Über die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von festem Stickoxyd

Autor(en): **Lips, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **8 (1935)**

Heft III

PDF erstellt am: **28.03.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-110529

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Über die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität von festem Stickoxyd

von **E. Lips.**

(14. II. 35.)

Zusammenfassung: Nachdem von AHARONI und SCHERRER[1]), BITTER[2]), STÖSSEL[3]) und WIERSMA[4]) Messungen der Suszeptibilität des Stickoxydgases über ein Temperaturintervall von $T = 135^0$ bis 300^0 abs. vorliegen, welche die VAN VLECK'sche Theorie der Temperaturabhängigkeit bestätigen, wurde die Suszeptibilität des *festen* NO untersucht.

Einleitung.

Die klassische LANGEVIN'sche Theorie[5]) besagt, dass die Suszeptibilität eines paramagnetischen Gases gegeben ist durch

$$\chi_m = \overline{\cos^2 \vartheta} \frac{L \mu^2}{kT} - L \alpha \qquad (1)$$

χ_m bedeutet die Molsuszeptibilität, ϑ den Winkel der Momentenachse mit der Feldrichtung, L die LOSCHMIDT'sche Zahl, μ das permanente magnetische Moment des Atoms, k die BOLTZMANNkonstante und α die diamagnetische Polarisierbarkeit des Atoms. In der alten Quantentheorie wird im Gegensatz zu der klassischen Theorie das Glied $\overline{\cos^2 \vartheta}$ nicht ganz allgemein gleich $^1/_3$ gesetzt, sondern es wird so berechnet, dass man über die diskreten Zustände mittelt, welche der räumlichen Quantelung nach den Regeln des anormalen ZEEMANeffektes entsprechen. Der Wert von $\cos^2 \vartheta$ hängt also ganz vom Charakter des Grundzustandes ab.

Wie LAPORTE, SOMMERFELD[6]) und HUND[7]) gezeigt haben, ist die Suszeptibilität eines Atoms gegeben durch

$$\chi_m = \frac{L \beta^2 g^2}{3 k T} \cdot J (J+1) \qquad \beta = \frac{e \cdot h}{4 \pi m c} \qquad (2)$$

wo J die innere Quantenzahl des tiefsten Zustandes, g der LANDÉ'sche Aufspaltungsfaktor und β das BOHR'sche Magneton bedeutet.

Bei gewissen Ionen, wo die Multiplettabstände $h \cdot \Delta \nu$ klein verglichen mit kT sind, ist für die Berechnung der Suszeptibilität zu berücksichtigen, dass alle Terme des Grundzustandes bei Aufhebung der Entartung gleich wahrscheinlich sind und daher

alle Niveaus zur Suszeptibilität beitragen können, wogegen im Grenzfalle grosser Intervalle nur der tiefste Grundzustand in Rechnung zu setzen ist.

Man kann einerseits das mittlere magnetische Moment μ aus den spektroskopischen Daten berechnen

$$\mu = \beta \cdot g \sqrt{J\,(J+1)}\,, \tag{3}$$

anderseits mittels des STERN-GERLACH-Versuches[8]) direkt messen, oder μ kann auch aus obiger Formel (1) aus der experimentell bestimmten Suszeptibilität χ berechnet werden.

Es hat sich gezeigt, dass bei den Ionen der seltenen Erden in vielen Fällen gute Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu erreichen war. Mittels den von der Spektroskopie geforderten Zuständen konnte die Suszeptibilität χ in hinreichender Übereinstimmung mit der Erfahrung berechnet werden. Dabei wurde bei den seltenen Erden nur der jeweils tiefste Grundzustand berücksichtigt.

Die Durchführung der spektroskopischen Deutung der Magnetonenzahlen μ/β stiess jedoch zuerst bei den paramagnetischen Ionen der Eisengruppe auf Schwierigkeiten. Die experimentellen Bestimmungen der Suszeptibilität werden gewöhnlich an Salzen dieser Elemente durchgeführt, obwohl sicher ist, dass das Ion im Kristall nicht als ideal frei betrachtet werden darf. Bei den seltenen Erden sind die Ionen sehr wenig durch das Kristallfeld gestört, da ihre magnetisch wirksamen Elektronen der N-Schale angehören und durch die vollständig ausgebildete, magnetisch unwirksame Achterschale der O-Elektronen nach aussen abgeschirmt sind. Anders bei der Eisengruppe wo die M-Schale magnetisch ungesättigt ist, und die beiden Elektronen der N-Schale, die vom neutralen Ca ab aussen hinzutreten, in den Ionen der folgenden Elemente abgetragen sind.

Wenn nun bei den Atomen in manchen Fällen das magnetische Verhalten sich quantitativ und in andern Fällen wenigstens qualitativ verstehen liess, so traten bei den mehratomigen Molekülen zwischen Theorie und Erfahrung grössere Gegensätze auf.

Es ist erfreulich, dass die neue Quantenmechanik, die von VAN VLECK[9]) erfolgreich zur Berechnung der Suszeptibilität angewendet worden ist, diese Gegensätze zwischen Theorie und Experiment erklären und beseitigen konnte.

VAN VLECK findet für die Suszeptibilität von paramagnetischen Gasen die Formel

$$\chi_m = \frac{L\,\overline{\mu^2}}{3\,kT} + L\alpha\,. \tag{4}$$

Es ist sehr interessant, dass die Matrizenmechanik formal wieder genau die LANGEVIN'sche Formel sogar mit dem Faktor $^1/_3$ ergibt, trotzdem auch in der Quantenmechanik nur über wenige quantenhaft bestimmte Lagen der Momente gemittelt wird.

Die VAN VLECK'sche Formel für die diamagnetische Polarisierbarkeit α ist

$$\alpha = \frac{2}{3} \sum_{n' (n \neq n')} \frac{|M(n; n')|^2}{h \cdot \nu (n'; n)} - \frac{e^2}{6 m c^2} \sum \overline{r^2} \tag{5}$$

und unterscheidet sich von der früheren Theorie durch einen additiven Term, welcher den Diamagnetismus verkleinert. e und m sind Ladung und Masse des Elektrons, $\Sigma \overline{r^2}$ bedeutet das Quadrat des mittleren Abstandes aller Elektronen vom Kern.

Der Ausdruck für $\overline{\overline{\mu^2}}$ ist

$$\overline{\overline{\mu^2}} = \frac{\sum_{j, m; j' m'} |\mu (j, m; j', m')|^2 \, e^{-\frac{h \cdot \nu (n, j)}{kT}}}{\sum_{j, m} e^{-\frac{h \cdot \nu (n, j)}{kT}}} \tag{6}$$

$\mu (j, m; j', m')$ sind die Elemente niedriger Frequenz der Momentmatrix $M (n, j, m; n', j', m')$; j repräsentiert alle Quantenzahlen, welche solche langsamen Präzessionen definieren, mit Ausnahme der magnetischen Quantenzahlen, welche durch m repräsentiert sind. n steht für Quantenzahlen mit grossen Frequenzen. Die zweifache Überstreichung drückt aus, dass gemittelt wird über die Zeit und die verschiedenen Normalzustände mit dem entsprechenden BOLTZMANN'schen Gewicht.

