

Tabelle 8. Zustände der Partikel

in metallischen Stoffen		in Salzen
in elementaren Metallen	in Legierungen	
	α) zwischen Metallen gleicher od. ähnl. Edelart	β) zwischen Metallen verschiedener Edelart
1. Metallionen + Elektronengas	2. Metallionen + verdichtetem Elektronengas	3. Metallionen + im Anion gebundenen Elektronen
	α) Elektronengasverdichtg. gering bzw. im Grenzfalle Null	β) Elektronengasverdichtg. stark

ganz anders als bei der Salzbildung, nicht durch Elektronenübertritt, sondern durch Kompression. Die Zustandsänderung eines Metalles ist bei Vereinigung mit einem zweiten Metall viel weniger tiefgreifend⁹⁾ als bei Vereinigung mit einem Nichtmetall. Die vorliegende Beschreibung gibt das bisher raumchemisch Beobachtete qualitativ sehr weitgehend wieder, die Beziehungen zu den energetischen Beobachtungen aber selbst qualitativ nur zum Teil, wie das bei der komplexen Natur der bei Verbindungsbildung auftretenden Energiedifferenzen verständlich ist. [A. 113.]

⁹⁾ Man kann sich durch eine freilich nur sehr rohe Extrapolation aus Kompressibilitäts-Daten eine Vorstellung von dem mechanischen Druck machen, der den bei intermetallischer Verbindung beobachteten Schwindungsbeträgen entspricht, und findet die Größenordnung 10^4 bis 10^5 at. Der Druck, unter dem das Elektronengas in einem unverbundenen Metalle steht, wird auf 10^5 at geschätzt.

Magnetismus und chemische Bindung in intermetallischen Phasen.

Von Privatdozent Dr. ECKHART VOGT,

Physikalisches Institut der Universität Marburg (Lahn).

(Eingeg. 27. August 1935.)

Die metallische Bindung wird durch Elektronen bewirkt, die zu mehreren Atomen in gleichartiger Bindungsbeziehung stehen, und zwar gehören diese Bindungselektronen nicht paarweise fest zu einem bestimmten Paar von Nachbaratomen (wie bei der homöopolaren Valenzbindung), sondern als Leitungselektronen zur Gesamtheit der Atome des Metalls. — Dabei macht es keinen grundsätzlichen Unterschied, ob die Atome sämtlich von gleicher Art sind (Reinmetall) oder von verschiedener Art (homogene Legierung), ferner, ob die Legierung das Gitter der einen reinen Komponente besitzt („Mischkristall“) oder ein neues Gitter („intermetallische Verbindung“). — Zur näheren Kennzeichnung der „chemischen Bindung“ in einer metallischen Phase wird daher als erstes die Zahl der Valenzelektronen pro Atom dienen können.

In der Tat konnte man auf diese Größe Aufbaugesetze für große Gruppen intermetallischer Phasen gründen: nach den *Hume-Rotheryschen* Regeln¹⁾ ist das Auftreten einer Phase bestimmten Gitterbaus jeweils geknüpft an eine bestimmte Valenzelektronenzahl pro Atom der Legierung, unabhängig von der Wertigkeit der einzelnen Legierungspartner. Dabei hat freilich jede Phase einen mehr oder weniger großen Homogenitätsbereich in der Umgebung dieser charakteristischen Zahl.

Woher kennt man nun aber die Valenzelektronenzahl der Atome im Metall? Für die *Hume-Rotheryschen* Regeln hat man dafür einfach die chemische Wertigkeit der Elemente angesetzt, also für Cu, Ag, Au 1; für Zn, Cd 2; für Al 3; für Sn, Pb 4. Seltsamerweise gelten die Regeln auch für die Übergangselemente mit ihrer wechselnden chemischen Valenz, wenn man ihnen die Valenzelektronenzahl 0 zuschreibt.

Bestimmen diese Zahlen aber tatsächlich die Zahl der freien Metallelektronen? Diese Frage kann nur experimentell entschieden werden; aber sie ist der Messung schwer zugänglich. Am nächsten liegt es vielleicht, aus den elektrischen Eigenschaften des Metalls auf die Konzentration der Leitungselektronen zu schließen; allein gerade bei den echten Metallen hoher Leitfähigkeit erlaubt die Theorie noch keine sicheren quantitativen Schlüsse von den elektrischen Konstanten auf die Elektronenkonzentration.

Hier greift nun an wichtigen Punkten die magnetische Untersuchung der Metalle ein. Auch das magnetische

Verhalten erlaubt keine unmittelbare Messung der Konzentration der Leitungselektronen. Dagegen gibt es in wichtigen Fällen Aufschluß über die Ionisationsstufe der Metallatome im Gitter und damit auch über die Valenzelektronenzahl. Die magnetische Polarisation eines Stoffes setzt sich ja additiv aus den Beiträgen aller seiner Bestandteile zusammen. Das ist der Vorzug der magnetischen Untersuchungsmethode. Freilich kann es auch ihr Nachteil sein; denn es ist oft schwer und nicht ohne Hypothesen möglich, den Gesamt magnetismus auf die Einzelbausteine zu verteilen. — Daß dennoch oft eindeutige Aussagen möglich sind, beruht auf der großen Mannigfaltigkeit des Magnetismus, die gerade bei den Metallen besonders ausgeprägt ist, im Gegensatz zu ihrem so einheitlichen sonstigen physikalischen Verhalten. Die Grundtypen des Magnetismus unterscheiden sich quantitativ so außerordentlich stark voneinander, daß sie meist mit Sicherheit zu erkennen sind.

Tabelle 1. Grundtypen von Magnetismus.

Typ	a	b	c
Träger	Atome, Ionen, Molekeln ohne magnet. Moment	mit magnet. Moment	Metallelektronenkollektiv
Elektronenkonfiguration	abgeschlossen	lückenhaft	Fermi-Verteilung
Magnetismus	Dia-	Para-	Para-
Magnetisierung beruht auf:	Induktion	Orientierung	Orientierung
Temperaturabhängigkeit	fehlt	Curie-Weiß-Gesetz	fehlt
Betrag von χ_A bei Zimmertemperatur	$\sim 10^{-5}$	$\sim +10^{-2}$	$\sim +10^{-6}$

Die drei Grundtypen, die für das Verständnis des Metallmagnetismus zunächst in Betracht kommen, sind in Tabelle 1 zusammengestellt²⁾. Typ a und b kommt freien Atomen, Ionen und Molekeln zu, zwischen denen keine starken Wechselwirkungen bestehen. — Der mit sinkender Temperatur wachsende Paramagnetismus (Typ b) beruht auf den magnetischen Eigenmomenten, die den einzelnen Atomelektronen vermöge ihrer Bahnbewegung einerseits

²⁾ Zur Einführung in die neuere magnetochemische Forschung, die durch die Quantentheorie des Atombaus einen so starken Antrieb erhielt, sei verwiesen auf den Bericht von W. Klemm, diese Ztschr. 44, 250 [1931]; für die metallkundliche „Konstitutionsforschung mit magnetischen Verfahren“ vgl. den Bericht von A. Kußmann, Z. Metallkunde 25, 259; 26, 25 [1933/1934].

