

A N G E W A N D T E C H E M I E

51. Jahrgang, Nr. 24, Seiten 361—372, 18. Juni 1938

Magnetismus und Valenz der Atome in metallischen Phasen*)

Von Dozent Dr. ECKHART VOGT

Physikalisches Institut
der Universität Marburg

Eingeg. 8. Juni 1938

Inhalt: Einführung — 1. Metalle der seltenen Erden. — 2. Metalle der Übergangsreihen. — 3. Metalle in verdünnter Mischkristallösung; a) Das Grundmetall behält seinen Magnetismus; b) Der Magnetismus des Grundmetalls wird durch den Zusatz verändert. — Schlußfolgerungen.

Einführung.

Die Aufklärung der engen Beziehungen, die man schon lange zwischen Magnetismus und chemischer Bindung vermutete, bildet ein Kernstück der Bohrschen Atomtheorie. So hat Kossel, als er mit einem kühnen Wurf die Fruchtbarkeit des Bohrschen Atommodells für die Chemie der heteropolaren Verbindungen und für das Verständnis des Periodischen Systems aufdeckte, zugleich auch den Grundstein für eine atomtheoretisch begründete Magnetochemie gelegt¹⁾.

Die bevorzugten Wertigkeiten der chemischen Elemente in ihrer periodischen Abhängigkeit von der Ordnungszahl erklärte Kossel mit dem Bestreben, durch Elektronenabgabe oder -aufnahme ganz bestimmte besonders stabile Elektronenanordnungen zu bilden: die sog. „abgeschlossenen“ Elektronenschalen, insbes. die Edelgasschalen. Ihr Kennzeichen ist magnetischer Natur. Es sind solche Anordnungen, in denen sich die magnetischen Momente der Einzelelektronen nach außen hin vollständig kompensieren. Edelgasähnliche Ionen besitzen kein magnetisches Eigenmoment; die aus ihnen gebildeten Stoffe zeigen Diamagnetismus.

Nur wenn in den Elektronenschalen Plätze unbesetzt bleiben, kann ein magnetisches Eigenmoment der Atome oder Ionen entstehen, das dann einen Paramagnetismus bedingt, den wir als „normal“ bezeichnen wollen; er ist gekennzeichnet durch seine Temperaturabhängigkeit, die das Curiesche Gesetz:

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (\chi: \text{magnetische Suszeptibilität}) \quad (1)$$

befolgt. Fast immer ist dieser Zusammenhang zwischen χ und T freilich abgewandelt zum Weißschen Gesetz:

$$\chi = \frac{C}{T-\Theta} \quad (2)$$

Aus der „Curie-Konstanten“ C (pro Grammatom) ergibt sich in bekannter Weise das magnetische Atommoment zu:

$$\mu = \sqrt[3]{3RC} \quad (R: \text{Allgemeine Gaskonstante}) \quad (3)$$

Die erste einfache Aussage über diesen „normalen Paramagnetismus“ ist Kossels magnetischer Verschiebungssatz: „Ionen benachbarter Elemente, die gleich viel Elektronen enthalten, verhalten sich magnetisch gleich.“

Über die großen Erfolge der Magnetochemie, die aus diesen ersten Anfängen in den letzten 20 Jahren allmählich entstand, wurde in dieser Zeitschrift mehrfach berichtet²⁾.

Besondere Schwierigkeiten birgt die Magnetochemie der Metalle und Legierungen, weil hier neue Arten von

*) Nach einem Vortrag vor der Chemischen Gesellschaft in Karlsruhe am 24. Mai 1938.

¹⁾ W. Kossel, Über Molekülbildung als Frage des Atombaus. Ann. Physik (4) 49, 229 [1916].

²⁾ W. Klemm, diese Ztschr. 44, 250 [1931]; 48, 617 [1935].

Tabelle 1.
Hauptarten von Magnetismus.

