

# Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

XLI. Atomwärme und Entropie des Goldes zwischen 12°K und 273°K<sup>1</sup>

Von P. FRANZOSINI und K. CLUSIUS † \*

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich  
(Z. Naturforsch. 18 a, 1243—1246 [1963]; eingegangen am 22. September 1963)

Die Atomwärme von Gold mit einem Feingehalt von 99,99% wird zwischen 12° und 273°K gemessen und seine Normalentropie bei 25 °C zu  $11,37 \pm 0,03$  Clausius bestimmt. Die Elektronenwärme ist so klein, daß sie sich weder im Gebiet des flüssigen Wasserstoffs noch oberhalb von 200°K deutlich bemerkbar macht. Die erhaltenen  $C_p$ -Werte stimmen gut mit den Daten von GEBALLE und GIAUQUE überein, so daß man folgern darf, daß systematische Abweichungen bei kalorimetrischen Messungen, die insgesamt 0,5% überschreiten, zwischen Berkeley und Zürich nicht auftreten.

**1.** Im Rahmen der von uns seit einigen Jahren unternommenen Revision der Atomwärmen der Übergangselemente stellt sich die Frage, wie gut eigentlich die Ergebnisse verschiedener Laboratorien bei solchen Untersuchungen übereinstimmen. Die Reproduzierbarkeit von Messungen der spezifischen Wärme ist in ein und demselben Kältelaboratorium gewöhnlich ausgezeichnet und läßt sich bei wiederholter Vorbereitung desselben Meßkörpers auf 0,1 bis 0,2% genau durchführen, wovon wir uns kürzlich beim Platin ausdrücklich überzeugt haben<sup>2</sup>. Die Verhältnisse liegen aber ganz anders, wenn man die Angaben verschiedener Autoren und Laboratorien vergleichen muß. Erfahrungsmäßig findet man in der überwiegenden Zahl der Fälle eine gute Übereinstimmung, gelegentlich treten aber doch erhebliche Unterschiede auf, wobei der einzelne Autor begreiflicherweise geneigt ist, seine eigenen Werte für die zuverlässigeren anzusehen.

Die Tieftemperatur-Kalorimetrie läßt sich zwar von systematischen Fehlern weitgehend frei halten, doch handelt es sich um Absolutmessungen, die manigfachen Fehlerquellen ausgesetzt sein können. Die Energiemessung verlangt außer der Ermittlung von Stromstärken und Widerständen, die sich zuverlässig durchführen lassen, noch eine absolute Zeitbestimmung. Diese ist schwieriger und erfordert die laufende Kontrolle der benutzten Uhren durch die Angaben einer Sternwarte oder des Radiodienstes. Am problematischsten ist die Temperaturmessung. Die

Ablesungen der Thermoelemente oder Widerstands-Thermometer gehen in die Atomwärmen nicht nur mit ihren Absolutwerten, sondern vorwiegend mit ihren Temperaturkoeffizienten ein, was viel kritischer ist. Die amerikanischen Forscher geben meist Thermoelementen den Vorzug, wir benutzen ausschließlich Blei-Widerstands-Thermometer.

Ein weiterer Unterschied betrifft die Größe der Proben. So verwendet GIAUQUE<sup>3</sup> bei der Messung der Atomwärme des Goldes einen 2,5 kg schweren Versuchskörper, während wir uns meist mit dem zehnten Teil dieses Gewichts oder noch weniger, d. h. etwa 1 Grammatom, begnügen. Kleinere Versuchskörper haben ihre Vorteile hinsichtlich der Schnelligkeit des Temperaturausgleichs<sup>4</sup> und sind bei seltenen oder schwierig herstellbaren Materialien leichter in reinem Zustand zu beschaffen.

Bei der Wichtigkeit, die wir unseren Ergebnissen für die Übergangsmetalle hinsichtlich des Nachweises der Elektronenwärme beimesse, war es wünschenswert, in einem konkreten Fall einen Vergleich der Resultate unseres Laboratoriums mit der Meßreihe eines ausländischen Kälteinstituts durchzuführen. Unsere Wahl fiel auf Versuche mit Gold, das wir bereits vor 35 Jahren als eines der ersten Objekte gemessen hatten<sup>5</sup> und das 25 Jahre später nochmals von amerikanischer Seite untersucht wurde, wie wir eben erwähnt haben<sup>3</sup>. Gold ist für einen derartigen Vergleich sehr geeignet, denn es läßt sich in ausgezeichneter Reinheit herstellen, hat eine her-

<sup>1</sup> Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XL. Dampfdruckvergleich von  $^{36}\text{Ar}$  und  $^{40}\text{Ar}$ . Helv. Chim. Acta 46, 1705 [1963].