Das erste, temperaturunabhängige, paramagnetische Glied des induzierten Momentes α enthält nur hochfrequente Elemente $M (n; n')$, welche zu den Übergängen gehören, bei denen die Hauptquantenzahl n ändert. $\nu (n'; n)$ sind die zu diesen Übergängen gehörenden Frequenzen. Sie sind gross im Vergleich zu kT/h. Praktisch ist die diamagnetische Korrektion an ausgesprochenen paramagnetischen Ionen sehr klein.

Bei der Anwendung der VAN VLECK'schen Formel auf zweiatomige Moleküle hat man nach HUND[10]) verschiedene Molekültypen zu unterscheiden. Da NO und O_2 die einzigen paramagnetischen Gase mit zweiatomigen Molekülen sind, so sei an dieser Stelle nur dieser Typ beschrieben.

Bei diesen Molekülen ist die Kopplung zwischen Spin und Bahnmoment gross, verglichen mit derjenigen zwischen dem Spinmoment und dem Moment der Rotation des Moleküls als

Ganzes. Jedes Atom befindet sich im elektrischen Feld des andern Atoms. Es ist im Sinne eines Starkeffektes eine Präzession der Bahnimpulse um die Verbindungslinie beider Kerne zu erwarten (Fig. 1). Die Komponente des resultierenden Bahnimpulses parallel zur Figurenachse ist gleich $\Lambda \cdot \frac{h}{2\pi}$, wobei Λ eine ganze Zahl ist. Je nachdem $\Lambda = 0, 1, 2$ ist, unterscheidet man Σ, Π, Δ-Zustände. Wegen der starken Kopplung mit dem Bahnmoment ist auch das resultierende Spinmoment in Bezug auf die Figurenachse gequantelt. Seine Komponente parallel zu dieser ist ein ganzes Vielfaches von $h/2\pi$, sie ist gleich $\Sigma \cdot \frac{h}{2\pi}$. Der Spin führt

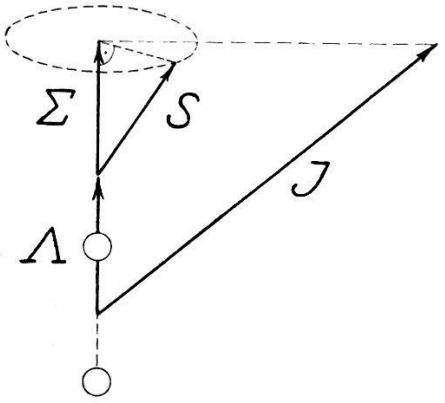


Fig. 1.

also auch eine Präzessionsbewegung um die Kernverbindung aus; die gewöhnliche Quantelung S des Spins bleibt dabei bestehen. Endlich hat das Molekül ein gequanteltes resultierendes Gesamtmoment J.

Nach der VAN VLECK'schen Theorie sind für die Berechnung des magnetischen Momentes der Moleküle verschiedene Fälle zu unterscheiden, je nachdem die Multiplettabstände $h \cdot \Delta \nu$ des Grundzustandes gross, klein oder vergleichbar mit kT sind.

Für kleine Aufspaltung $h \cdot \Delta \nu \ll kT$ ergibt sich

$$\overline{\overline{\mu^2}} = [4S(S+1) + \Lambda^2] \cdot \beta^2$$

$$\chi = \frac{N}{3kT} [4S(S+1) + \Lambda^2] \cdot \beta^2 \qquad (7)$$

wobei β das BOHR'sche Magneton bedeutet.

Für den Fall von weiten Multipletts $h \cdot \Delta \nu \gg kT$, wo also nur der tiefste Grundzustand berücksichtigt werden muss, erhält man

$$\overline{\overline{\mu^2}} = (2\Sigma + \Lambda)^2 \cdot \beta^2$$

$$\chi = \frac{N}{3kT} (2\Sigma + \Lambda)^2 \cdot \beta^2. \qquad (8)$$

Das zweiatomige paramagnetische Gas NO eignet sich sehr gut zur experimentellen Bestätigung der VAN VLECK'schen Theorie, weil das gut bekannte Bandenspektrum von NO eine eindeutige Termbestimmung des Grundzustandes ermöglicht, und die Multiplettweite des Grundzustandes dieses Moleküls gerade von solcher Grössenordnung ist, dass man damit die feineren Züge der Theorie prüfen kann.

Die Systematisierung der Bandenspektren durch BIRGE[11]), GUILLERY[12], MULLIKEN, JENKINS und BARTON[13]) hat gezeigt, dass der Grundzustand dieses Gases ein $^2\Pi$-Zustand ist. Das Dublett ist regulär, d. h. die $\Pi_{-\frac{1}{2}}$-Komponente ($\Sigma = -\frac{1}{2}$) hat eine kleinere Energie als die $\Pi_{+\frac{1}{2}}$-Komponente ($\Sigma = +\frac{1}{2}$). Das Intervall des Dubletts beträgt 120,9 cm^{-1}; $h \cdot \Delta \nu$ ist also mit kT schon bei Zimmertemperatur vergleichbar.

Bei sehr tiefen Temperaturen befinden sich alle Moleküle auf dem tieferen Niveau, bei hohen Temperaturen verteilen sich die Moleküle auf die beiden Energiestufen nach dem BOLTZMANN'schen Verteilungsgesetz.

Für die beiden Temperaturgrenzfälle $T = 0$ und $T = \infty$ hat man in den Formeln (8) $\Sigma = -\frac{1}{2}$, $\Lambda = 1$ für die untere Grenze, resp. in (7) $S = +\frac{1}{2}$, $\Lambda = 1$ für die obere Grenze einzusetzen. Daraus erhält man für sehr tiefe Temperaturen, wo alle Moleküle im $\Pi_{-\frac{1}{2}}$-Zustand konzentriert sind, $\mu = 0$ und für extrem hohe Temperatur, wo alle Moleküle im $\Pi_{+\frac{1}{2}}$-Zustand sind, μ gleich 2 BOHR'sche Magnetonen. Für mittlere Temperaturen hat man für die Berechnung die MAXWELL-BOLTZMANN'sche Verteilung der Moleküle auf die beiden Energieniveaus zu berücksichtigen. Das Resultat der Rechnung kann in folgenden Formeln geschrieben werden:

$$\chi_m = \frac{L\,\overline{\overline{\mu^2}}}{3\,kT} = 0{,}1241 \cdot \frac{n_B^2}{T} \tag{9}$$

$$\overline{\overline{\mu^2}} = 4\,\beta^2 \left(\frac{1 - e^{-x} + x \cdot e^{-x}}{x + x \cdot e^{-x}} \right) \qquad x = \frac{h \cdot \Delta \nu}{kT} = \frac{173{,}2}{T}$$

n_B bedeutet die Zahl der BOHR'schen Magnetonen.