¹⁾ Vgl. den Bericht von G. Hägg in Heft 46 dieser Ztschr. 48, 720 [1935].

und ihres Dralls („Spin“) andererseits zugehören, und zwar auf der Richtwirkung, die das Magnetfeld auf die resultierenden Elementarmagnete der Atome oder Molekeln ausübt und der die Wärmebewegung entgegenwirkt. — In den „abgeschlossenen“ edelgasähnlichen Elektronenkonfigurationen (Typ a) sind die Elektronenbewegungen so angeordnet, daß sich alle magnetischen Momente der Elektronen zu Null kompensieren; es bleibt dann als Wirkung des Magnetfeldes nur eine schwache diamagnetische Polarisation, die auf der Deformation der Elektronenbahnen im Magnetfeld beruht, einem von der klassischen Elektrodynamik bestimmten elektromagnetischen Induktionseffekt. — Typ a und b beherrschen die Magnetochemie der salzartigen Verbindungen, aber auch die organische Magnetochemie (Zusammenhang zwischen Diamagnetismus und Konstitution der organischen Molekeln; Paramagnetismus der freien Radikale).

Den schwachen, temperaturunabhängigen Paramagnetismus des Typs c besitzt im allgemeinen das „Kollektiv“ der Valenzelektronen des Metalls, das man meist als „Elektronengas“ bezeichnet, ein Name, der nach den Ergebnissen der neueren Metallelektronentheorie jedoch nicht verleiten darf, den Zustand der Leitungselektronen im Metall allzu wörtlich als Gaszustand zu veranschaulichen. Der theoretisch berechnete Betrag dieses Elektronenparamagnetismus hat etwa die gleiche Größenordnung wie der Diamagnetismus von Typ a, sofern es sich um freie Elektronen handelt; die Bindung der Metallelektronen an die Atomrümpfe und die Wechselwirkungen zwischen ihnen können jedoch vollkommen anderes magnetisches Verhalten bedingen, wovon wir aber zunächst ganz absehen wollen. — Der Magnetismus der Metalle wäre hiernach eine Überlagerung von Typ c entweder mit Typ a oder mit b.

Im ersten Fall kann entweder schwacher Diamagnetismus oder schwacher Paramagnetismus ohne Temperaturabhängigkeit entstehen. Ein solches Verhalten gibt uns also ein Kriterium für edelgasähnliche Ionen im Metallgitter. Da gewöhnlich nur eine einzige Ionisationsstufe des betreffenden Metalls abgeschlossene Elektronenschalen besitzt, können wir in diesen Fällen mit großer Sicherheit auf die Valenzelektronenzahl des Metalls schließen. — So folgt aus dem Diamagnetismus der Metalle Kupfer, Silber und Gold (vgl. Abb. 1) der wichtige Schluß, daß diese Elemente im Metallgitter einwertig sind, was nicht selbstverständlich ist, wenn man an die wechselnde Valenz von Kupfer und Gold denkt, die ja neuerdings gerade auf magnetischem Wege auch bei Silber festgestellt ist.

Im anderen Fall muß der starke Paramagnetismus unabgeschlossener Ionen bei Zimmertemperatur und erst recht bei tiefen Temperaturen entscheidend vorherrschen gegenüber dem schwachen Elektronenparamagnetismus. Wir finden dieses Verhalten bei den Metallen der seltenen Erden und können hier aus dem magnetischen Moment, das wir in bekannter Weise (vgl. weiter unten) aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit des Magnetismus ermitteln können, auf die Ionisationsstufe der Elemente im Metallgitter schließen³⁾.

Gerade bei den praktisch so viel wichtigeren Übergangselementen versagt dieser Weg. Das liegt an der starken Wechselwirkung, die die Elementarmagnete der dicht gepackten Metallionen aufeinander ausüben. Sie bedingt magnetische Verhaltensweisen, die von den Grundtypen a, b und c abweichen und nicht ohne weiteres Schlüsse auf den Ionisationszustand zulassen. Immerhin deutet der starke Paramagnetismus der reinen Übergangsmetalle qualitativ auf die unabgeschlossenen Elektronenschalen ihrer Ionen

hin, wenn auch seine meist geringe Temperaturabhängigkeit keine sicheren Momentwerte zu berechnen erlaubt⁴⁾.

Das wird anders, wenn durch Verdünnung in einem Metall mit diamagnetischen Ionen die Wechselwirkung zwischen den paramagnetischen Ionen herabgesetzt wird. Wir kommen damit auf den Fall, der uns zunächst beschäftigen soll, die **Mischkristall-Lösungen der Übergangselemente in Kupfer, Silber und Gold**⁵⁾.

Zuvor müssen wir freilich wissen, wie sich Mischkristallbildung als solche bei den Metallen magnetisch auswirkt⁶⁾. Im Gegensatz zu der starken Erhöhung des elektrischen Widerstandes sehen wir in Abb. 1 in den beiden Mischkristallreihen der einwertigen Edelmetalle unter sich

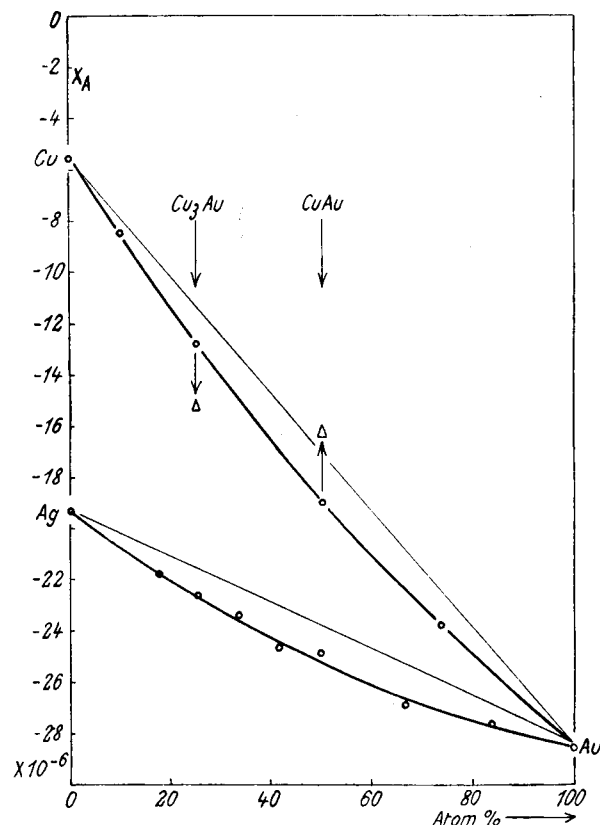


Abb. 1. Atomsuszeptibilität. Gold-Silber und Gold-Kupfer.
O — O ungeordnete Atomverteilung. Δ Überstruktur.

nur eine sehr geringe Abweichung von der Additivität des Magnetismus⁷⁾. Dieser Unterschied ist darin begründet, daß der elektrische Widerstand von der „freien Weglänge“ der Leitungselektronen, der Elektronenparamagnetismus dagegen allein von ihrer Konzentration abhängt, die sich bei der Mischung zweier einwertiger Metalle offenbar nicht ändert. Die gemessene Durchbiegung der Kurven zeigt also wohl an, daß die gegenseitige Lösung der Metalle nicht ein rein osmotischer Vorgang ist, sondern daß dabei besondere Bindungskräfte wirksam sind, die zwischen verschiedenartigen Atomen einen anderen Betrag haben als zwischen gleichartigen. Dafür spricht ja auch, daß metallische Mischkristallreihen in der Regel eine geringe Gitterkontraktion (z. B. Au-Ag) oder -aufweitung (z. B. Cu-Au) zeigen⁸⁾.