\* Herr Professor Dr. K. CLUSIUS verstarb am 28. Mai 1963.

<sup>2</sup> K. CLUSIUS, C. G. LOSA u. P. FRANZOSINI, Z. Naturforsch. 12 a, 34 [1957] und unveröffentlichte Versuche.

<sup>3</sup> T. H. GEBALLE u. W. F. GIAUQUE, J. Amer. Chem. Soc. 74, 2368 [1952].

<sup>4</sup> W. P. WHITE, J. Amer. Chem. Soc. 40, 1893 [1918].

<sup>5</sup> K. CLUSIUS u. P. HARTECK, Z. Phys. Chem. 134, 234 [1928]. Das in dieser Arbeit verwendete Material war Feingold der Deutschen Gold- und Silberscheideanstalt.



vorragende Wärmeleitfähigkeit und ist so weich, daß keine wesentlichen inneren Spannungen als Ursache etwaiger Unterschiede der Atomwärme zu befürchten sind.

**2.** Den Goldkörper von 185,139 g Gewicht hatte uns die Firma W. C. Heraeus, Hanau a. M., als Zylinder von 18 mm Durchmesser und 38 mm Länge mit einem Feingehalt von 99,99% zur Verfügung gestellt. Der Zylinder war zur Aufnahme des 0,05 mm dicken seideisolierten Heizdrahtes aus Konstantan von  $353 \Omega$  Widerstand mit einer feinen V-förmigen Nut von 1,5 mm Steigung versehen. Die Heizwicklung war in der üblichen Weise mit etwas Japanlack und dünnstem Seidenpapier bedeckt, auf das 0,06 mm dicker Bleidraht mit einem Widerstand von  $552 \Omega$  bei  $0^\circ\text{C}$  gewickelt wurde. Eichungen wurden bei  $20^\circ\text{K}$  mit dem Dampfdruck frisch verflüssigten Wasserstoffs und im Gebiet der flüssigen Luft mit einem  $\text{O}_2$ -Dampfdruckthermometer vorgenommen. Der Eispunkt wurde zu  $273,16^\circ\text{K}$  angesetzt. Die Abweichung des Pb-Thermometers betrug bei  $20^\circ\text{K}$  nicht mehr als  $1^\circ$  vom Tabellenwert und wurde hier wie bei den anderen Temperaturen mit der NERNSTSchen  $\alpha$ -Regel berücksichtigt. Zur Berechnung der Temperatur diente zwischen  $10^\circ$  und  $20^\circ\text{K}$  die Tabelle Pb (1954), zwischen  $20^\circ$  und  $85^\circ\text{K}$  die Tabelle Pb (1929) und bei höheren Temperaturen die Tabelle der Physikalisch-Technischen Reichsanstalt<sup>2</sup>.

**3.** Die Ergebnisse für die  $C_p$ -Werte sind in Tab. 1 zusammengestellt und in Abb. 1 mit den Werten

Meßreihe	$T^\circ\text{ abs}$	$C_p(\text{cal}/^\circ)$	Meßreihe	$T^\circ\text{ abs}$	$C_p(\text{cal}/^\circ)$
III/11	12,71	0,2210	I/11	112,16	5,326
III/15	12,84	0,2271	I/12	117,78	5,373
III/2	13,00	0,2317	I/13	124,42	5,460
III/8	13,19	0,2472	I/14	130,28	5,497
III/12	14,06	0,3059	I/15	136,11	5,554
III/3	14,08	0,3007	I/16	141,90	5,600
III/16	14,30	0,3141	I/17	149,49	5,661
III/4	15,65	0,3956	I/18	155,68	5,679
III/13	16,04	0,4256	I/19	161,82	5,714
III/9	16,41	0,4525	I/20	167,89	5,740
III/17	16,52	0,4605	I/21	176,00	5,757
III/5	17,32	0,5168	I/22	182,48	5,793
III/14	18,00	0,5835	I/23	188,84	5,795
III/10	18,49	0,6131	I/24	195,06	5,821
III/19	18,65	0,6506	II/1	201,75	5,833
III/6	19,42	0,6926	II/5	202,52	5,832
III/20	20,85	0,8352	II/2	208,03	5,869
III/21	24,49	1,188	II/6	208,82	5,862
III/22	31,20	1,888	II/3	214,50	5,878
III/23	35,44	2,274	II/12	216,78	5,886
III/24	39,99	2,687	II/4	220,47	5,903
III/25	45,28	3,104	II/13	222,84	5,912
III/26	50,52	3,459	II/5	229,52	5,928
III/27	56,31	3,786	II/14	231,86	5,933
I/1	57,45	3,848	II/6	236,11	5,953
I/2	61,57	4,039	II/15	238,47	5,951
III/28	61,62	4,051	II/7	242,44	5,979
I/3	66,90	4,253	II/16	244,80	5,969
III/29	66,90	4,269	II/8	248,54	5,970
I/4	72,32	4,455	II/17	250,81	5,979
I/5	78,26	4,637	II/9	258,54	6,006
I/6	83,77	4,798	II/18	260,28	6,015
I/7	89,26	4,940	II/10	265,37	5,998
I/8	94,72	5,070	II/19	266,80	6,009
I/9	100,91	5,154	II/11	271,75	6,038
I/10	106,54	5,242	II/20	272,92	6,027