Das mittlere magnetische Moment μ ist also stetig mit der Temperatur veränderlich. Das CURIE'sche Gesetz kann demnach nicht mehr gelten. Die scheinbare Magnetonenzahl μ/β ist 0 für $T = 0$, wächst mit steigender Temperatur und nähert sich asymptotisch dem Wert 2.

Diese Tatsache ist auch aus dem Vektormodell des Moleküls ersichtlich. Die beiden Zustände unterscheiden sich voneinander

dadurch, dass die Projektionen der Spin- und Bahnmomentvektoren auf die Kernverbindung im $\Pi_{+\frac{1}{2}}$-Zustand gleich gross und gleich gerichtet sind, im $\Pi_{-\frac{1}{2}}$-Zustand gleich gross und entgegengesetzt gerichtet sind.

Frühere Messungen über einen Temperaturbereich von 135° bis 300° absolut sind von Aharoni und Scherrer[1]), Bitter[2]), Stössel[3]) und Wiersma[4]) gemacht worden. Ihre Resultate stehen im guten Einklang mit der Theorie. Die nach Formel (9) berechneten effektiven Magnetonenzahlen für verschiedene Temperaturen sind mit den experimentellen Werten der genannten Beobachter in Tabelle 1 und in Fig. 2 ersichtlich. Es handelt sich aber bei diesen Messungen nur um relative Werte und es sind daher zur Angliederung der experimentellen Daten an die theoretische Kurve Vergleichspunkte verwendet worden.

Tabelle 1.

T	χ_m ber.	n_B ber.	n_B beob.
0	$2{,}87 \cdot 10^{-3}$	0	
20	2,87	0,680	
40	2,95	0,976	
63	2,99	1,233	
77	2,93	1,349	
82,5	2,90	1,387	
90	2,83	1,433	
112,8	2,62	1,546	1,535 (W.)
135,5	2,42	1,624	1,627 (St.)
157,2	2,22	1,678	1,679 (St.)
178	2,06	1,718	1,713 (St.)
194,7	1,94	1,744	1,732 (Ah. u. S.)
216,0	1,80	1,771	1,768 (B)
238,4	1,68	1,794	(1,794) (W)
250,6	1,62	1,807	(1,807) (St.)
290,2	1,44	1,834	(1,834) (Ah.u.S.)
292,1	1,43	1,836	1,852 (W.)
296,0	1,41	1,837	(1,837) (B.)
350	1,23	1,864	
500	0,91	1,908	
1000	0,47	1,955	
∞	0	2	

Ausführliche und absolute Messungen über die magnetische Suszeptibilität von NO bei 20° C veröffentlichten Bauer und Piccard[14]) und Soné[15]). Die beobachtete Suszeptibilität beträgt

pro Mol $\chi_m = 1{,}46 \cdot 10^{-3}$ in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert $1{,}43 \cdot 10^{-3}$. Es ist bemerkenswert, dass, trotzdem das effektive magnetische Moment bei $T = 0$ null wird, das Produkt $\overline{\overline{\mu^2}}/T$ endlich bleibt und die theoretische Molarsuszeptibilität sich dem Grenzwert

$$\frac{4 L \beta^2}{3 h \cdot \Delta \nu} = 2{,}87 \cdot 10^{-3} \quad \text{bei } T = 0 \tag{10}$$

nähert.

Es war nun interessant, die magnetischen Messungen bei noch tieferen Temperaturen, also im festen Zustande des NO fortzusetzen*) obwohl nicht zu erwarten ist, dass das mittlere magne-

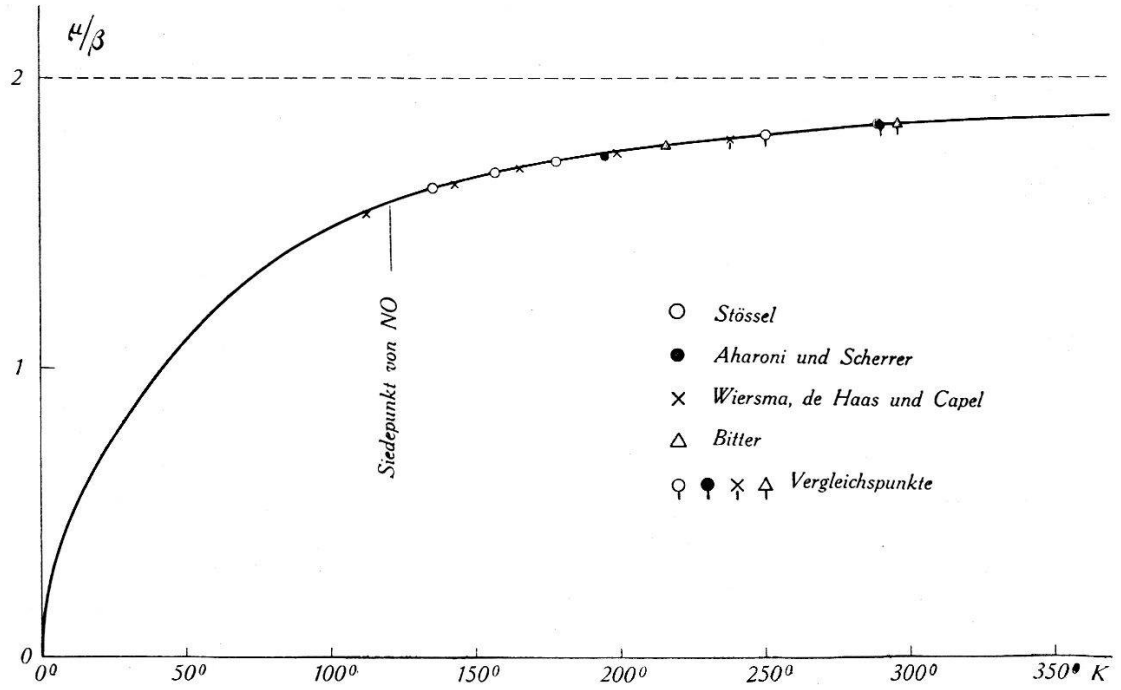


Fig. 3.

tische Moment des Moleküls dasselbe bleibt wie im gasförmigen Zustand.

