

of the  $n\text{-}{}^4\text{He}$  scattering, and energy dependence of the detection efficiency of the plastic scintillators. Systematic errors caused by geometrical asymmetries of the setup are negligible compared with statistical uncertainties.

Fig. 1 shows the present results ( $E_d = 0.3 - 1.9$  MeV) together with values at  $70^\circ$  (lab.) from BUSSE et al.<sup>3</sup>

<sup>12</sup> W. TRÄCHSLIN, H. BÜRGISSE, P. HUBER, G. MICHEL, and H. R. STRIEBEL, *Helv. Phys. Acta* **38**, 523 [1965].

above 2.1 MeV. Both groups of polarization values fit smoothly together. At 0.3 MeV the polarization is zero within statistical limits in accordance with TRÄCHSLIN et al.<sup>12</sup> who were able to describe the  $d - t$  reaction below deuteron energies of 0.3 MeV by the  $3/2^+$ -s-wave resonance of  ${}^5\text{He}$ .

We are indebted to Professor Dr. H. KRÜGER for his interest and continuous support of this work. The Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung has kindly given the financial means.

## Magnetische Suszeptibilität des Rheniums zwischen 7 und $1875^\circ\text{K}$

KLEMENS MICHAEL WUNSCH, WOLF DIETER WEISS  
und RUDOLF KOHLHAAS

Institut für Theoretische Physik der Universität Köln,  
Abteilung für Metallphysik

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1402—1404 [1968]; eingegangen am 29. Juni 1968)

Das Rhenium steht in der dritten großen Periode des periodischen Systems der Elemente und hat das kubisch raumzentrierte Wolfram zum linken und das hexagonal dicht gepackte Osmium zum rechten Nachbarn; Rhenium selbst besitzt eine hexagonal dichte Kugelpackung. Es steht in der 7. Nebengruppe gemeinsam mit dem hexagonalen Technetium und dem Mangan, das im festen Zustand vier Modifikationen aufweist, von denen keine hexagonal ist. — In Tab. 1 sind

Autoren	Reinheit $\chi(293) \cdot 10^6$ in %	Bemerkung in $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$	Untersuchtes gen über $\chi$	Temperatur- intervall in $^\circ\text{K}$
PERAKIS u. CAPATOS <sup>1</sup>	95,46	0,369	temperatur- unabhängig	194— 293
PERAKIS u. CAPATOS <sup>2</sup>	99,5	0,367	temperatur- unabhängig	83— 298
WUCHER u. PERAKIS <sup>3</sup>	99,99	0,363	temperatur- unabhängig	
ASMUSSSEN u. spektr. rein <sup>4</sup>	a) 0,282 b) 0,314		schwach ansteigend	79— 471
NELSON, BOYD u. SMITH JR. <sup>5</sup>	keine Angaben	0,37	temperatur- unabhängig	78— 402
KOJIMA, TEBBLE u. <sup>6</sup>	99,99	0,35	stark ansteigend	293—1520
WILLIAMS <sup>6</sup>				

Tab. 1. Zusammenstellung von Suszeptibilitätsmessungen anderer Autoren.

<sup>1</sup> N. PERAKIS u. L. CAPATOS, *C. R. Acad. Sci. Paris* **196**, 611 [1933].  
<sup>2</sup> N. PERAKIS u. L. CAPATOS, *J. Phys. Radium* **6**, 462 [1935].  
<sup>3</sup> J. WUCHER u. N. PERAKIS, *C. R. Acad. Sci. Paris* **235**, 419 [1952].  
<sup>4</sup> R. W. ASMUSSSEN u. H. SOLING, *Acta Chem. Scand.* **8**, 563 [1954].

frühere Meßergebnisse anderer Autoren an polykristallinem Rhenium zusammengestellt. Die vorwiegend bei tiefen und mittleren Temperaturen ausgeführten Messungen der in Tab. 1 genannten Autoren<sup>1—5</sup> ergeben kein klares Bild für die Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität. Diese Unstimmigkeiten haben ihre Ursache vornehmlich in der unterschiedlichen Reinheit des Probenmaterials. Für den Temperaturbereich von 293 bis  $1520^\circ\text{K}$  liegt bisher nur eine Untersuchung von KOJIMA, TEBBLE und WILLIAMS<sup>6</sup> vor, deren Ergebnisse in Abb. 1 in Verbindung mit den eigenen Meßresultaten eingezeichnet sind. Die  $\chi - T$ -Kurve dieser Autoren ( $\chi$  bedeutet hierbei die spezifische magnetische Suszeptibilität) zeigt bei  $1150^\circ\text{K}$  ein Minimum, das wohl auf Oxidation der Probensubstanz während der Messung zurückzuführen ist, da die genannten Autoren auf eine solche Möglichkeit hinweisen. — Der hier mitgeteilte Sachverhalt läßt eine experimentelle Neubestimmung der spezifischen magnetischen Suszeptibilität von polykristallinem Rhenium sinnvoll erscheinen.