	Herkunft	Temperatur-abhängigkeit	Atom-susceptibilität bei Zimmer-tempe-ratur
1. Diamagnetismus	Abgeschlossene Schalen	fehlt	$\sim -10^{-5}$
2. Normaler Paramagnetismus	Freie Atommomente	$\chi = \frac{C}{T}$	$\sim +10^{-3}$
3. Entarteter Paramagnetismus	Leitungselektronen	fehlt	$\sim +10^{-5}$
4. Ferromagnetismus	Austauschkräfte zwischen Atommomenten	$\chi = \frac{C}{T-\Theta}$	$4. \Theta > 0$
5. Antiferromagnetismus		$\chi = \frac{C}{T+\Theta}$	$5. \Theta < 0$
6. Anormaler Diamagnetismus	Valenzelektronen in bestimmten Gittern		$\sim -10^{-4}$

Magnetismus auftauchen. Sie sind in Tab. 1 zusammen mit den beiden zuerst genannten Grundtypen magnetischen Verhaltens aufgezählt.

Der „entartete“ Paramagnetismus der Leitungselektronen ist durch seinen geringen Betrag und das Fehlen einer Temperaturabhängigkeit leicht von dem normalen Paramagnetismus zu unterscheiden. Dieses Verhalten, dessen Deutung (Pauli 1927) den Anstoß zu der neuen Metallelektronentheorie gab, zeigen die Metallelektronen deshalb, weil sie nicht als selbständige, voneinander völlig unabhängige Teilchen wie die Moleküle eines Gases aufgefaßt werden dürfen, sondern weil sie als die Bindungselektronen des metallischen Riesenmoleküls an bestimmte Quantenzustände gebunden sind, die nach dem Paulischen Eindeutigkeitsprinzip nur von je einem Elektron besetzt werden können.

Der normale Paramagnetismus unabgeschlossener Ionen tritt in metallischen Phasen nur in Ausnahmefällen rein in Erscheinung. In der Regel ist das zum Curie-Gesetz führende Gleichgewicht zwischen richtender Wirkung eines äußeren Magnetfeldes und richtungstörender Wärmebewegung weitaus übertönt durch starke gegenseitige Orientierungskräfte der im Metallgitter sehr dicht gepackten Elementarmagnete. Bewirken diese Kräfte Parallelstellung der Momente, so entsteht Ferromagnetismus. (Im Weißschen Gesetz ist dann $\Theta > 0$.) Häufiger ist es, daß benachbarte Momente sich antiparallel zueinander zu stellen suchen. Das setzt dann sowohl den Betrag als auch die Temperaturabhängigkeit des normalen Paramagnetismus mehr oder weniger stark herab (die Größe Θ des Weißschen Gesetzes wird negativ!) und verhindert oft die Berechenbarkeit der magnetischen Atommomente. Dieser bei Metallen

sehr häufige Typ, der im Grenzfall ($\Theta \rightarrow -\infty$) nicht mehr von dem entarteten Elektronenparamagnetismus zu unterscheiden ist, wird neuerdings zweckmäßig als „Antiferromagnetismus“ bezeichnet, womit die innere Verwandtschaft zum Ferromagnetismus zum Ausdruck gebracht wird. Die Wechselwirkungskräfte, die zur Parallel- oder Antiparallelstellung benachbarter Momente führen, sind die von der Quantenmechanik beschriebenen „Austauschkräfte“, die mit der Austauschbarkeit der äußeren Elektronen zwischen benachbarten Atomen verknüpft sind; es sind dieselben Kräfte, die unter Antiparallelstellung der Elektronenspins die homöopolare Valenzbindung bewirken.

Der Vollständigkeit halber ist in Tab. 1 noch der anomale (Kristall-) Diamagnetismus aufgeführt, den vereinzelte Elemente (wie Bi, Sb, Graphit) und Legierungen (wie γ -Messing) zeigen. Er röhrt von locker gebundenen Valenzelektronen her und ist an bestimmte Besonderheiten des Kristallgitters geknüpft. Seiner Herkunft nach steht er in Beziehung zum entarteten Elektronenparamagnetismus.