Ansätze zu einer Theorie der paramagnetischen Erscheinungen in Kristallen sind von BETHE[16]), KRAMERS[17]), VAN VLECK[18]) und seinen Schülern[19]) gemacht worden, die mit vollem Erfolg das paramagnetische Verhalten der Ionensalze der Eisengruppe und der seltenen Erden erklären konnten. Die Wechselwirkung zwischen den Ionen und ihrer Umgebung ist derart, dass die Energieniveaus des freien Ions oder Moleküls hierdurch Aufspaltungen erfahren, welche gross gegen die ursprünglichen Multiplettaufspaltungen

*) Erstarrungspunkt von NO -167^0 C.

sind. Die erwähnten Autoren haben für verschiedene Kristallfelder diese kristallinen STARK-Effekt-Aufspaltungen der Terme ermittelt. Leider ist das Raumgitter von NO nicht bekannt. Es bleibt daher der Zukunft vorbehalten, die Suszeptibilität für den festen Zustand zu berechnen.

Experimentelles.

Die Messmethode, die eingeschlagen wurde, ist die klassische FARADAY-Methode und beruht darauf, dass man die Kraft bestimmt, die von einem inhomogenen Magnetfeld auf ein langes zylindrisches, magnetisch isotropes Präparat in der Längsrichtung ausgeübt wird. Zu diesem Zwecke hängt man an einem Balken einer empfindlichen, kleinen Wage am Ende eines langen Fadens ein Quarzrohr gefüllt mit der zu messenden Substanz, so dass es zwischen die Magnetpole eines Elektromagneten hineinragt.

Wird der Elektromagnet eingeschaltet, so erfährt der Zylinder des festen NO eine Kraft von der Grösse

$$K = \frac{\chi}{2} \frac{m}{l} (H^2 - H_0^2) \tag{11}$$

dabei bedeuten:

χ die spezifische Suszeptibilität,
m die Masse des Präparates,
l die Länge des Präparates,
H und H_0 sind die Absolutwerte der Feldstärken an den Enden des Zylinders.

Man nimmt gewöhnlich H im homogenen Feld des Magneten und H_0 auf ziemlich grossen Abstand, so dass $H^2 \gg H_0^2$. Die Genauigkeit hängt dann wesentlich nur von derjenigen der Feldstärke im homogenen Teil des Feldes ab.

Ausserdem erfahren noch das Quarzrohr, da es diamagnetisch ist und die das Rohr umgebende Atmosphäre eine Kraftwirkung. Entsprechend dem Paramagnetismus der Luft, werden die Gasmoleküle zwischen die Magnetpole hineingezogen, was anderseits bewirkt, dass der Auftrieb des Röhrchens vergrössert wird. Um diese Korrektion der Suszeptibilität automatisch zu kompensieren, wird das Quarzrohr symmetrisch zu den Polschuhen genommen (siehe Fig. 3).

Die etwas umständliche Kalibration des Magnetfeldes wird dadurch umgangen, dass man die Messungen relativ auf reines Wasser bezieht. Die magnetische Suszeptibilität von reinem Wasser und deren Temperaturabhängigkeit wurde sehr genau durch JOHNER[20]) und PICCARD[21]) bestimmt.

Man verfährt dabei so, dass das gleiche Volumen Wasser mit dem gleichen Quarzröhrchen an dieselbe Stelle des Magnetfeldes gebracht wird und die Messungen bei einer festen Feldstärke H ausgeführt werden, oder auf diesen H-Wert reduzierte Grössen miteinander verglichen werden. Die Kraft auf den Flüssigkeitszylinder sei

$$K_0 = \frac{\chi_0}{2} \frac{m_0}{l} (H^2 - H_0^2).$$

Die gesuchte Suszeptibilität des festen NO errechnet sich dann aus der Beziehung

$$\chi = \chi_0 \frac{m_0 \cdot K}{m \cdot K_0}. \tag{12}$$

Das zur Kalibration verwendete Wasser wurde zweimal destilliert und nach dem Einfüllen durch Erwärmen und Absaugen von Luft befreit und über einem Wasserstoffstrom erkalten gelassen. Die spezifische magnetische Suszeptibilität des Wassers gegen Wasserstoff beträgt bei 20° C $\chi = 0{,}721 \cdot 10^{-6}$.

Die Messung der Kräfte K und K_0 beruht auf einer Nullmethode, bei welcher der Ausschlag der Wage durch elektrodynamische Anziehung zweier Spulen kompensiert wird. Die eine bewegliche Spule ist koaxial zu einer festen Spule angeordnet und hängt an einem Ende des Wagebalkens. Das Produkt der gemessenen Stromstärken i und i' ist der auf den Versuchskörper ausgeübten Kraft proportional.

Der Zusammenhang zwischen der gesuchten Suszeptibilität χ und den direkt messbaren Stromstärken ist demnach durch die Formel

$$\chi = \chi_0 \frac{m_0 \cdot i \cdot i'}{m \cdot i_0 \cdot i_0'} \tag{13}$$

gegeben.

Um die Werte für die verschiedenen Temperaturen miteinander vergleichen zu können, muss auf folgendes geachtet werden:

1. Das Magnetfeld muss immer dasselbe sein, d. h. die Temperatur des Magneten und die magnetisierende Stromstärke müssen konstant sein. Die Temperaturkonstanz war bei dem grossen zur Verfügung stehenden Weiss'schen Elektromagneten leicht und gut durch Wasserkühlung zu erreichen. Die Wärmeeffekte, welche beim Stromschalten auftreten, sind bei der genügend starken Wasserkühlung und da bei ziemlich kleiner Feldstärke gearbeitet wurde, zu gering, um die Temperatur des Magneten zu beeinflussen. Hohe Konstanz der Stromstärke lässt sich weniger

gut erreichen wegen der Inkonstanz der Batteriespannung und wegen der Veränderlichkeit des Widerstandes durch den Strom. Die Messungen wurden daher auf dieselbe Feldstärke reduziert. Die Stromstärke des Magneten, sowie die Stromstärken des Elektrodynamometers wurden mit grosser Genauigkeit mittels Kompensationsapparaten gemessen. Zu Beginn jeder Messung wurde der Elektromagnet durch nacheinander folgendes Kommutieren bei fallender Stromstärke entmagnetisiert und die Messungen innerhalb einer Serie bei abwechselnd positiver und negativer Richtung des Erregerstromes durchgeführt.

2. Es muss immer dieselbe Nullstellung der Wage eingehalten werden, damit Quarzrohr und bewegliche Kompensationsspule sich immer in denselben Stellen des Feldes befinden. Die Stellung der Wage wird nach der gebräuchlichen POGGENDORFF'schen Spiegelmethode beobachtet. Die Skala war etwa 4 m vom Spiegel der Wage entfernt und da die Armlänge der Wage 2 cm beträgt, so kann der jeweils benutzte Nullpunkt ruhig um einige Millimeter schwanken. Das gilt nicht für die Kompensation, diese muss möglichst genau auf demselben Höhepunkt erfolgen.

