 31 [1933].

<sup>10</sup> E. D. EASTMAN, J. Amer. Chem. Soc. **45**, 83 [1923].

bei additiver Zerlegung in Gitterwärme  $C_g$  und Elektronenwärme  $C_e$  letztere zu

$$C_e = C_v - C_g$$

mit  $C_v = 464,5(T/\Theta_g^*)^3 + \gamma T$ . (4)

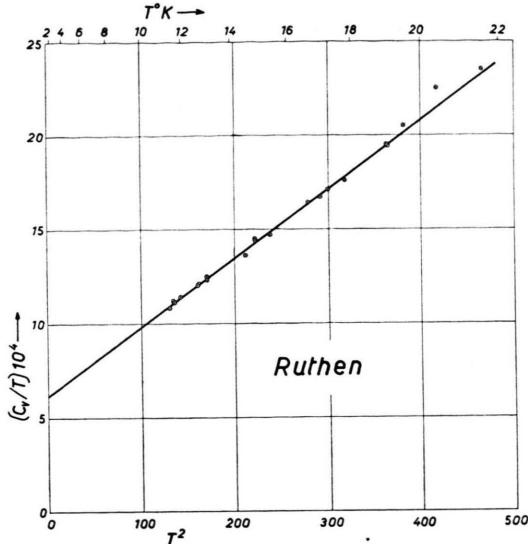


Abb. 2.  $C_v/T - T^2$ -Diagramm zwischen 11 und 22 °K zur Festlegung des Koeffizienten  $\gamma = 6,2 \cdot 10^{-4}$  cal/Grad<sup>2</sup> der Elektronenwärme als Ordinatenabschnitt.

Der Koeffizient  $\gamma$  wird nach Abb. 2 in einem  $C_v/T - T^2$ -Diagramm zwischen 10 und 20 °K als Ordinatenabschnitt zu  $(6,2 \pm 0,5) \cdot 10^{-4}$  cal/Grad<sup>2</sup> erhalten. Die charakteristische Temperatur  $\Theta_g^*$  findet man in diesem Temperaturgebiet zu 505°. WOLCOTT<sup>11</sup> gibt hier  $\Theta_g^* = 503^\circ$  und  $\gamma = 8,0 \cdot 10^{-4}$  cal/Grad<sup>2</sup> an. Bei Helium-Temperaturen soll nach ihm  $\Theta_g^*$  auf 600° ansteigen, was wert wäre, nachgeprüft zu werden.

**Mittlere Temperaturen.** Trägt man die  $\Theta$ -Werte gegen  $T$  auf, welche sich aus den auf  $C_v$  korrigierten  $C_p$ -Werten ergeben, so findet man die auf Abb. 3 angegebene ausgezogene Kurve. Der steile Abfall bei tiefen Temperaturen röhrt natürlich vom eben besprochenen Einfluß der Elektronenwärme her. Aber auch der Abfall nach hohen Temperaturen zu ist dem gleichen Umstand zuzuschreiben, wenn man

die früher erörterten Gesichtspunkte berücksichtigt<sup>12</sup>. Nach Subtraktion der Elektronenwärme von den beobachteten  $C_v$ -Werten erhält man die gestrichelte  $\Theta_g$ -Kurve, welche praktisch keine Temperaturabhängigkeit mehr zeigt. Der zur Anpassung verwendete Parameter  $\gamma = 6,7 \cdot 10^{-4}$  unterscheidet sich nur we-

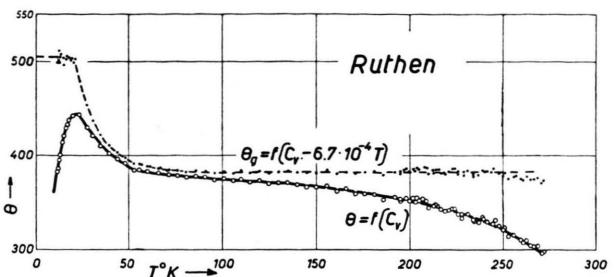


Abb. 3. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf der DEBYEschen charakteristischen Temperatur  $\Theta = f(C_v)$  wieder, wenn die unmittelbar für  $C_v$  beobachteten Werte eingesetzt werden. Die gestrichelte Kurve zeigt, daß die zur Gitterwärme gehörige charakteristische Temperatur  $\Theta_g = f(C_v - C_e)$  oberhalb von 100 °K keine merkliche Temperaturabhängigkeit mehr besitzt, wenn eine Elektronenwärme  $\gamma = 6,7 \cdot 10^{-4} T$  von  $C_v$  in Abzug gebracht wird.

nig von dem unterhalb 20 °K gefundenen Wert. Der zugehörige  $\Theta_g$ -Wert ist jedoch mit 382° viel kleiner als bei 10 – 20 °K.

Ruthen gehört hinsichtlich des Verlaufs der Atom- und Elektronenwärme einem ähnlichen Habitus an wie Rhodium und Iridium<sup>13</sup>. Auch bei diesen Metallen fällt der  $\Theta$ -Wert zwischen 20 und 100 °K ganz erheblich, nämlich um 25 bis 30%, ab. Platin und Palladium verhalten sich ganz anders. Bei ihnen fehlt in diesem Temperaturbereich eine entsprechend große Variation des  $\Theta$ -Wertes. Dagegen scheint ihre Elektronenwärme stark temperaturabhängig zu sein. Das Verhalten des Ruthens ist um so bemerkenswerter, als sein Gitter hexagonal-dichteste Kugelpackung zeigt, während Rhodium, Iridium, Platin und Palladium kubisch-flächenzentriert kristallisieren. Aus Analogiegründen wird man erwarten, daß sich Osmium wie Ruthen verhält.

Dem Schweizer Nationalfonds sind wir für die Unterstützung der vorliegenden Arbeit zu vielem Dank verpflichtet.

<sup>11</sup> N. M. WOLCOTT, Conférence de Physique des Basses Temperaturen, Paris 1955, S. 286.

<sup>12</sup> K. CLUSIUS u. H. H. BÜHLER, Z. Naturforschg. **10 a**, 930 [1955].

<sup>13</sup> K. CLUSIUS u. C. G. LOSA, Z. Naturforschg. **10 a**, 545 [1955].