⁴⁾ Über den Magnetismus der metallischen Elemente und seine Deutung vgl. den Bericht von E. Vogt, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* Bd. 11, 1932, S. 323; ferner *Physik. Z.* 33, 864 [1932].

⁵⁾ E. Vogt, *Ann. Physik* (5) 18, 771 [1933]; *Z. Metallkunde* 27, 40 [1935].

⁶⁾ E. Vogt, *Ann. Physik* (5) 14, 1 [1932].

⁷⁾ Vorausgesetzt, daß man die Suszeptibilität bezieht auf ein Gramm der Legierung: „Atomsuszeptibilität“ χ_A .

⁸⁾ Vgl. die Zusammenstellung von H. J. Seemann, *Z. Physik* 95, 796 [1935].

³⁾ E. Vogt, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* 37, 460 [1931].

— Diese besonderen Bindungskräfte in metallischen Mischkristallen äußern sich am klarsten in den Überstrukturlegierungen mit ihrer regelmäßigen Atomanordnung; auch die Überstrukturbildung äußert sich in einer Änderung des Magnetismus⁹⁾, wie Abb. 1 für CuAu und Cu₃Au zeigt. — Theoretisch sind diese feineren Zusammenhänge zwischen Magnetismus und metallischer Bindung noch nicht recht faßbar.

In quantitativer Beziehung tauchen diese kleinen Effekte neben den jetzt zu besprechenden völlig unter; das zeigt ohne weiteres Abb. 2, deren Maßstab die Durchbiegung der Atom-suszeptibilitätskurve für Cu-Au gar nicht mehr erkennen läßt. Um so auffälliger ist die Abweichung von der Additivität in der Reihe Gold-Palladium. Das als Reinmetall stark paramagnetische Pd löst sich in Au diamagnetisch auf. Dies merkwürdige Verhalten wird verständlich bei Betrachtung des Periodischen Systems. Entprechend seiner Stellung vor dem Silber kann Palladium zwar kein edelgasähnliches Ion bilden, wohl aber besitzt das neutrale freie Atom, wie das Spektrum zeigt, vollständig abgeschlossene Elektronenschalen. Der Diamagnetismus des in Gold gelösten Palladiums zeigt offenbar, daß die Pd-Atome ungeladen in das Goldgitter eintreten. Besonders deutlich wird das in den Reihen Ag-Pd und Cu-Pd (Abb. 3), bei denen der Diamagnetismus des Grundmetalls

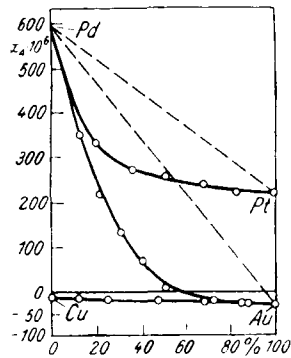


Abb. 2. Atom-suszeptibilität in lückenlosen Mischkristallreihen (nach Vogt u. Seemann und Vogt).

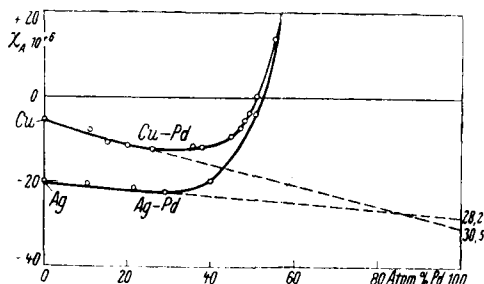
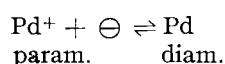
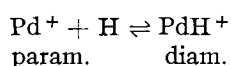


Abb. 3. Atom-suszeptibilität von Kupfer-Palladium und Silber-Palladium (nach B. Svensson, Ann. Physik (5) 14, 699 [1932]).

noch verstärkt wird durch den Pd-Zusatz. Erst bei etwa 40 Atomprozent beginnt offenbar das Palladium Leitungselektronen zum Elektronengas beizusteuern, wie der dann auftretende Paramagnetismus zeigt, der vermutlich von Pd⁺-Ionen herrührt. Wir können dies Verhalten in der Mischkristallreihe folgendermaßen formulieren:



Auch durch Wasserstoffbeladung verliert Palladium seinen Paramagnetismus. In diesem Fall lagert sich an das Pd⁺-Ion offenbar ein H-Atom an und liefert das Elektron zum Abschluß der edelgasähnlichen Elektronenschale:



Hierzu paßt sehr gut die Auffassung (Borelius und Linde), zu der neuere, hauptsächlich röntgenographische Untersuchungen des Systems Palladium-Wasserstoff geführt haben. Das System ist keine kontinuierliche Mischkristallreihe; vielmehr ist es aufzufassen als Legierungsreihe zweier

Metalle Pd und PdH, die beide ineinander nur wenig löslich sind. Der heterogenen Natur entspricht der lineare Verlauf der Suszeptibilitätskurve (Abb. 4)¹⁰⁾.

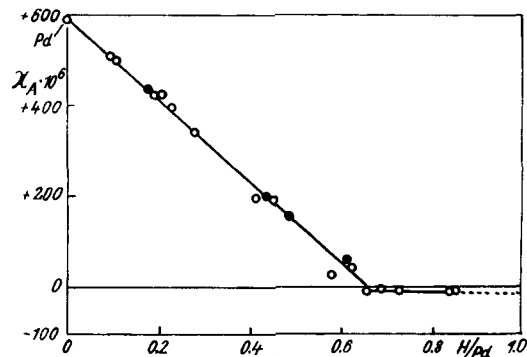


Abb. 4. Atom-suszeptibilität im System Palladium-Wasserstoff. (nach B. Svensson).

Wie verhalten sich nun die übrigen Übergangselemente bei ihrer Lösung in den einwertigen Edelmetallen? Steht ihr Verhalten mit der doch immerhin auffälligen Vorstellung der Nullwertigkeit des gelösten Palladiums in Einklang? Die Antwort auf diese Frage geben magnetische Messungen verschiedener Autoren¹¹⁾, die in Abb. 5 und 6 und in Tabelle 2 zusammengestellt sind.