Tab. 1. Atomwärme von Gold

(gemessen wurden 185,1394 g = 0,9398 g-Atome; Atomgewicht 197,0)  
Meßreihe I am 15. 1. 1957, Bad: flüssiger  $\text{N}_2$ ;  
Meßreihe II am 17. 1. 1957, Bad: festes  $\text{CO}_2$ ;  
Meßreihe III am 22. 1. 1957, Bad: fester und flüssiger  $\text{H}_2$ .

der amerikanischen Forscher<sup>3</sup> verglichen. Die alten Werte von 1928 sind ebenfalls mit aufgenommen<sup>5</sup>. Bei  $0^\circ\text{C}$  finden wir  $C_p$  zu  $6,031 \text{ cal}/^\circ \text{g-Atom}$ ; bei  $25^\circ\text{C}$  ergibt sich ein extrapoliertes Wert von  $6,061 \text{ cal}/^\circ \text{g-Atom}$ , während GEBALLE und GIAUQUE bei dieser Temperatur  $6,066 \text{ cal}/^\circ \text{g-Atom}$  angeben. Man sieht mit einem Blick, daß die Übereinstimmung der neuen Werte mit denen von GEBALLE und GIAUQUE ausgezeichnet ist, so daß größere Unterschiede der  $C_p$ -Werte in diesem Testfall sicher nicht bestehen. Auf die Güte dieser Übereinstimmung in quantitativer Hinsicht werden wir weiter unten nochmals zurückkommen. Selbst die vor 35 Jahren gemachten Beobachtungen fügen sich in das Bild gut ein, wenn sie auch in Temperaturgebieten, die von der Badtemperatur stärker abweichen, bis zu 1% zu hoch liegen dürften. Angesichts der großen Fortschritte, welche die Tieftemperaturkalorimetrie inzwischen gemacht hat, ist diese Diskrepanz verständlich.

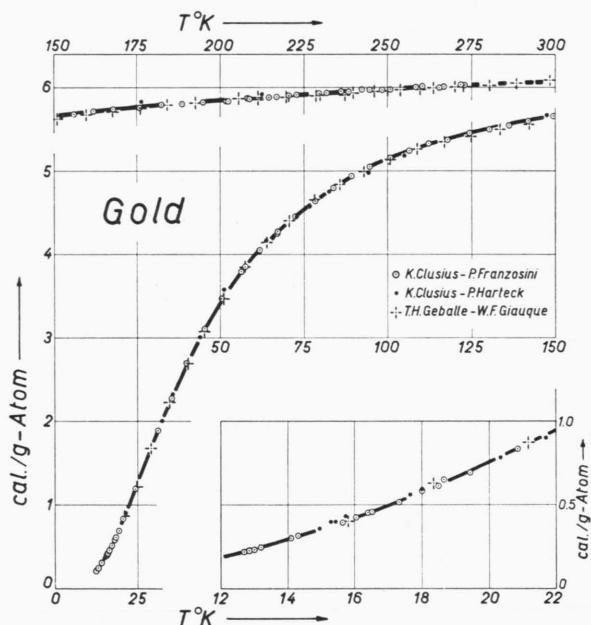


Abb. 1. Verlauf der gemessenen Atomwärme  $C_p$  von Gold zwischen 12 und  $273^\circ\text{K}$ ; im rechten unteren Feld ist der Bereich von 12 bis  $22^\circ\text{K}$  vergrößert dargestellt.

**4.** Die Normalentropie des Goldes bei  $25^\circ\text{C}$  berechnet sich graphisch nach vorliegender Arbeit zu  $11,37 \pm 0,03$  Clausius, während

GEBALLE-GIAUQUE<sup>3</sup>

$11,32 \pm 0,02$  angeben.