Bei den eigenen Messungen wurde hochreines Rhenium-Pulver und hochreiner Rhenium-Draht der Firma Koch-Light Laboratories Ltd., England, verwendet; die Reinheitsangaben des Herstellers sind aus Tab. 2 zu entnehmen. Das Rhenium-Pulver wurde zu kleinen zylindrischen Preßlingen verarbeitet und bei  $1300^\circ\text{C}$  in einem Vakuum von  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr gesintert.

Als Meßverfahren wurde die von WEISS und KOHLHAAS<sup>7</sup> beschriebene verbesserte Faraday-Methode angewandt. Die Hochtemperaturuntersuchungen erfolgten teilweise in Gegenwart von hochreinem Argon-Schutzgas, teilweise in einem Vakuum von  $10^{-4}$  Torr, das gegebenenfalls unter Ausnutzung des Gettereffektes von Tantal bei hohen Temperaturen verbessert werden konnte; über weitere Einzelheiten berichtet ausführlich WUNSCH<sup>8</sup>. Bei den eigenen Messungen zeigten sich auch bei mehreren Aufheizvorgängen innerhalb der weiter unten angegebenen Meßgenauigkeit weder Unterschiede im Absolutbetrag noch im Temperaturgang der magne-

<sup>5</sup> C. M. NELSON, G. E. BOYD u. T. SMITH JR., *J. Amer. Chem. Soc.* **76**, 348 [1954].

<sup>6</sup> H. KOJIMA, R. S. TEBBLE u. D. E. G. WILLIAMS, *Proc. Roy. Soc. London A* **260**, 237 [1961].

<sup>7</sup> W. D. WEISS u. R. KOHLHAAS, *Z. Angew. Phys.* **22**, 476 [1967].

<sup>8</sup> K. M. WUNSCH, Diplomarbeit, Köln 1968.

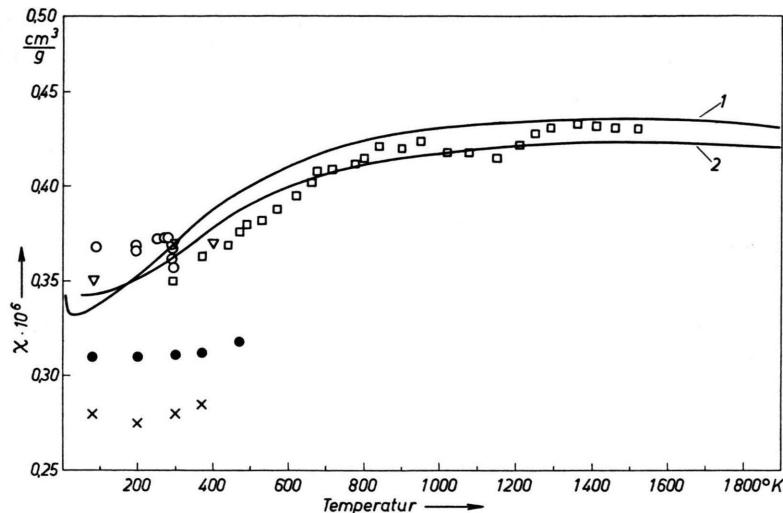


Abb. 1. Temperaturabhängigkeit der spezifischen magnetischen Suszeptibilität von Rhenium. Eigene Messungen: 1 Drahtprobe; 2 Pulverprobe. Messungen anderer Autoren: ○ PERAKIS u. CAPATOS<sup>1, 2</sup>, WUCHER u. PERAKIS<sup>3</sup>; × und ● ASMUSSEN u. SOLING<sup>4</sup>; ▽ NELSON, BOYD u. SMITH<sup>5</sup>; □ KOJIMA, TEBBLE u. WILLIAMS<sup>6</sup>.

Verunreinigung	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*	*
	Al	B	Ca	Co	Cr	Cu	Mg	Mn	Mo	Ni	Si	Sn	Ti	Zr	*	*	*	Fe
Re-Draht	6	1	1	3	3	10	1	1	1	1	6	1	1	1	10	10	7	
Re-Pulver	6	1	1	—	—	10	1	1	1	1	6	1	1	1	—	—	20	

\* = spektrochemischer Nachweis,  
\* = Flammenphotometer,  
\* = Naßanalyse.

