

Rechnungen heraus und berechnet seine Frequenz anschließend mit den so erhaltenen Rotationskonstanten und Zentrifugalparametern, so bleibt eine Differenz von mehr als 2 MHz. Daher wurde dieser Übergang bei der hier angegebenen Zentrifugalanalyse nicht mitbenutzt. Zusammen mit den vier oben angegebenen

Tab. 2. Umrechnung der Rotationskonstanten und Δ -Konstanten nach (6) und (7). Spalten 1 und 3 enthalten die aus Tab. 1 folgenden Werte, Spalten 2 und 4 die in die andere Darstellung transformierten Werte.

	I ^r	III ^r → I ^r	III ^r	I ^r → III ^r
$\tilde{A}$	7.036579	7.036580	7.036491	7.036490
$\tilde{B}$	6.910839	6.910840	6.910934	6.910932
$\tilde{C}$	4.218781	4.218781	4.218777	4.218777
Δ_J	4.25	4.27	7.07	6.98
Δ_{JK}	-3.89	-3.67	-12.08	-12.10
Δ_K	6.29	6.13	6.13	6.29
δ_J	1.54	1.57	-0.17	-0.17
δ_K	1.07	0.98	-47.75	-47.60

Frequenzkorrekturen ist dies der Grund für die geringfügige Abweichung gegenüber der Zentrifugalanalyse von DREIZLER⁶.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Zentrifugalanalyse angegeben; Tab. 2 enthält die Ergebnisse der Transformation nach (6) und (7).

Aus Tab. 2 entnimmt man, daß die Transformationsgleichungen auch für DMSO recht gut erfüllt sind: die maximale Abweichung beträgt etwa 9%. Die Abweichungen sind wohl zum Teil auf numerische Effekte zurückzuführen. Einmal kann die Anpassungsrechnung nur mit unterschiedlicher Genauigkeit für die beiden Darstellungen durchgeführt werden: dies zeigt sich z. B. an der größeren relativen Genauigkeit der berechneten Zentrifugalparameter in der III^r-Darstellung sowie an der größeren Determinante des Normalgleichungssystems und den geringeren Korrelationen. Zum anderen ist der Übergang von den d-Konstanten zu den Δ -Konstanten in der III^r-Darstellung mit großem Stellenverlust verbunden; insofern wirkt sich die größere relative Genauigkeit bei sekundären Größen nicht aus. Dies zeigt sich auch bei den mitangegebenen τ' -Konstanten. Schließlich kann man die schlechtere Übereinstimmung als weiteren Hinweis dafür ansehen, daß die verwendete Störungsrechnung nicht mehr ausreichend ist.

Ich danke Herrn Prof. Dr. W. ZEIL, der die Anregung zu dieser Untersuchung gegeben hat. Herrn Prof. H. DREIZLER danke ich für die Unterstützung bei der Korrektur der Frequenzangaben und für Diskussionen. Die numerischen Rechnungen wurden an der IBM/360-65 des Kernforschungszentrums Karlsruhe durchgeführt.

Thermodynamics of the System Ruthenium – Oxygen. Determination of the Free Energy of Formation of RuO₂ by Means of emf Measurements

S. PIZZINI and L. ROSSI

Istituto di Elettrochimica e Metallurgia dell'Università
Milano, Italy

(Z. Naturforsch. **26 a**, 177–179 [1971]; received 28 October 1970)

SCHÄFER in his paper¹ on the thermodynamics of the system ruthenium-oxygen described and discussed the preparation and the thermodynamic properties of RuO₂. The thermogravimetric method, the glowing filament and a direct manometric method were used throughout for carrying out the determination of the dissociation pressure.

Due to the use of these methods, which require relatively high pressures to be measured, in order to obtain reasonable reliability, a temperature interval has been chosen, which roughly ranges between 900 and 1250 °C. In this paper results are presented of an investigation carried out by measuring the emf of the

galvanic chain



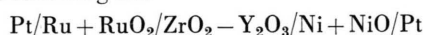
which allows the determination of the dissociation pressure of RuO₂ at temperatures as low as 450 °C.

Experimental

RuO₂ single crystals have been prepared by the method of SCHÄFER¹, consisting of the oxidation at $p_{\text{O}_2} = 1$ atm, under a continuous gas flow, of Ru metal in an horizontal silica tube inside a furnace held at 1200 °C.

The smallest crystals were collected, crushed and milled together with Ru metal (1 : 1 in weight), pressed in a steel dye and sintered at 1000 °C under argon.

As preliminary results showed that the emf of a cell like the following one



shifts with the time unless the compartements are separated by a gas tight diaphragm, measurements have been carried out on the cell shown in Fig. 1.