Zur Extrapolation auf den absoluten Nullpunkt wurde eine DEBYESche charakteristische Temperatur

von  $\Theta = 165^\circ$  benutzt, die zu unseren tiefsten Meßpunkten sehr gut paßt und aus Versuchen von anderer Seite zwischen 1 und  $5^\circ\text{K}$  folgt<sup>6</sup>. Die Übereinstimmung der Entropiewerte darf als ausgezeichnet angesehen werden.

5. Zur Umrechnung von  $C_p$  auf  $C_v$  wurde die Beziehung

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

bei  $25^\circ\text{C}$  ausgewertet. Setzt man den linearen Ausdehnungskoeffizienten zu  $14,22 \cdot 10^{-6}/^\circ$  an<sup>7</sup>, die Dichte zu  $19,298$ <sup>8</sup>, die kubische Kompressibilität<sup>9</sup> zu  $5,778 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{kg}$ , so ergibt sich mit dem Atomgewicht 197,0

$$C_p - C_v = \frac{(3 \cdot 14,22)^2 \cdot 10^{-12} \cdot 197,0 \cdot 298,2}{5,778 \cdot 10^{-7} \cdot 19,298 \cdot 42,69} = 0,225 \text{ cal}/^\circ \text{ g-Atom.}$$

Die Temperaturabhängigkeit der Differenz der Atomwärmen wurde durch die NERNSTSCHE Näherung berücksichtigt

$$C_p - C_v = A C_p^2 T, \quad (2)$$

wobei sich  $A$  zu  $\frac{0,225}{6,061^2 \cdot 298,2} = 2,05 \cdot 10^{-5}$  (reziproke cal) berechnet.

6. Aus den nach Gl. (2) berechneten  $C_v$ -Werten wurden die DEBYESCHEN charakteristischen Temperaturen  $\Theta_D$  berechnet und in Abb. 2 als Funktion von  $T$  aufgetragen. Die aus den Originaldaten von GEBALLE und GIAUQUE abgeleiteten  $\Theta_D$ -Werte sind ebenfalls mit aufgenommen. Die mittlere Streuung bei-

der Meßreihen ist etwa gleich groß. Oberhalb von  $250^\circ\text{K}$  zeigen die  $\Theta_D$ -Werte eben nur die Andeutung eines Abfalls, woraus man auf einen sehr kleinen Anteil der Elektronenwärme schließen darf. Er wurde beim Gold bei Heliumtemperaturen zu  $1,78 \cdot 10^{-4} T \text{ cal/g-Atom Grad}$  bestimmt<sup>6</sup> und läßt sich wegen seiner Kleinheit nach dem früher beschriebenen Verfahren in der Nähe von Zimmertemperatur nicht mit Sicherheit ermitteln<sup>10</sup>.

7. In Tab. 2 sind die ausgeglichenen Werte für  $C_p$ ,  $C_p - C_v$ ,  $C_v$  und  $\Theta_D$  von 10 zu 10 Grad zusammengestellt, die unmittelbar mit entsprechenden Tabellenwerten von GEBALLE und GIAUQUE verglichen werden können.

$T^\circ \text{ abs}$	$C_p$	$C_p - C_v$	$C_v$	$\Theta(C_v)$
10	0,106	—	0,106	164
15	0,355	—	0,355	163
20	0,755	—	0,755	166
25	1,242	0,001	1,241	168
30	1,766	0,002	1,764	170
35	2,245	0,004	2,241	173
40	2,679	0,006	2,673	175
45	3,065	0,009	3,056	177
50	3,425	0,012	3,413	177
60	3,976	0,019	3,957	179
70	4,377	0,027	4,350	182
80	4,692	0,036	4,656	183
90	4,950	0,044	4,906	181
100	5,139	0,053	5,086	181
110	5,282	0,062	5,220	181
120	5,400	0,071	5,329	181
130	5,499	0,080	5,419	181
140	5,586	0,090	5,496	179
150	5,655	0,098	5,557	178
160	5,706	0,107	5,599	179
170	5,746	0,115	5,631	181
180	5,779	0,123	5,656	184
190	5,808	0,131	5,677	187
200	5,837	0,140	5,697	189
210	5,867	0,148	5,719	190
220	5,896	0,157	5,739	190
230	5,925	0,166	5,759	189
240	5,952	0,174	5,778	187
250	5,980	0,183	5,797	184
260	6,004	0,192	5,812	183
273,2	6,031	0,204	5,827	181

Tab. 2. Die Atomwärme des Goldes in  $\text{cal/g-Atom}^\circ$  zwischen  $10^\circ\text{K}$  und  $273,2^\circ\text{K}$ .