In Fig. 3 ist die getroffene Anordnung skizziert*). Die Wage W und die angehängten Teile sind in ein luftdichtes Gehäuse eingebaut. Um eine Kondensation der Luft bei den tiefen Temperaturen im untern Teil des Umhüllungsrohres G zu vermeiden, wurde das ganze Gehäusesystem gut ausgepumpt und mit trockenem Wasserstoff gefüllt. Wasserstoff hat noch die gewünschte Eigenschaft, gut wärmeleitend und sehr schwach diamagnetisch zu sein. Die Wage hatte eine Empfindlichkeit von $^1/_{200}$ mg pro Millimeter Ausschlag und spielte tadellos. Die Stromleitung C zur beweglichen Dynamometerspule (Sp 1) geschah durch Broncebändchen von 0,3 mm Breite und 0,002 mm Dicke. Bei konstanter Temperatur des Füllgases kehrte sie mit guter Genauigkeit zu dem Nullpunkt zurück. Die Wage war mit einer sehr feinen Spirale F versehen, welche es ermöglichte, von aussen her den Nullpunkt stets zu regulieren. Am andern Wagebalken befindet sich eine kleine Wagschale B, die lediglich zur groben Einstellung des Gleichgewichtes diente.

Das Quarzrohr R, in welches das feste NO eingefüllt wird, ist 16 cm lang und 8 mm weit. Auf der einen Seite ist dasselbe zu einem dünnen 15 cm langen Röhrchen ausgezogen, das zum luftdichten Abschluss des Kondensats bei der Messung und beim

*) Für nähere Einzelheiten der Apparatur und der Messmethodik sei auf eine früher erschienene Arbeit verwiesen: E. LIPS, H. P. A. **7**, 557, 1934.

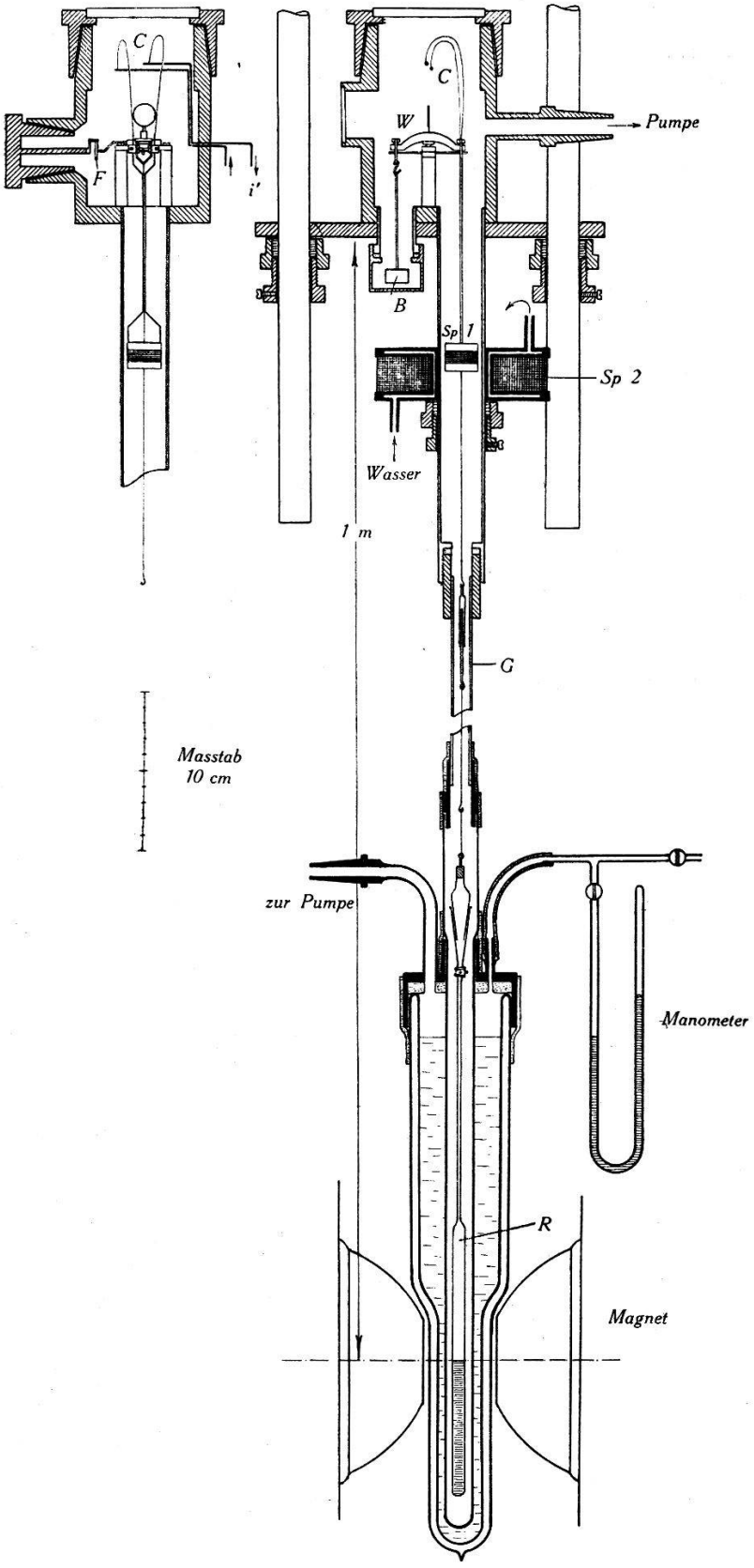

C
F
i'
C
W
Pumpe
B
Sp 1
Sp 2
Wasser
1 m
G
Masstab
10 cm
zur Pumpe
Manometer
R
Magnet

Fig. 3.

Überdestillieren mit einem sehr kleinen Hahn und konischen Schliff versehen ist. Das Ganze hängt mittels einem daran anschliessenden Broncebändchen in 1 m Abstand an dem einen Gehänge der Wage. Der eigentliche zylindrische Teil des Quarzrohres wurde, bevor mit der Füllung des NO begonnen wurde, so symmetrisch zur Polachse des Magneten justiert, dass beim Erregen des Feldes die resultierende Kraft vollständig null wurde. Für die eigentlichen Messungen mit festem NO bzw. H_2O werden so automatisch die diamagnetischen Kräfte auf das Quarzrohr und die Wasserstoffatmosphäre eliminiert. Das Röhrchen wurde dann so hoch mit NO gefüllt, dass der obere Querschnitt die Polachse tangierte.