Tab. 2. Chemische Analyse der verwendeten Rheniumproben in Gewichts-ppm nach Angaben des Herstellers.

tischen Suszeptibilität. Hieraus darf geschlossen werden, daß etwaige sich im Rhenium lösende Gase nur einen geringen Einfluß auf die magnetische Suszeptibilität haben. Dagegen zeigen Untersuchungen von WUNSCH<sup>8</sup> beachtliche Auswirkungen gelöster Gase auf die magnetischen Eigenschaften von Niob und Tantal. — Die Tieftemperaturuntersuchungen bis in die Nähe der Siedetemperatur des flüssigen Heliums wurden mit einer Meßeinrichtung durchgeführt, die von WEISS<sup>9</sup> in den von KOHLHAAS und LANGE<sup>10</sup> konstruierten großen Topf-Elektromagneten eingebaut wurde.

Die Absoluteichung erfolgte bei Raumtemperatur durch Vergleich mit einer hochreinen Probe aus Elektrolytchrom, deren spezifische magnetische Suszeptibilität von WEISS und KOHLHAAS<sup>11</sup> mit Hilfe der von KOHLHAAS und LANGE<sup>12</sup> beschriebenen *Durchfahrmethode* zu  $\chi = 3,21 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$  bestimmt wurde; die Meßunsicherheit beträgt hierfür etwa  $\pm 1,2\%$ . Dagegen ist die Streubreite des relativ dazu gemessenen Temperaturganges geringer als 0,5%. Alle Größenangaben erfolgen in Einheiten des elektromagnetischen cgs-Systems.

Die eigenen Meßwerte für die beiden Rhenium-Proben sind in Tab. 3 zusammengestellt. Abb. 1 bringt den Temperaturverlauf der spezifischen magnetischen Sus-

zeptibilität der beiden Rhenium-Proben im Vergleich mit Messungen anderer Autoren. Beide Proben zeigen einen Anstieg der magnetischen Suszeptibilität mit der Temperatur. Die Zunahme der magnetischen Suszeptibilität bei der Drahtprobe mit Annäherung an die Siedetemperatur des flüssigen Heliums dürfte auf Verunreinigungen zurückzuführen sein. Beide Kurven zeigen ein flaches Maximum bei etwa 1450 K.

KATSUKI und SHIMIZU<sup>13</sup> haben an Hand des „rigid-band“-Modells versucht, die magnetische Suszeptibilität der Kollektivelektronen zu berechnen. Dabei wird die Temperaturabhängigkeit der Atomsuszeptibilität  $\chi_A$  allein dem Spinparamagnetismus  $\chi_0$  ohne Molekularfeld zugeschrieben. Die zur Berechnung des Spinparamagnetismus notwendigen Daten werden aus dem Elektronenanteil zur spezifischen Wärme bei tiefen Temperaturen gewonnen. Da jedoch die so berechneten Suszeptibilitätswerte viel zu klein sind, muß auf das Vorhandensein noch weiterer, der Einfachheit halber temperaturunabhängig angenommener Anteile zur magnetischen Suszeptibilität geschlossen werden. Mit Hilfe des Ansatzes

$$\chi_A = (\chi_0^{-1} - \alpha)^{-1} + \chi_0 \quad (1)$$

<sup>12</sup> R. KOHLHAAS u. H. LANGE, Z. Angew. Phys. **17**, 448 [1964].

<sup>13</sup> A. KATSUKI u. M. SHIMIZU, J. Phys. Soc. Japan **22**, 279 [1966].

<sup>8</sup> W. D. WEISS, Dissertation, Köln 1968.

<sup>10</sup> R. KOHLHAAS u. H. LANGE, Z. Angew. Phys. **17**, 253 [1964].

<sup>11</sup> W. D. WEISS u. R. KOHLHAAS, Z. Naturforsch. **19a**, 1631 [1964].