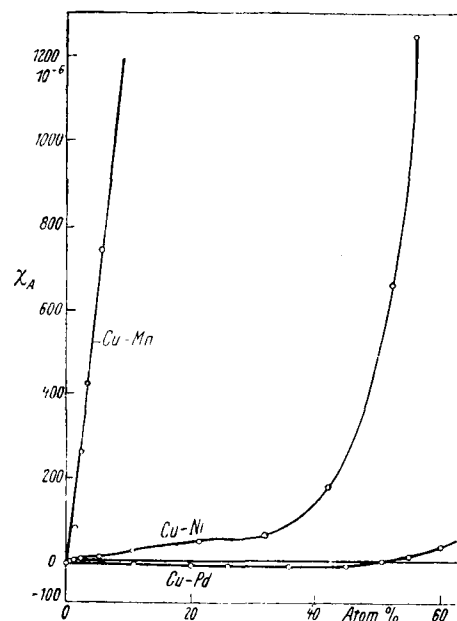


Abb. 5. Atom-suszeptibilität: Übergangselemente gelöst in Kupfer

Die im Periodischen System der Gruppe des Palladiums vorausgehenden Elemente besitzen auch als neutrales Atom nicht genügend Elektronen zum Abschluß der Edelgasschale; bei ihnen ist also eine Lösung in diamagnetischer Form undenkbar. In der Tat treten in schärfstem Gegensatz zu Pd die Metalle Kobalt, Eisen, Mangan und Chrom mit sehr starkem Paramagnetismus in die Edelmetallgitter ein, wie die Kurven unmittelbar zeigen. Zahlenmäßig stellt es in Tabelle 2 die Größe der Atom-suszeptibilität des ersten Fremdmetallzusatzes („atomare Zusatzsuszeptibilität“) dar, berechnet aus der Anfangsneigung der gemessenen Kurven. Die zweite Spalte der Tabelle, Z_a, gibt die Zahl der Außenelektronen der Atome außerhalb der abgeschlossenen

¹⁰⁾ Vgl. B. Svensson, Ann. Physik (5) 18, 299 [1933]; G. Rosenthal, ebenda, (5) 18, 150 [1933].

¹¹⁾ Die Originalarbeiten sind angegeben bei E. Vogt, Ann. Physik (5) 18, 771 [1933]. Die Angaben über Co in Au entstammen noch unveröffentlichten Messungen von Hildebrand, Marburg.

⁹⁾ E. Vogt u. H. Krueger, Ann. Physik (5) 18, 755 [1933].

Elektronenschalen an; die „d-Schale“, die diese Elektronen besetzen, hat zehn Plätze.

Dieser Paramagnetismus von gelösten Übergangselementen ist nun vielfach stärker als der der reinen Übergangsmetalle; ferner nimmt er im Gegensatz zu diesem mit sinkender Temperatur in guter Annäherung nach dem *Curie-Weiß*schen Gesetz:

$$\chi(T - \Theta) = C \quad (1)$$

zu. Wir haben also eindeutig Typ a, den Paramagnetismus freier oder doch fast freier Ionen- oder Atommomente vor uns wie in den Salzen. Die Verdünnung der Elementarmagnete in dem diamagnetischen Grundmaterial hat die Wechselwirkungskräfte zwischen ihnen, die in den reinen Übergangsmetallen das magnetische Verhalten völlig ändern, aufgehoben, und es werden so bei den gelösten Metallen Schlüsse auf die Ionisationsstufe ermöglicht, die bei den reinen Übergangselementen versagen.

Die Elemente Nickel und Platin besitzen ebenso wie Palladium 10 Außenelektronen; sie könnten sich magnetisch also genau so verhalten wie Pd. Das trifft für Pt in Cu wirklich zu. Dagegen löst sich Pt in Au, und Ni in den beiden Metallen Cu und Au mit einem Paramagnetismus, der sich freilich auf das auffälligste von dem zuvor besprochenen Paramagnetismus unterscheidet: Bei Zimmertemperatur ist sein Betrag 1—2 Zehnerpotenzen kleiner, und seine Temperaturabhängigkeit ist minimal. Das Verhalten entspricht nicht Typ a, sondern eher Typ c in Tabelle 1. Wir können

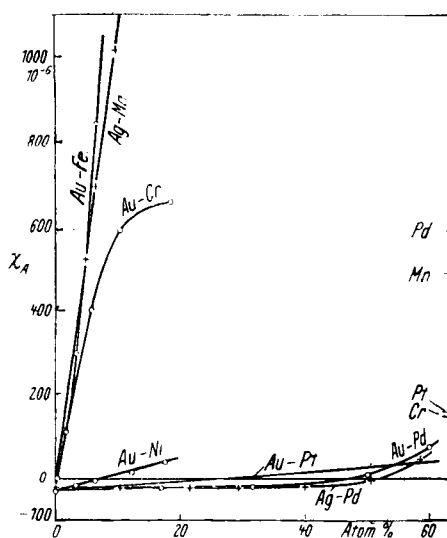


Abb. 6. Atomsuszeptibilität: Übergangselemente gelöst in Silber (+) und Gold (o); am rechten Rand der Abb. Atomsuszeptibilität einiger reiner Übergangsmetalle.

Tabelle 2. Atomare Zusatzsuszeptibilität: $\chi'_A \cdot 10^6$

	Z_A	Cu	gelöst in Ag	Au
Cr	6			+ 7600
Mn	7	+ 13400	+ 11300	
Fe	8			+ 8000
Co	9			+ 4600
Ni	10	+ 300		+ 300
Pd	10	— 30	— 28	— 25
Pt	10	— 12		+ 100

daraus immerhin mit Sicherheit schließen, daß Ni und Pt sich nicht mit freiem Moment lösen wie die dem Ni vorausgehenden Elemente mit weniger als 10 Außenelektronen. Auch bei ihnen ist offenbar das 10. Außenelektron am Atom verblieben; Nickel und Platin sind ebenso wie Palladium als nichtionisierte Atome in Kupfer und Gold gelöst. Freilich ist ihre vollbesetzte Außen-

elektronenschale anscheinend nicht völlig von jeder Wechselwirkung mit den umgebenden Atomen abgeschlossen wie bei Palladium; der schwache Paramagnetismus deutet vielmehr auf eine gewisse Auflockerung ihrer Elektronenkonfigurationen hin.

Um nun zu erfahren, in welcher Ionisationsstufe die oben genannten Elemente mit weniger als 10 Außenelektronen sich lösen, muß man aus der gemessenen Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus das Atommoment berechnen, das sich, gemessen in *Bohrschen* Magnetonen, aus der auf ein Grammatom bezogenen *Curie*-Konstante C_A des *Curie-Weiß*schen Gesetzes (vgl. Gleichung 1) folgendermaßen ergibt¹²⁾:

$$\mu_B = 2,84 \sqrt{C_A}$$

Diese Auswertung ist in Tabelle 3 gegeben. Sie enthält ferner den Temperaturbereich, auf den sich die Auswertung bezieht, und die Θ -Korrektur, die nicht allzu große positive oder negative Werte annimmt. Diese experimentellen

Tabelle 3. Experimentelle Magnetonzahlen: μ_B .