A new type of metal to zirconia seal was used² which avoids the use of very long tubes or the use of

Reprints request to Dr. S. PIZZINI, Istituto di Elettrochimica e Metallurgia dell'Università, via G. Venezian 21, I-20133 Milano, Italy.

¹ H. SCHÄFER, G. SCHNEIDERREIT, and W. GERHARD; Z. Anal. allg. Chem. **319**, 327 [1963].

² S. PIZZINI, A. BONOMI, and P. COLOMBO, J. Phys. E: Sci. Instrum. **3**, 832 [1970].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

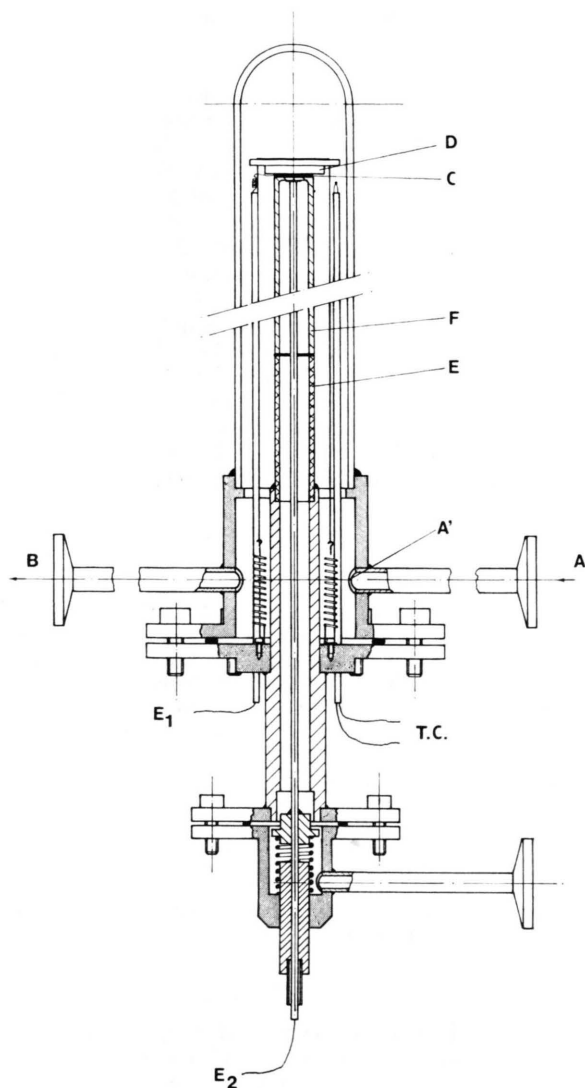


Fig. 1. Section of the cell used for emf measurements. A: inlet port for inert gas (inside the cell—A'—a silica glass tube, which reaches the top of the cell, is fixed with epoxy resin and serves for circulating gas); B: gas outlet; C: Ru+RuO₂ pellet (the Pt disc for contact is also indicated); D: Corundum disc for insulation; E: VAC 511 (Fe—Ni alloy) tube; F: ZrO₂—Y₂O₃ (8 wt %) tube; T. C.: Thermocouple; E₁—E₂: Cell terminals.

viscous seals³. As the second electrode an oxygen electrode was chosen, consisting of a Pt disc loaded with the spring shown in Fig. 1 on the bottom of the cell.

Oxygen gas or air flows through the tube containing the oxygen electrode, whereas the Ru—RuO₂ electrode is maintained in a static nitrogen atmosphere.

³ H. SCHMALZRIED and H. G. SOCKEL, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 745 [1968].