Dadurch, dass die Aufhängung auf der Wage, dort wo die Temperaturen verändert werden, durch das dünne Quarzröhrchen besorgt wird, spielt die thermische Ausdehnung keine Rolle, sodass bei allen Temperaturen die Lage des Quarzröhrchens in Bezug auf den Magneten dieselbe ist.

Die Messungen der Suszeptibilitäten werden bei den absoluten Temperaturen von 63°—90° ausgeführt. Temperaturen zwischen 77° und 90° lassen sich durch flüssigen Stickstoff, Sauerstoff und deren Gemische leicht herstellen. Tiefere Temperaturen wurden durch siedenden Sauerstoff bei reduziertem Druck erzeugt. Das verwendete Dewargefäss wurde völlig gegen die Atmosphäre abgedichtet, und eine gewöhnliche Pfeiffer'sche Hochvakuumpumpe diente zur Herstellung der reduzierten Dampfdrucke. Die Temperaturen der Kühlbäder wurden aus dem abgelesenen Dampfdruck rechnerisch ermittelt und auch zur Kontrolle mit einem geeichten Eisen-Konstantan-Thermoelement geprüft.

Die Darstellung von festem Stickoxyd.

Das NO wurde in einem Kipp'schen Apparat durch Reduktion der Salpetersäure mit Kupfer erzeugt. Der Vorgang ist folgender:

$$3\ Cu + 8\ HNO_3 = 3\ Cu\ (NO_3)_2 + 4\ H_2O + 2\ NO$$

Dieses Verfahren ist für die Darstellung von grössern Mengen dieses Gases das am meisten gebräuchlichste. Es wird Salpetersäure von der Dichte 1,15 langsam zu fettfreiem Kupferblech zufliessen gelassen und bei zu starker Temperaturerhöhung der Kolbeninhalt durch Einstellen des Gefässes in kaltes Wasser gekühlt.

Nach den Angaben von L. Moser[22]) enthält das nach diesem Verfahren dargestellte Gas grössere Mengen Stickstoff (12%)

und Stickoxydul (17%), sowie Spuren von höheren Stickoxyden. Die Siedepunkte der Verunreinigungen verhalten sich jedoch so, dass man sie durch fraktionierte Kondensation von NO trennen kann.

Tabelle 2.

Gas		Schmp.	Sdp.
NO	Stickoxyd	— 167° C	— 153° C
N_2O	Stickoxydul (Lachgas)	— 102° C	— 89,8° C
N_2O_3	Anhydrid der salpetrigen Säure .	— 111° C	+3,5° C | Zersetzg.
N_2O_5	Anhydrid der Salpetersäure . .	+ 29,5° C	+ 47° C | Zersetzg.
$NO_2(N_2O_4)$	Stickstoffdioxyd	— 9° C	+ 26° C

Aus der Tabelle 2 ist zu ersehen, dass der Siedepunkt (Sdp.) von NO sogar tiefer liegt als die Schmelzpunkte (Schmp.) der andern Substanzen.

Die sonst übliche Reinigung des Kondensates durch Abdestillieren der ersten Partien und gesondertes Auffangen kann hier wegen der Eigenschaft des NO sich leicht zu überhitzen nicht angewendet werden, weil sonst zu viel N_2O sich mit NO verflüchtigen würde.

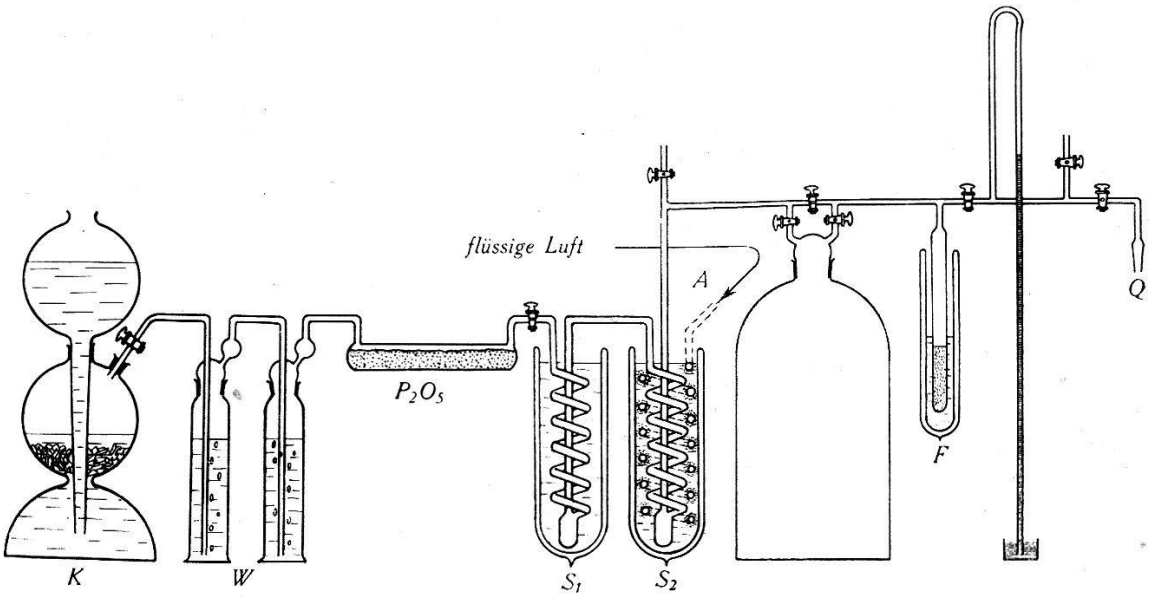


Fig. 4.

Die benutzte Apparatur ist in Fig. 4 schematisch skizziert. Wegen der grossen Reaktionsgeschwindigkeit zwischen NO und O_2 ist der Ausschluss von Luft wesentlich, was einerseits durch mehrmaliges Evakuieren der Apparatur und dazwischen liegendes Entwickeln, anderseits durch Auskochen der Lösungen und