	Temperaturbereich	μ_B	Θ
Cr in Au	+ 10...630° C	4,8	— 40° K
Mn in Cu	+ 25...350 „	5,0	+ 100 „
Mn in Ag	+ 480...620 „	4,7	— 120 „
Fe in Au	0...250 „	5,2	+ 130 „
Co in Au	— 180...+ 20 „	4,4	— 240 „

Magnetonzahlen sind nun zu vergleichen mit den theoretischen (effektiven) Magnetonzahlen der verschiedenen Ionisationsstufen jedes Elements, die in Tabelle 4 angegeben sind. Daß die experimentellen Zahlen die richtige Größenordnung haben, ist ein wichtiges Argument für die Richtigkeit unserer Deutung.

Tabelle 4. Theoretische Magnetonzahlen: μ_B .

	Z_A	Hund	Bose-Stoner
Cr ³⁺ Mn ⁴⁺ Fe ⁵⁺ Co ⁶⁺	3	0,703	3,88
Cr ²⁺ Mn ³⁺ Fe ⁴⁺ Co ⁵⁺	4	0,00	4,90
Cr ⁺ Mn ²⁺ Fe ³⁺ Co ⁴⁺	5	5,92	5,92
Cr Mn ⁺ Fe ²⁺ Co ³⁺	6	6,72	4,90
Mn Fe ⁺ Co ²⁺	7	6,63	3,88
Fe Co ⁺	8	5,59	2,83
Co	9	3,55	1,73

Für die eindeutige Bestimmung der Ionisationsstufe bestehen jedoch, wie kürzlich von *W. Klemm* in dieser Zeitschrift¹³⁾ geschildert wurde, grundsätzliche Schwierigkeiten, die nicht leicht zu überwinden sind. Es gelten nämlich für ein bestimmtes Ion bereits theoretisch verschiedene Momentwerte, je nachdem, ob der magnetische Kopplungszustand der unabgeschlossenen Elektronenschale des freien Ions erhalten bleibt — das ist in der Regel nur bei den Ionen der seltenen Erden der Fall, deren magnetisches Moment von einer inneren Elektronenschale herrührt —, oder ob die magnetischen Momente der Elektronenbahnen durch Einflüsse der Umgebung in ihrer Wirksamkeit ausgelöscht sind und nur die Spins der Elektronen das Moment bestimmen — so ist es i. allg. bei den Schwermetallionen. Diese beiden zuerst von *Hund* bzw. *Bose* und *Stoner* behandelten Möglichkeiten sind in Tabelle 4 angegeben. (Bei den Salzen kommen überdies noch Zwischenwerte vor.) Für den dicht gepackten Zustand in dem metallischen Gitter ist wohl die Behandlung nach *Bose-Stoner* am wahrscheinlichsten, aber Sicheres ist darüber nicht bekannt. — Gerade bei den *Bose-Stoner*-Werten besteht

¹²⁾ Die Rechnung führt auf die sogen. „effektive Magnetonzahl“, die nicht direkt das Moment der Elementarmagnete angeht; vgl. z. B. *W. Klemm*, diese Ztschr. 48, 617 [1935].

¹³⁾ Diese Ztschr. 44, 250 [1931] u. 48, 617 [1935].

noch eine zweite Unsicherheit für die Auswertung: Wie Tabelle 4 zeigt, gehört hier nämlich ein und derselbe Momentwert jeweils zu 2 Ionisationsstufen¹⁴⁾. — So würden sich denn nach *Bose-Stoner* aus den experimentellen Magnetonzahlen immerhin folgende Ionisationsstufen als wahrscheinlichste ergeben:

Co	2 bis 3 oder 5 bis 6
Fe	2 „ 4
Mn	1 „ 3
Cr	0 „ 2

Hiernach würde die Nullwertigkeit des Nickels, Palladiums und Platins in den verdünnten Mischkristall-Lösungen keineswegs allgemein für die Übergangselemente gelten.

Bemerkenswert ist übrigens schon an den experimentellen Magnetonzahlen die nahe Übereinstimmung für die 4 untersuchten Metalle. Das zeigt auch ohne speziellere Theorie wohl mit Sicherheit, daß die 4 Metalle sich in verschiedenen Ionisationsstufen lösen. Denn gleichwertige Ionen einer Reihe aufeinanderfolgender Übergangselemente müßten unter gleichen Bedingungen — welcher Theorie diese Bedingungen nun auch entsprechen mögen —, unbedingt verschiedene Momente haben.

Wir können also wohl folgende Feststellung als sicher betrachten: Nicht alle Übergangselemente lösen sich in Cu, Ag und Au als ungeladene Atome, so wie es für Ni, Pd, Pt der magnetische Befund eindeutig zeigt. Die Tendenz, auch im metallischen Zustand die lückenhafte d-Elektronenschale nach Möglichkeit aufzufüllen, scheint also besonders stark am Ende der Übergangsreihen zu werden, wenn die d-Schale schon fast voll besetzt ist.

Für unsere Kenntnis des metallischen Zustandes ist ferner schon die Tatsache bedeutungsvoll, daß der Paramagnetismus freier Momente so klar in Erscheinung tritt, sobald die Atome der Übergangsmetalle genügend durch ein indifferentes diamagnetisches Grundmetall verdünnt sind, daß also in diesem verdünnten Zustand jedenfalls wirklich von einer bestimmten Ionisationsstufe des gelösten Metalles gesprochen werden kann. Ob das für die reinen Übergangsmetalle überhaupt sinnvoll ist, erscheint nämlich nach dem magnetischen Befund durchaus fraglich; und auch vom theoretischen Standpunkt aus erscheint es zweifelhaft, ob bei ihnen eine scharfe Abgrenzung zwischen den Elektronen des „Kollektivs“ und denen der Atomrümpfe möglich ist; für diese Metalle verliert also möglicherweise die Größe der Valenzelektronenzahl überhaupt ihren eindeutig bestimmten Sinn¹⁵⁾.

Die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionenmomenten in den reinen Übergangselementen kann von zweierlei Art sein. Die gegenseitigen Orientierungskräfte erstreben entweder Parallelstellung der Elementarmagnete — das führt zum Ferromagnetismus — oder Antiparallelstellung, das bedingt einen Paramagnetismus, der schwächer ist und geringere Temperaturabhängigkeit zeigt als der Paramagnetismus freier Momente. Im *Curie-Weiß*-schen Gesetz äußern sich die beiden Arten der Wechselwirkung durch das Vorzeichen von Θ . Positives Θ bedeutet die *Curie*-Temperatur der Ferromagnetica. Nähert sich $\Theta \rightarrow -\infty$, so entsteht temperaturunabhängiger Paramagnetismus, so wie ihn auch das Metallelektronen-Kollektiv besitzt.