Wie das vielfältige magnetische Verhalten von Metallen und Legierungen aus diesen atomtheoretischen Vorstellungen verständlich wird und Aufschluß geben kann über die Valenzzahl der Atome im Metallgitter, darüber wurde vor 3 Jahren auf dem Königsberger Chemikertag berichtet³⁾. An diesen 1. Bericht sollen sich als Ergänzung und Weiterführung die folgenden Ausführungen anschließen.

1. Metalle der seltenen Erden.

Den normalen Paramagnetismus einigermaßen freier Ionenmomente besitzen von metallischen Elementen allein die Metalle der seltenen Erden. Das ist aus ihrem Atombau ohne weiteres verständlich. Die lückenhafte Elektronenschale (4f-Schale), die das magnetische Moment trägt, liegt bei diesen Elementen im Innern des Atoms und ist von der Wechselwirkung mit der Umgebung durch eine umhüllende abgeschlossene Achterschale weitgehend abgeschirmt.

Bis vor kurzem gab es nur wenige ältere Messungen von Owen (1912) an diesem sehr kostbaren Material. Aus seinen Werten konnten aber schon Ionenmomente berechnet und Schlüsse auf die Ionewertigkeiten gezogen werden⁴⁾. Nun ist vor kurzem durch eine aufschlußreiche Untersuchung von Klemm u. Bommer⁵⁾ unsere Kenntnis dieses Gebiets ganz wesentlich erweitert und abgerundet worden.

Die beiden Verfasser gewannen die Metalle durch Reduktion der sorgfältig gereinigten Chloride mit flüssigem Natrium. Zur magnetischen Messung und röntgenographischen Strukturanalyse ließen sie das gewonnene Metall gemischt mit dem entstandenen NaCl, dessen Diamagnetismus leicht berücksichtigt werden kann, zumal er gegen den starken Paramagnetismus des Erdmetalls sehr zurücktritt.

Die ermittelten Ionenmomente sind in Abb. 1 dargestellt und mit den Momenten der Ionen in dreiwertigen Salzen und mit den quantentheoretisch berechneten Magnetonenzahlen verglichen. Dabei zeigt sich etwas höchst Auffälliges: I. allg. herrscht sehr gute Übereinstimmung; nur Europium und Ytterbium fallen ganz heraus; sie gleichen in ihrer Magnetonenzahl ihren rechten Nachbarn, die ein Elektron mehr besitzen. Kossels Verschiebungssatz ergibt ohne weiteres die Erklärung: Europium und Ytterbium haben im Metall zweiwertige Ionen! Die anomale Wertigkeit, die in einigen Salzen dieser Elemente vorkommt, ist also auch im metallischen Zustand ausgebildet. Welche Elemente die Anomalie zeigen, ist keineswegs Zufall. Durch Bindung eines der drei Valenzelektronen wird beim Yb die 4f-Schale mit 14 Elektronen abgeschlossen,

beim Eu mit 7 Elektronen aber gerade zur Hälfte besetzt. Es wiederholt sich hier der von Klemm⁶⁾ schon früher an