Erkalten lassen im Stickstoffstrom knapp vor dem Gebrauch erzielt wird. Ein vorzügliches Reagens für vollständige Sauerstoff-Freiheit der Apparatur ist durch das Verschwinden der braunroten Dämpfe (NO_2) gegeben. Nach einem nochmaligen Auspumpen wird das Gas vom KIPP'schen Apparat *K* kommend in Waschflaschen *W* durch konzentrierte H_2SO_4 geleitet, die noch die letzten Spuren von NO_2 zurückhält und über P_2O_5 getrocknet. Im Schlangenrohr S_1 wird das getrocknete Gas durch ein Kohlensäure-Alkohol-Gemisch vorgekühlt und im Rohr S_2 bei -117^0 C von N_2O und den höhern Stickoxyden befreit. Diese Temperatur ist durch den Erstarrungspunkt von Äthyläther gegeben. Das Kühlbad wird mit Hilfe von flüssiger Luft erzeugt. In die Kühlflüssigkeit wurde eine dünne kupferne Kühlschlange *A* eingesetzt, durch welche so lange flüssige Luft gepumpt wurde, bis sich diese mit einem Filz von fester Phase überzogen hatte. Die Kondensation des Gases erfolgte im Kolben *F;* er taucht nur mit dem Boden in flüssige Luft ein, damit die Erstarrung des NO in dünner Schicht erfolge. Wenn der Manometerstand bei diesem Vorgang langsam fällt, so deutet dies auf nicht kondensierbare Gasanteile (Stickstoff). Es wird dann die Gaszufuhr abgestellt, neuerdings evakuiert, dann die Gasentwicklung fortgesetzt bis im Kondensationskolben genügend festes NO für die magnetischen Messungen vorliegt. Das Kondensat zeigte infolge einer Spur N_2O_3 eine schwache blaugrüne Färbung. Zum Überdestillieren des Kondensates in das Quarzröhrchen wurde dasselbe an den Schliff *Q* angesetzt und vorher gut ausgepumpt.

Die Analyse des gemessenen Präparates ausgeführt nach der Methode von BAUDISCH[23]) ergab eine Reinheit von 100%*).

Gang der Messungen.

Die Messung geht nun folgendermassen vor sich: Es wird in dem mit Kühlflüssigkeit gefüllten Thermostaten das mit festem NO gefüllte Quarzrohr eingesetzt und am Gehänge der Wage befestigt. Das ganze Apparaturgehäuse wird sodann luftdicht abgeschlossen, leergepumpt und mit Wasserstoffgas gefüllt. Nachdem die Temperaturkonstanz erreicht ist (sehr genau auch durch die Konstanz der Wagestellung erkennbar), wird der Magnetstrom eingeschaltet und mit der Kompensation begonnen. Der Kompensationsstrom der beweglichen Dynamometerspule wird für alle Messungen auf konstantem Wert gehalten. Grösse und

*) Herrn Prof. Dr. GUYER bin ich für die Übernahme der Analyse sehr zu Dank verpflichtet.

plötzliche Ausschläge der Wage werden durch eine enge Begrenzung der Schwingungsamplitude mit Anschlagstiftchen vermieden. Nach Einstellung der Ruhe kann man die genaue Kompensation durch Feinregulierung der Widerstände vornehmen; dabei wird nicht bloss auf den Nullpunkt kompensiert, sondern auf einige benachbarte Punkte und die eigentliche Kompensation durch Interpolation gefunden. Nach gleichzeitigem Ausschalten aller Ströme wird nochmals der Nullpunkt kontrolliert und für eine neue Messgruppe eingeschaltet. Bei Messungen wo der Nullpunkt nicht genau auf seine alte Lage zurückkam, wird die ganze Nullpunktsverschiebung gleichmässig über die Messzeit verteilt und ein wahrscheinlicher Nullpunkt ermittelt. Die Messungen zeigten, dass sogar bei grösseren Nullpunktsverschiebungen die einzelnen Angaben in sehr gutem Einklang sind, was als guter Beweis für die Richtigkeit dieses Verfahrens gelten kann.

Die Messungen.

Tabelle 3 zeigt eine Zusammenstellung der Messergebnisse an einem NO-Präparat mit anschliessender Eichmessung an Wasser. T bedeutet die absolute Temperatur und m die Masse des Präparates, J den Magnetstrom, i' den Kompensationsstrom der beweglichen Dynamometerspule und i_k den korrigierten und durch Interpolation gefundenen Dynamometerstrom der festen Spule

Tabelle 3.

Substanz	T	J	i_k	i'	$i \cdot i'$	m
NO	90° K	6350	+1954	13	+25402	5,865
	90°	6350	1968	13	25584	
	77°	6350	1912	13	24856	
	82,5°	6350	1963	13	25519	
	90°	6350	1932	13	25116	
	63°	6350	1960	13	25480	
H_2O	290°	6350	−1962	10	−19620	4,150
	290°	6350	1966	10	19660	4,195

(gemessen in MA). An i_k ist noch eine kleine Korrektur angebracht, herrührend von dem Einfluss des Feldes auf das Quarzröhrchen. Diese Korrektur konnte aber durch die symmetrische Anordnung des Messröhrchens zum Magnetfeld sehr klein gehalten werden und beträgt bei 90° K nur 2%, bei Zimmertemperatur nur noch

½% vom Endergebnis. Die Werte i_k sind Mittelwerte aus je 8—10 Messreihen. Das Produkt $i \cdot i'$ gibt ein relatives Mass für die Suszeptibilität der Substanz.

In Tabelle 4 sind die nach der Formel (13)

$$\chi = \chi_0 \frac{m_0}{m} \cdot \frac{i \cdot i'}{i_0 \cdot i_0'}, \qquad \chi_0 = -0{,}721 \cdot 10^{-6}$$

berechneten spezifischen Suszeptibilitäten χ und diejenigen pro Mol χ_m von NO als Funktion der Temperatur zusammengestellt. Ihnen gegenüber befinden sich die nach der VAN VLECK'schen Formel (9) ermittelten Werte. Der Messfehler beträgt im Maximum $\pm 3\%$. Zur besseren Darstellung sind die experimentellen Ergebnisse in Fig. 5 mit den VAN VLECK'schen für den gasförmigen Zustand berechneten Werten im $\chi : T$-Diagramm wiedergegeben.

Tabelle 4.

T	$\chi \cdot 10^{-6}$	$\chi_m \cdot 10^{-3}$	$\chi_m \cdot 10^{-3}$ theor. für Gas
63° K	0,666	0,0200	2,99
77°	0,650	0,0195	2,93
82,5°	0,666	0,0200	2,90
90°	0,663	0,0199	2,83