Die theoretische Deutung ist im zweiten Fall noch nicht weit gediehen. Beim **Ferromagnetismus** dagegen

sind die Verhältnisse klarer zu übersehen. Insbesondere führte die Untersuchung von **Mischkristallreihen mit Nickel und Kobalt als Grundmetall**¹⁶⁾ zu Ergebnissen, die gerade auch im Hinblick auf die oben besprochenen magnetischen Befunde bemerkenswert sind¹⁷⁾.

Bei einem ferromagnetischen Stoff läßt sich das magnetische Atommoment einfach aus der Sättigungsmagnetisierung bei tiefer Temperatur ableiten. Der für den absoluten Nullpunkt aus den Messungen bei erreichbaren Temperaturen zuverlässig zu extrapolierende Wert entspricht nämlich einer vollständigen Parallelorientierung aller vorhandenen Atommomente, gibt also unmittelbar das mittlere Atommoment an. So ergibt sich für reines Nickel ein Wert von 0,6 *Bohrschen* Magnetonen pro Atom. Da das kleinste Moment eines Einzelatoms, herrührend von einem Elektronenspin, ein ganzes Magneton ist — es käme dem Ni^+ zu —, so schloß zuerst *Stoner*, daß das Nickelmetall nur 60% der Atome als Ni^+ , die übrigen 40% als unmagnetisches Ni enthält. Ebenso gut könnte es aus 30% Ni^{++} mit je 2 *Bohrschen* Magnetonen und 70% Ni bestehen.

Sadron untersuchte nun die Änderung der Sättigungsmagnetisierung in tiefer Temperatur durch verschiedene ins Nickelgitter aufgenommene Fremdmetallzusätze. Abb. 7 zeigt einige seiner Befunde.

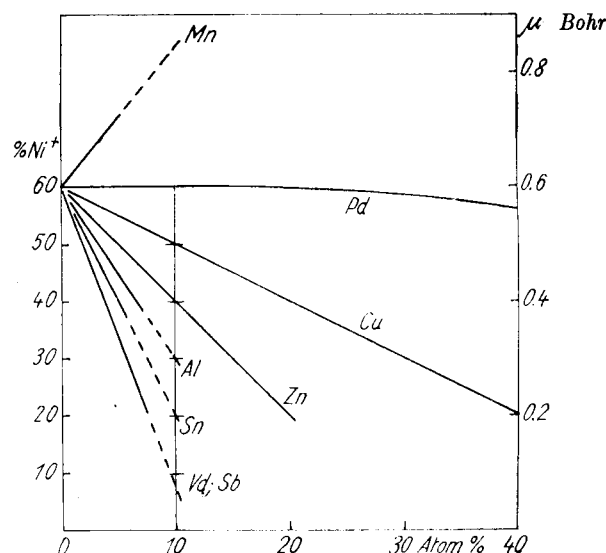


Abb. 7. Sättigungsmoment von Nickel-Legierungen.

Uns interessiert zunächst das Palladium. Bis zu 20 Atomprozent tritt es in das Ni-Gitter ein, ohne daß sich die Sättigungsmagnetisierung der Legierung gegenüber dem reinen Nickel ändert. Dies einfache Verhalten zeigt offenbar, daß die gelösten Pd-Atome sich genau im gleichen Zustand befinden wie die Ni-Atome, die von ihnen ersetzt werden. *Sadron*, der — freilich ohne Rücksicht auf die *Bohrsche* Theorie — den Ni-Atomen im reinen Metall ein einheitliches Atommoment (von 0,6 *Bohrschen* Magnetonen) zuschreibt, folgert daher überzeugend: Das gelöste Palladium beteiligt sich am Ferromagnetismus des Nickels, und zwar mit dem gleichen Atommoment.

Diese naheliegende Deutung gab Anlaß, eine für die Legierungskunde wichtige allgemeine Folgerung zu ziehen¹⁸⁾. Wenn Palladium sich in Cu, Ag, Au diamagnetisch (als Pd), in Ni dagegen ferromagnetisch (etwa als Pd^+ oder Pd^{++}) löst, so besagt das: „Der Ionisations- und Quantenzustand einer Atomart ist nicht in allen Legierungen der gleiche, er wird vielmehr auch durch die Natur des Legierungspartners mitbestimmt.“

¹⁴⁾ Auf diese Möglichkeit, die in der früheren Darstellung vgl. Anm. 5), S. 735] nicht berücksichtigt war, machte mich in der Diskussion des Vortrags Herr *Klemm* aufmerksam.

¹⁵⁾ Vgl. hierzu *E. Vogt*, *Ergebn. d. exakt. Naturwiss.* Bd. 11, 1932, S. 340ff.

¹⁶⁾ *C. Sadron*, *Ann. Physique* (X) **17**, 371 [1932].

¹⁷⁾ Vgl. *E. Vogt*, *Ann. Physik* (5) **18**, 771 [1933].

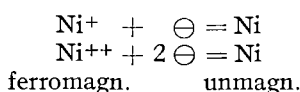
¹⁸⁾ *E. Vogt*, *Z. Metallkunde* **27**, 43 [1935].

Allein *Sadrons* Deutung ist zwar möglich, aber nicht zwingend. Enthält reines Nickel außer den Ionen (Ni^+ oder Ni^{++}), die das ferromagnetische Moment bedingen, auch unmagnetische Ni-Atome, so kann das magnetische Verhalten der Ni-Pd-Legierungen gerade darauf beruhen, daß diese Ni-Atome ersetzt werden durch unmagnetische Pd-Atome. Das Palladium würde sich dann gelöst im Nickelgitter nicht anders, sondern gerade ebenso verhalten wie in den Gittern der Edelmetalle. Diese Deutung berührt sich mit einer neueren Darstellung *Stoners*¹⁹⁾, der freilich die Gleichgewichtsvorstellung von den Zuständen der Einzelatome überträgt auf die Arten von Wechselwirkung (Parallel- oder Antiparallelorientierung der Elektronenspins) im Valenzelektronen-Kollektiv des Gesamtmetalls. Der oben ausgesprochene Satz kann also am Verhalten des Palladiums jedenfalls nicht erwiesen werden. Es zeigt sich hier, wie vorsichtig man vorerst noch mit den theoretischen Folgerungen aus dem magnetischen Verhalten der Metalle sein muß.