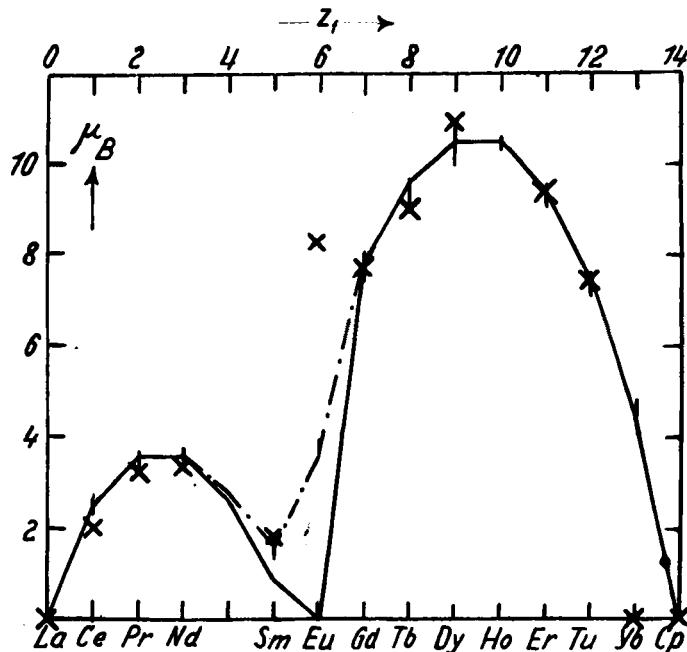


Abb. 1. Ionenmomente der seltenen Erden.
Experimentell: | dreiwertige Salze Theoretisch: — nach Hund
Metalle —— nach v. Vleck u. Frank.

Salzen seltener Erden von anomaler Wertigkeit gemachte Befund, daß auch halb abgeschlossene Elektronenschalen eine bevorzugte Konfiguration bilden. Dieses Verhalten ist übrigens aus spektroskopischen Daten auch für d- und p-Elektronen gut bekannt⁷⁾). Die anomale Wertigkeit von Eu und Yb tritt auch an dem röntgenographisch ermittelten Atomvolumen der Metalle höchst auffällig hervor (vgl. Abb. 5 bei Klemm u. Bommer).

Der Paramagnetismus der seltenen Erdmetalle folgt nicht das Curie-Gesetz, sondern das Weißsche Gesetz (2) mit durchweg positiven Θ -Werten. Die Größe Θ ist nach Vorzeichen und Betrag ein Maß für die Wechselwirkungskräfte zwischen den Momenten. Bei Temperaturen $T < \Theta$ führt die Parallelstellung der Spinmomente zu der spontanen Magnetisierung, die den Ferromagnetismus bedingt. Ob alle seltenen Erdmetalle bei diesen Temperaturen ferromagnetisch werden, bedarf noch weiterer Untersuchungen. Entdeckt wurde der Ferromagnetismus des Gadoliniums schon vor Klemm u. Bommer von F. Urbain, F. Trombe u. P. Weiß⁸⁾. Die Curie-Temperatur dieses Metalles liegt bei +16°; sein Sättigungsmoment beträgt pro Atom 7 Bohrsche Magnetonen, genau wie die Theorie für die 7 f-Elektronen des dreiwertigen Ions es erwartet.

2. Metalle der Übergangsreihen.

Außer bei den seltenen Erden treten im Periodischen System magnetische Ionenmomente nur auf bei den „Übergangselementen“ der Eisen-, Palladium- und Platinreihe. Hier sind es im Unterschied zu den seltenen Erden Außen-elektronen, die den Magnetismus bedingen: die d-Elektronen, deren Bindung an den Atomrumpf sich nur wenig von der s-Elektronen unterscheidet. Hierauf beruht der leichte „Übergang“ dieser Elemente von einer zur anderen Wertigkeit. Magnetisch wirkt sich dies darin aus, daß die Momente der Übergangssionen sehr starker Beeinflussung durch die Umgebung ausgesetzt sind. So zeigen die metallischen Elemente dieser Reihen durchweg ausgeprägten Ferro- oder Antiferromagnetismus.

³⁾ E. Vogt, diese Ztschr. 48, 734 [1935]. „I“.

⁴⁾ E. Vogt, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 37, 460 [1931]; Erg. d. exakt. Naturw. 11, 323 [1932].

⁵⁾ W. Klemm u. H. Bommer, Z. anorg. allg. Chem. 281, 138 [1937].

⁶⁾ W. Klemm, diese Ztschr. 44, a. a. O.