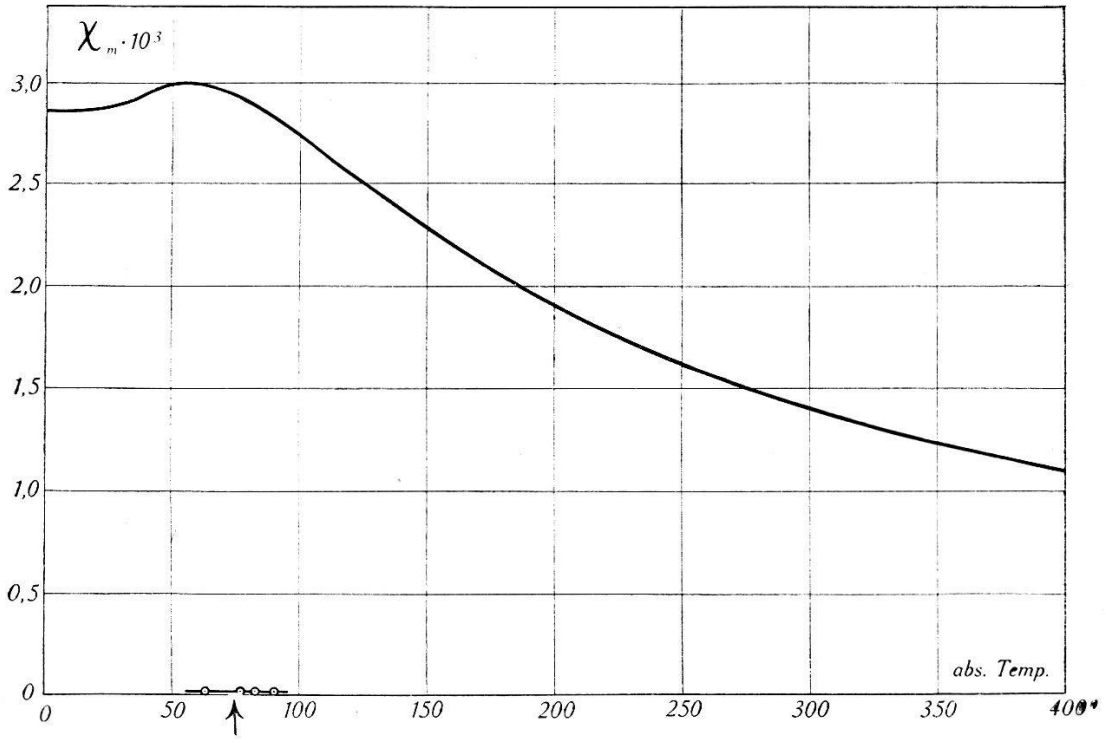


Fig. 5.

Die Messungen zeigen einen schwachen, innerhalb der Fehlergrenzen von der Temperatur unabhängigen Paramagnetismus. Die Suszeptibilität pro Mol beträgt im Mittel $0{,}0198 \cdot 10^{-3}$. Der Vergleich mit dem entsprechenden theoretischen Werte für den gasförmigen Zustand zeigt, dass der experimentelle Wert ca. 150mal kleiner ist.

Dieser schwache, temperaturunabhängige Paramagnetismus des festen NO könnte durch die Annahme von Doppelmolekülen, deren resultierender Spin null ist, erklärt werden. Der beobachtete Paramagnetismus ist dann folgerichtig nur noch aus der Wirkung der hochfrequenten Matrixelemente des Bahnmomentes zu verstehen. Dieser Beitrag der hochfrequenten Elemente ist in Formel (5) durch $M\ (n; n')$ $(n = n')$ dargestellt. Die Suszeptibilität ist daher durch den Ausdruck

$$\chi_m = \frac{2}{3} L \sum_{n' \mp n} \frac{|M(n; n')|^2}{h \cdot \nu\ (n'; n)} - \frac{L \cdot e^2}{6\, m\, c^2} \sum \bar{r}^2$$

gegeben und ist sehr klein und unabhängig von der Temperatur. Das Material ist paramagnetisch oder diamagnetisch, je nachdem das erste oder zweite Glied überwiegt. Solchen schwachen temperaturunabhängigen Paramagnetismus zeigen z. B. die Komplexsalze der Eisengruppe[24]).

Auch durch die hohen elektrischen Felder im Raumgitter wird das Niveauschema stark verändert. Die einzelnen Terme, die mehrfach entartet sind, werden im Sinne eines STARK-Effektes weit aufgespalten, so dass die Berechnungen für den gasförmigen Zustand des NO-Moleküls ihre Glütigkeit im kristallinen Zustand verlieren müssen. Die Kenntnis des Raumgitters von NO wäre daher für eine befriedigende Abklärung des Problems sehr erwünscht.

Herrn Prof. Dr. P. SCHERRER möchte ich an dieser Stelle für die Anregung zu dieser Arbeit und sein Interesse, das er den Versuchen entgegen gebracht hat, herzlich danken.

Zürich, Physikalisches Institut der E. T. H.

Literaturverzeichnis.

[1]) Aharoni und Scherrer, Z. f. Phys. **58**, 749, 1929.
[2]) F. Bitter, Proc. Nat. Acad. Americ. **15**, 638, 1929.
[3]) R. Stössel, An. der. Phys. **10**, 393, 1931.
[4]) Wiersma, de Haas und Capel, Leiden Communications 212 b.
[5]) P. Langevin, Ann. Chim. Phys. 8e s. **5**, 70, 1905.
[6]) O. Laporte und Sommerfeld, Z. f. Phys. **40**, 333, 1926.
O. Laporte, Z. f. Phys. **47**, 761, 1928.
[7]) F. Hund, Z. f. Phys. **33**, 855, 1925.
[8]) O. Stern, Z. f. Phys. **7**, 249, 1921.
W. Gerlach und O. Stern, Z. f. Phys. **8**, 10, 1921; **9**, 349 und 352, 1922.
[9]) J. H. van Vleck, Phys. Rev. **29**, 727, 1927; **30**, 31, 1927; **31**, 587, 1928.
The theorie of electric and magnetic susceptibilities, Oxford 1932.
[10]) F. Hund, Z. f. Phys. **36**, 657, 1926; **42**, 93, 1927.
[11]) Birge, Nature, Febr. 27, 1926.
[12]) Guillery, Z. f. Phys. **42**, 121, 1927.
[13]) Mulliken, Jenkins und Barton, Phys. Rev. **30**, 150, 1927.
[14]) E. Bauer und A. Piccard, Journ. de Phys. **1**, 97, 1920.
[15]) T. Soné, Tohoku Univ. Sci. Reports **11** (3), 139, 1922.
[16]) H. Bethe, An. der Phys. **3**, 133, 1929.
[17]) H. A. Kramers, Proc. Ac. Amst. **33**, 959, 1930.
[18]) J. H. Van Vleck, Phys. Rev. **41** (2), 208, 1932.
[19]) R. Schlapp und W. G. Penny, Phys. Rev. **42** (2), 666, 1932; **41** (2), 194, 1932.
[20]) Johner, Helvetica Physica Acta **4**, 238, 1931.
[21]) A. Piccard, Arch. des sc. phys. et nat. **35**, 209, 1913.
[22]) L. Moser, Z. f. analyt. Chem. **50**, 402, 1911.
[23]) Baudisch, Chemische Ber. **45**, 3231.
[24]) Rosenbohm, Z. f. phys. Chem. **93**, 693, 1919.