Temperatur in °K	$\chi \cdot 10^6$ in $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Re-Drahtprobe	$\chi \cdot 10^6$ in $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ Re-Pulverprobe
7	0,342 <sub>5</sub>	—
10	0,336 <sub>5</sub>	—
20	0,331 <sub>8</sub>	—
30	0,331 <sub>6</sub>	—
40	0,333 <sub>9</sub>	—
50	0,334 <sub>0</sub>	0,342 <sub>3</sub>
100	0,338 <sub>4</sub>	0,342 <sub>9</sub>
150	0,346 <sub>9</sub>	0,348 <sub>0</sub>
200	0,352 <sub>4</sub>	0,353 <sub>5</sub>
250	0,361 <sub>9</sub>	0,359 <sub>5</sub>
293	0,369 <sub>0</sub>	0,361 <sub>0</sub>
300	0,369 <sub>7</sub>	0,362 <sub>1</sub>
350	0,380 <sub>7</sub>	0,370 <sub>4</sub>
400	0,388 <sub>2</sub>	0,379 <sub>1</sub>
450	0,395 <sub>3</sub>	0,385 <sub>7</sub>
500	0,401 <sub>3</sub>	0,391 <sub>1</sub>
550	0,406 <sub>6</sub>	0,396 <sub>0</sub>
600	0,411 <sub>1</sub>	0,400 <sub>6</sub>
650	0,414 <sub>5</sub>	0,403 <sub>7</sub>
700	0,418 <sub>3</sub>	0,406 <sub>9</sub>
800	0,423 <sub>9</sub>	0,411 <sub>3</sub>
900	0,427 <sub>6</sub>	0,414 <sub>0</sub>
1000	0,430 <sub>5</sub>	0,418 <sub>0</sub>
1100	0,423 <sub>3</sub>	0,419 <sub>2</sub>
1200	0,433 <sub>7</sub>	0,421 <sub>0</sub>
1300	0,433 <sub>3</sub>	0,423 <sub>4</sub>
1400	0,435 <sub>5</sub>	0,423 <sub>8</sub>
1450	0,436 <sub>9</sub>	0,423 <sub>9</sub>
1500	0,436 <sub>0</sub>	0,423 <sub>4</sub>
1600	0,435 <sub>2</sub>	0,422 <sub>6</sub>
1700	0,434 <sub>2</sub>	0,422 <sub>4</sub>
1800	0,432 <sub>3</sub>	0,422 <sub>0</sub>
1875	0,432 <sub>3</sub>	0,421 <sub>3</sub>

Tab. 3. Magnetische Massensuszeptibilität des Rheniummetalls in Abhängigkeit von der Temperatur.

werden die errechneten  $\chi_0$ -Kurven von den genannten Autoren an die experimentellen Werte der Atomsuszeptibilität angepaßt. Dabei ist  $\alpha$  eine Molekularfeldkon-

stante und  $\chi_c$  ein konstanter Suszeptibilitätsanteil, der pauschal den van Vleck-Anteil und den diamagnetischen Anteil berücksichtigt. Abb. 2 zeigt die so gewonnenen  $\chi_A - T$ -Kurven 1 und 2 von KATSUKI und SHIMIZU<sup>13</sup> bei verschiedener Wahl der anzugeleichenden Parameter im Vergleich zum experimentellen Verlauf der eigenen Rhenium-Drahtprobe. Vorerst kann von einer befriedigenden Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment keine Rede sein.

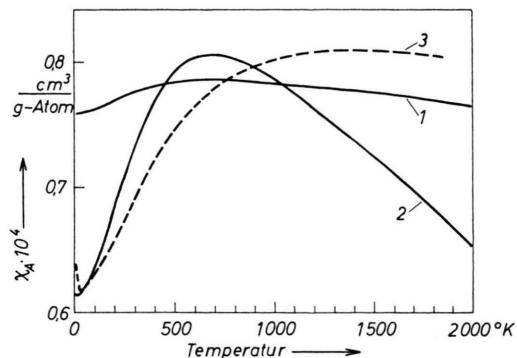


Abb. 2. Temperaturabhängigkeit der magnetischen Atomsuszeptibilität der Rhenium-Drahtprobe im Vergleich zu theoretischen Kurven nach KATSUKI u. SHIMIZU<sup>13</sup> bei verschiedener Wahl der Parameter  $\chi_c$  und  $\alpha$ .  
Wahl der Parameter  $\chi_c$  und  $\alpha$ .  
Kurve 1:  $\chi_c = 0,42 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g-Atom}^{-1}$ ;  $\alpha = 0$ .  
Kurve 2:  $\chi_c = -0,23 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^3 \text{ g-Atom}^{-1}$ ;  $\alpha = 1,78 \cdot 10^4 \text{ g-Atom cm}^{-3}$ .  
Kurve 3:  $\chi_A$  = experimentell gewonnene Kurve für die Drahtprobe.

Herrn Prof. Dr. HEINRICH LANGE danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Sach- und Personalmitteln herzlich gedankt.