GIAUQUE beurteilt die Genauigkeit seiner Messungen folgendermaßen: „A smooth curve through the data is believed to be accurate to 0.1 to 0.2% above  $35^\circ\text{K}$ , at  $20^\circ\text{K}$  the error may be 1% and at  $15^\circ\text{K}$  it may be 3%.“

Durch diese Tabellen kann die prozentuale Abweichung der  $C_p$ -Werte beider Laboratorien direkt festgestellt werden. Dies ist graphisch auf Abb. 3 geschehen. Die Unterschiede liegen im gesamten Mittel nahe an der von GIAUQUE für seine Daten

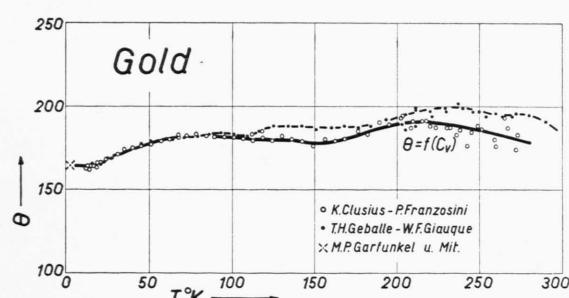


Abb. 2. Die ausgezogene Kurve gibt den Verlauf der DEBYESCHEN charakteristischen Temperatur  $\Theta = f(C_v)$  wieder; gestrichelt ist der aus den Meßwerten von GEBALLE und GIAUQUE folgende Verlauf eingetragen.

<sup>6</sup> M. P. GARFUNKEL, C. B. SATTERTHWAITE u. A. WEXLER, Phys. Rev. **98**, 1699 [1955].

<sup>7</sup> H. ESSER u. H. EUSTERBROCK, Arch. Eisenhüttenwesen **14**, 341 [1940/41].

<sup>8</sup> M. STRAUMANIS, Z. Phys. **126**, 49 [1949].

<sup>9</sup> P. W. BRIDGMAN, Proc. Amer. Acad. Sci. **58**, 165 [1922/23].

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

postulierten Grenze von  $\pm 0,2\%$ , überschreiten diese vielleicht aber doch etwas in dem Sinne, daß die Atomwärmen in Berkeley etwas kleiner als in Zürich gefunden wurden. Dies kam oben schon durch die in gleicher Richtung liegende Abweichung der Entropiewerte zum Ausdruck.

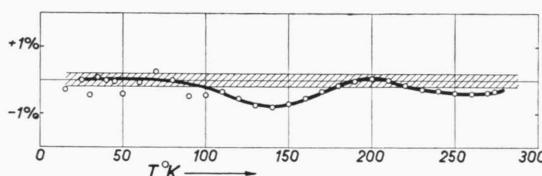


Abb. 3. Die prozentuale Abweichung der in Berkeley und Zürich gemessenen Atomwärme  $C_p$  des Goldes. Der gestrichelte Bereich entspricht einer Abweichung von  $\pm 2\%$ .

Wir haben den Eindruck, daß dieser an sich geringfügige Effekt im wesentlichen durch die verschiedene Art der Temperaturnmessung bedingt ist. Beim Vergleich der Atomwärmen des Silbers<sup>11</sup>, die von

GIAUQUE in Berkeley und von uns in Göttingen gemessen wurden, läßt sich nämlich eine ähnliche Tendenz der Abweichungen zwischen  $90^\circ$  und  $220^\circ\text{K}$  feststellen wie beim Gold. Der absolute Betrag der Diskrepanz ist allerdings für die beiden Metalle nicht derselbe.

Insgesamt kann festgestellt werden, daß systematische Abweichungen, die  $0,5\%$  überschreiten, bei der Bestimmung von spezifischen Wärmen zwischen den Laboratorien in Berkeley und Zürich nicht auftreten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Überlassung einer Präzisionsmeßbrücke und dem Schweizerischen Nationalfonds für Apparate und finanzielle Unterstützung zur Durchführung der vorliegenden Untersuchung. Herrn Dr. U. PIESBERGEN schulden wir für seine Hilfe und Kontrollen bei den numerischen Rechnungen vielen Dank. Die bereits 1957 durchgeführten Messungen konnten erst jetzt endgültig bearbeitet werden.

<sup>11</sup> Silber wurde in Berkeley gemessen durch P. F. MEADS, M. R. FORSYTHE u. W. F. GIAUQUE, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 1902 [1941]; in Göttingen mit Pb-Thermometer durch

A. EUCKEN, K. CLUSIUS u. H. WOITINEK, Z. anorg. allgem. Chem. **203**, 39 [1931]. Man beachte, daß ganz andere Meßinstrumente in Göttingen und in Zürich verwendet wurden.