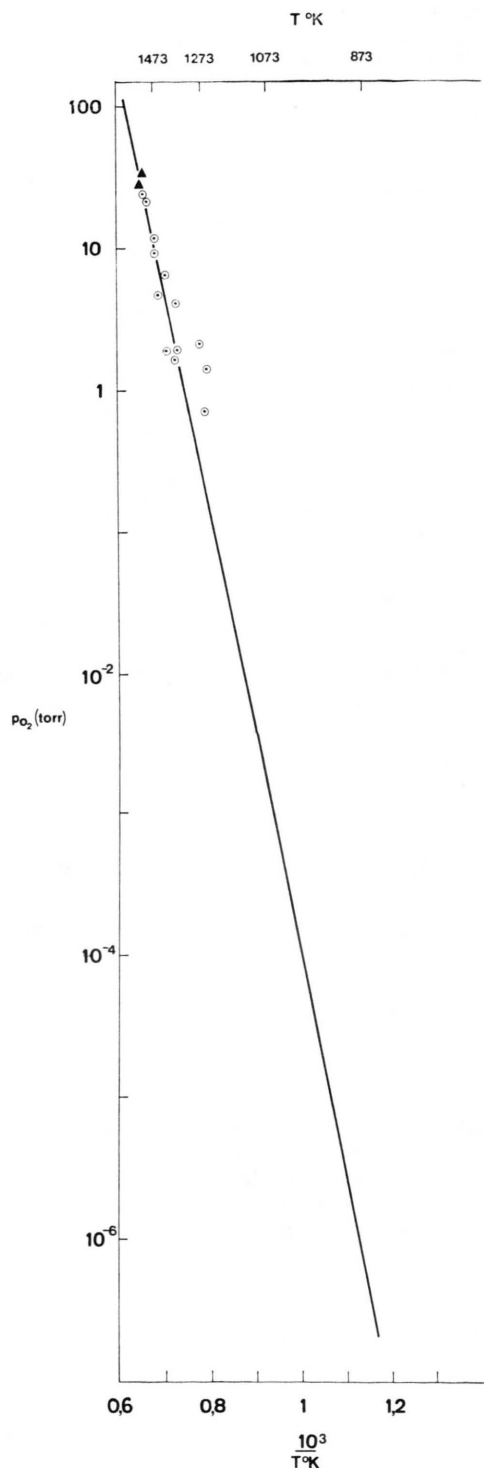


Fig. 3. Plot of the dissociation pressure of RuO₂ as a function of the temperature. ▲ and ○ SCHÄFER results¹; ▲ thermogravimetric measurements; ○ manometric measurements.

The outside wall of the silica glass tube which contains the cell was normally covered with a thin film of Pt, obtained by decomposing a Pt paste painted on the wall of the tube and annealing at temperatures higher than 900 °C, in order to obtain diffusion of the Pt into the silica glass.

This layer has been proved successful for avoiding stray voltage effects, especially at the lowest temperatures when the impedance of the system is rather high.

Results

A emf vs. temperature plot for the cell



is reported in Fig. 2.

Emf values of separate runs, carried out with different pellets of Ru + RuO₂ have been used for obtaining the emf dependance on the temperature with the last square method. The equation obtained is the following ($p_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$ in the reference compartment)

$$E(\text{mV}) = (795.3 \pm 3.7) - (0.435 \pm 0.005) T$$

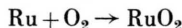
from which the equation for the partial pressure of oxygen

$$\log p(\text{atm}) = (9.177 \pm 0.1) - (16061.1 \pm 74.7)/T$$

is obtained.

Our present results are plotted as a solid line in Fig. 3 where also the Schäfer results are reported to show the excellent fit in the overlapping region.

From the emf values the standard free enthalpy values for the reaction



are obtained which are described by the equation

$$\Delta G^\circ_f = -(73.35 \pm 0.35) + (41.88 \pm 0.46) T (\text{kcal/mole}).$$

From these, the corresponding enthalpy values are

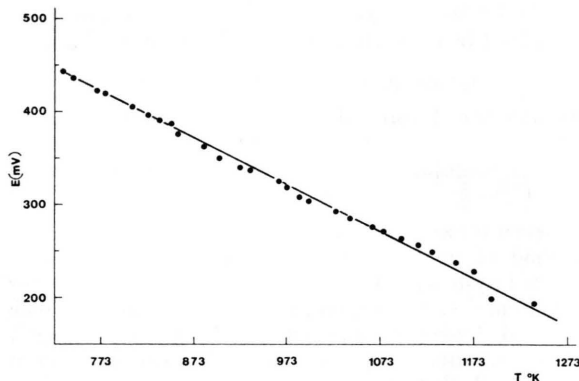


Fig. 2. Plot of the experimental emf values of the cell Pt/Ru + RuO₂/ZrO₂ - Y₂O₃/O₂ (0.21 atm)/Pt as a function of the temperature.

derived

$$\Delta H^\circ = -73.36 \text{ kcal/mole},$$

$$\Delta S^\circ = -41.88 \text{ e. u.}$$

This ΔH value agrees within 2 kcal with the corresponding literature values

$$\Delta H^\circ_{f(298)} = -71.1_7 \text{ kcal/mole}^1; \quad -73 \pm 1^4;$$

$$-72.2 \pm 2^5$$

and practically corresponds with the calorimetric value ($-73 \pm 1 \text{ kcal/mole}$)⁴. Also the fit with the ΔS_{298} ($=41.4 \text{ e. u.}^1$) value is rather good.

Acknowledgements

The authors are greatly indebted to Mr. P. COLOMBO for his skill assistance and for having greatly improved the original cell design.

⁴ S. A. SHCHUKAREW and A. N. RYABOV, Russ. J. Inorg. Chem. (engl.) 5, 941 [1960].

⁵ W. E. BELL and M. TAGANI, J. Phys. Chem. 67, 2432 [1963].