Weniger zweideutig erscheint das Verhalten der übrigen in Abb. 7 gezeigten Reihen. Geht man mit den Zusätzen zum Nickel im Periodischen System von der Gruppe des Pd aus weiter zu den 1, 2...wertigen Metallen (der „rechten Untergruppen“), so wird das Sättigungsmoment des Nickels um Beträge herabgesetzt, die eine höchst einfache Beziehung zur Wertigkeit des Zusatzmetalls haben. Diese Gesetzmäßigkeit gilt freilich nur für die ersten, noch verdünnten Zusätze; bei größeren Konzentrationen treten mehr oder weniger starke Abweichungen von der anfangs strengen Proportionalität der Verminderung des Sättigungsmomentes zur Konzentration auf. Betrachtet man etwa die (z. T. schon extrapolierte) Wirkung eines Zusatzes von 10 Atomprozent (vgl. Abb. 7), so ergeben sich folgende Verminderungen des Atommoments:

Wertigkeit	Zusatz	Verminderung des Atommoments
1	Cu	0,1 Magneton
2	Zn	0,2 „
3	Al	0,3 „
4	Sn	0,4 „
5	Sb, (Vd)	0,5 „

Das bedeutet: Jedes gelöste Fremdatom bringt mit jeder seiner Valenzen gerade ein *Bohrsches* Magneton zum Verschwinden. Die Zusatzmetalle lösen sich also offenbar in der ihrer Stellung im Periodischen System entsprechenden Ionisationsstufe, und jedes zugesetzte Valenzelektron kompensiert gerade einen ferromagnetisch wirksamen Elektronenspin. Je nachdem, ob Ni^+ - oder Ni^{++} -Ionen Träger des ferromagnetischen Moments sind, werden also die zugesetzten Valenzelektronen quantitativ in folgender Weise gebunden:



[Die hier gegebene Deutung schließt sich im wesentlichen — bis auf die oben angegebene Abweichung — an *Stoners* Darstellung an, die schon von *Dorffman*²⁰⁾ wesentlich vorbereitet wurde.]

Diese überraschend einfachen Zusammenhänge zeigen besonders klar, wie das magnetische Verhalten die im Metallgitter wirksame Valenzstufe der Elemente aufdecken kann.

Es drängt sich die Frage auf, wie sich die Übergangselemente gelöst in ferromagnetischem Grundmetall verhalten. Einige wenige Beispiele sind von *Sadron* untersucht. Die Befunde sind weit undurchsichtiger. Ein wesentlicher, erschwerender Unterschied liegt hier in folgendem: Da bei den Übergangselementen schwerlich alle Elektronen der unvollständigen d-Schale abgespalten werden, so bleibt das Ion nicht unmagnetisch zurück, sondern beteiligt sich möglicherweise mit seinem Moment merklich am magnetischen Verhalten. Das trifft sicherlich zu für das in Nickel gelöste Mangan, das eine Erhöhung des Sättigungsmomentes bedingt (vgl. Abb. 7), was wohl zweifellos einer ferromagnetischen Betätigung der Mn-Atome zuzuschreiben ist. Die übrigen untersuchten Übergangsmetalle setzen das Sättigungsmoment von Nickel herab. Ein bestimmter Einfluß der Valenzelektronenzahl liegt anscheinend auch hier vor; so verhalten sich die drei Elemente der 6. Gruppe Cr, Mo und W genau gleich. Doch ist ein sicherer Schluß, in welcher Ionisationsstufe sich die gelösten Atome befinden, noch nicht möglich.

Der Ferromagnetismus ist gebunden an den kristallisierten Zustand. Das gleiche gilt auch für eine in entgegengesetzter Richtung extreme Art von Magnetismus, die man als „**Kristalldiamagnetismus**“ bezeichnet.

Der in Tabelle 1 als Typ a aufgeführte Diamagnetismus von Atomen, Ionen und Molekeln ist in seinem Betrag theoretisch in einfachster Weise bestimmt durch die Größe der diamagnetisch wirksamen Elektronenbahnen, von denen jede einen additiven Beitrag zur Magnetisierung liefert. Für Atome oder Ionen der gleichen Gruppe des Periodischen Systems ist so der Diamagnetismus bisweilen in überraschend guter Annäherung einfach proportional der Zahl der Elektronen, also der Ordnungszahl²¹⁾. Die Zunahme mit der Ordnungszahl ist z. B. in Abb. 1 für die Metalle Cu, Ag, Au zu erkennen; in den dort angegebenen Atomsuszeptibilitäten der Metalle ist freilich neben dem Ionendiamagnetismus noch der Paramagnetismus der Leitungselektronen enthalten, der für die drei Metalle nahezu gleich groß ist.

Einige wenige Stoffe besitzen nun einen Diamagnetismus, der durch seine Größe völlig aus diesem theoretisch durchaus festgelegten Rahmen herausfällt. Er würde auf Durchmesser der Elektronenbahnen führen, die viel größer als die bekannten Atomdurchmesser sind. Dies merkwürdige Verhalten zeigen z. B. **Wismut, Antimon, Graphit** und seltenerweise auch die sog. **γ -Phasen** der binären Systeme von Cu, Ag, Au mit mehrwertigen Elementen wie Zn, Al, Sn, insbesondere das γ -Messing. An diesem Fall wird besonders deutlich, daß es sich um eine Eigenschaft eines ganz bestimmten Kristallgitters handelt; denn sowohl die reinen Komponenten wie die übrigen Phasen dieser Legierungsreihen besitzen den normalen schwachen Diamagnetismus.

Zur Erklärung dieses Sonderverhaltens bot sich im Rahmen der allgemeinen Theorie des Diamagnetismus eigentlich zwangsläufig die anschauliche Vorstellung (*Ehrenfest*), daß in diesen Kristallgittern einige Elektronen sich auf bestimmten Bahnen bewegen, die mehrere Atomrümpfe umfassen; doch konnte diese Hypothese atomphysikalisch nicht näher begründet werden. Auch die wellenmechanische Metallelektronentheorie deckte nun aber die Möglichkeit so starker diamagnetischer Polarisierung auf durch Berück-

¹⁹⁾ E. C. Stoner, Philos. Mag. J. Sci, 15, 1018 [1933]; vgl. auch das ausgezeichnete Buch desselben Verf. „Magnetism and Matter“, London 1934, S. 431 ff. u. 536 ff.

²⁰⁾ J. Dorffman, Physik. Z. Sowjetunion 3, 299 [1933].

²¹⁾ Das bedeutet dann, daß der Mittelwert aller Bahnflächen sich nicht ändert, wenn neue abgeschlossene Edelgasschalen angebaut werden; bei dem Anbau außen ziehen sich nämlich infolge der Erhöhung der Kernladung die inneren Bahnen weiter nach innen zusammen.

sichtigung der Bindungsbeziehung der Leitungselektronen an die Atomrümpfe (*Peierls*). Im einzelnen hat kürzlich *Jones*²²⁾ die Verhältnisse sowohl bei den γ -Phasen wie beim Wismut theoretisch untersucht und bemerkenswerte Ergebnisse erzielt. Es gelingt ihm einerseits, den Zusammenhang zwischen der Gitterstruktur der γ -Phase und der besonderen Valenzelektronenzahl 21/13 zu erklären und damit die *Hume-Rothery*sche Regel zum erstenmal theoretisch zu begründen; andererseits kann er auch den abnormen Diamagnetismus in beiden Fällen auf die bestimmten Werte der Valenzelektronenzahl zurückführen.

Dabei erklären sich nun auch sogleich zwei experimentell gefundene Sonderheiten des Kristalldiamagnetismus als unmittelbare Auswirkungen der Valenzelektronenzahl im Gitter.

Tabelle 5. Änderung der magnetischen Anisotropie von Wismut durch Zusatz von Zinn und Tellur.

Zinn Atom-%	$\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$	Tellur Atom-%	$\chi_{\perp}/\chi_{\parallel}$
0,01	1,470	0,01	1,329
0,03	1,570	0,03	1,197
0,09	1,803	0,09	0,903
0,81	2,965	0,27	0,697
2,43	4,655		

Goetz und *Focke*²³⁾ fanden, daß der Diamagnetismus von Wismut durch Fremdmittelzusätze sehr stark und charakteristisch beeinflusst wird. So wird die starke Anisotropie der Suszeptibilität durch Aufnahme des 4-wertigen Zinn und Blei in das Gitter des 5-wertigen Wismut vergrößert, durch das 6-wertige Selen und Tellur dagegen herabgesetzt (vgl. Tab. 5). Gerade diese Änderungen der magnetischen Anisotropie fordert die Theorie von *Jones* für Verminderung und Erhöhung der Valenzelektronenzahl des Wismut, genau wie sie von den Zusätzen bewirkt werden.

Auch bei den γ -Phasen führt die Theorie von *Jones* auf eine starke Abhängigkeit des Diamagnetismus von der Valenzelektronenzahl im Gitter. Erst an der Grenze ihres Homogenitätsbereichs auf der Zinkseite erreicht die γ -Phase die Valenzelektronenzahl, die den Höchstwert des Diamagnetismus bedingen soll. Gerade das ist der experimentelle Befund, der nach neuen Messungen von *Smith*²⁴⁾ in Abb. 8 dargestellt ist: Nicht die γ -Kristalle als solche zeichnen

sich durch den abnormen Diamagnetismus aus, sondern innerhalb des Bereichs der homogenen γ -Phase erfolgt ein steiler Anstieg der Suszeptibilität mit dem Zinkgehalt bis zur Grenzzusammensetzung hin. Ein solches Verhalten

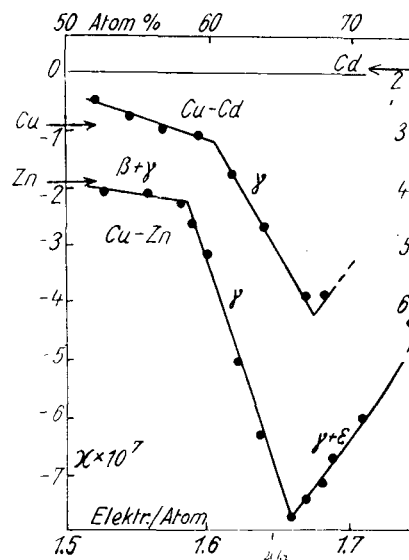


Abb. 8. Kristalldiamagnetismus von γ -Phasen (nach C. St. Smith).

bietet von vornherein der Deutung offenbar ganz besondere Schwierigkeiten; als unmittelbare Auswirkung der Valenzelektronenzahl im Gitter der Legierung ist es nun durch die neue Theorie verständlich gemacht.

Wir sehen, daß es auch auf dem Gebiet der Metalle gelingt, das Ziel der Magnetochemie zu erreichen, nämlich Zusammenhänge zwischen Magnetismus und chemischer Bindung aufzudecken; offenbar kommt gerade hier der magnetischen Methode eine ganz besondere Bedeutung zu, weil mit chemischen Methoden dem Problem der chemischen Bindung in metallischen Legierungen kaum beizukommen ist und die Zusammenhänge mit anderen physikalischen Eigenschaften noch fast ganz ungeklärt sind²⁵⁾. Freilich ein bestimmtes Rezept, auf magnetischem Wege die Valenzzahlen der Atome im Metall zu messen, gibt es nicht. Aber bei schrittweisem Weiterverfolgen der bis jetzt schon eingeschlagenen Wege wird man wohl noch auf weitere Erfolge hoffen dürfen.

[A. 125.]

²⁵⁾ Sehr wichtige Beziehungen ergab jedoch die raumchemische Untersuchung der Metalle; vgl. den vorangehenden Bericht von *Biltz*.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Deutsche mineralogische Gesellschaft.

Tagung in Tübingen vom 15. bis 23. September 1935.

Nach einer 14-tägigen Vorexkursion in die Schweiz versammelten sich die deutschen Mineralogen in Tübingen, wo sie drei Tage durch zahlreiche Vorträge, halbtägige Lehrausflüge und eine 4-tägige Studienreise in den Schwarzwald zusammengehalten wurden. Ein großer Teil der Vorträge behandelte Strukturfragen der Mineralien, bei denen vielfach die Tendenz der praktischen Anwendung für gewisse Industriezwecke vorhanden war.

Prof. Berek, Wetzlar: „Fortschritte in der optischen Untersuchung an-isotroper Erzminerale.“

Neue Wege für die Anschliffuntersuchungen, durch die die quantitative Diagnostik der Erze aus Anisotropieerscheinungen der quantitativen Diagnostik durchsichtiger Kristalle gleichgestellt wird, werden gezeigt. Die einzelnen Meßelemente werden an Rotnickelkies, Eisenglanz und Antimonglanz erläutert.

Dr. Busz, Bonn: „Neue Lumineszenz-Lampe.“

Eine einfache Blaulächenglimmlampe zur Demonstration von Fluoreszenzerscheinungen an Mineralien wird vorgeführt, die, von Osram gebaut, ein billiges Instrument für gewisse Untersuchungen mit Wirkung einer kleinen Quarzlampe darstellt.

Prof. Beger, Hannover: „Über Asbestosis.“

Vortr. berichtet vom Wesen der Asbestosiskörperchen, die über die Asbestosis und über die Silicose-Erkrankungen im allgemeinen mehr Klarheit bringen, als die bisher bekanntgewordenen Arbeiten. An Lichtbildern wird gezeigt, wie sich die feinen Asbestnadeln mit einer Eiweißhülle umgeben und wie die anfänglich starren und keuligen Körper sich aufröhlen und in der Lungenflüssigkeit lösen. Nicht von der Form des Fremdkörpers, sondern von seiner Widerstandsfähigkeit gegen Auflösung scheint die Schädlichkeit abzuhängen.

Dr. Rösch, Wetzlar: „Systematik der Interferenzfarben.“

Vortr. zählt die Ursachen für interferenzbedingende Phasendifferenzen auf, gruppiert die Doppelbrechungsfarben genetisch und weist auf den Einfluß der Lichtquelle und der Empfindlichkeit der verschiedenen Augen hin.