⁷⁾ O. Laporte, Hdb. d. Astrophys., III, 2, S. 692 u. 712 [1930].

⁸⁾ C. R. hebdo. Séances Acad. Sci. 200, 2132 [1935].

Nur im ersten Fall gibt die magnetische Messung Aufschluß über das Ionennmoment; und zwar zeigt bei ferromagnetischen Stoffen die Sättigungsmagnetisierung in hohem Feld bei tiefer Temperatur unmittelbar das mittlere Moment pro Atom an, da unter diesen Bedingungen vollständige Parallelstellung aller vorhandenen Elementarmagnete erreicht wird. Besonders einfach werden die Verhältnisse auch noch dadurch, daß am Ferromagnetismus allein die Elektronenspins beteiligt sind, während die Bahndimomente unwirksam sind. So trägt jedes unkomponierte Elektron oder auch jede Lücke in einer sonst abgeschlossenen Schale einfach ein *Bohrsches Magneton* zum Atommoment bei.

Das führt zu wichtigen Schlüssen auf den Ionisationszustand in den drei ferromagnetischen Übergangselementen. Da die experimentell gefundenen Sättigungswerte keine ganzen Zahlen Bohrscher Magnetonen ergeben, müssen in den Metallen Gleichgewichte von mindestens zwei Ladungs-

Tabelle 2. Ionisationszustand in den Eisenmetallen.

Element	Z _a	Sättigungs- moment pro Atom	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$ Me ⁺	$\frac{\alpha}{\alpha_0}$ Me ⁻	Leitungs- elektronen pro Atom
Ni	10	0,61 μ_B	61	30,5	0,61
Co	9	1,71 μ_B	71	35,5	0,71
Fe	8	2,22 μ_B	22	11	0,22

zuständen vorliegen. Tab. 2 zeigt diese Verhältnisse. Befinden sich alle Z_a AußenElektronen der Elemente in der d-Schale, so hat man neutrale Atome, deren Magnetonenzahl dann durch $10 - Z_u$ (= Zahl der Lücken in der d-Schale) gegeben ist. Die einwertigen Ionen haben $10 - (Z_u - 1)$ Magnetonen usw. Da die Sättigungsmomente durchweg kleiner sind, als den einwertigen Ionen entspricht, so müssen jedenfalls in den Metallgittern neutrale Atome vorhanden sein, die alle ihre AußenElektronen in der d-Schale haben. Es kann dann an s-Elektronen für die metallische Leitung nur der in der letzten Spalte angegebene Bruchteil bleiben⁹⁾! Fraglich und aus dem magnetischen Befund nicht zu entnehmen ist jedoch, ob diesen Leitungselektronen ebensoviel einwertige Ionen Me^+ oder halb so viel zweiwertige Ionen Me^{++} (Spalte 4 u. 5) entsprechen oder ob beide Ladungsstufen nebeneinander vorkommen.

3. Metalle in verdünnter Mischkristalllösung.

a) Das Grundmetall behält seinen Magnetismus

In dem oben erwähnten Bericht wurde geschildert, wie die starke Wechselwirkung zwischen benachbarten Atomen der Übergangsmetalle unterbunden wird, wenn man sie in den diamagnetischen Metallen Cu, Ag oder Au mit deren abgeschlossenen einwertigen Ionen umgibt. Dann zeigen sie normalen Paramagnetismus, aus dessen starker Temperaturabhängigkeit die Ionennomente berechnet werden können. Nur die Endglieder der Übergangsserien Ni, Pd und Pt lösen sich ohne Moment mit vollbesetzter d-Schale als ungeladene Atome¹⁰).

Die Ergebnisse sind in Tab. 3 zusammengefaßt¹¹⁾. Es sei dabei erinnert an die Unsicherheit der aus den experimentellen Magnetonenzahlen folgenden Besetzungszahl der d-Schale Z_d und der daraus folgenden Ioneiladung des

⁹⁾ Neuere theoretische Untersuchungen von Mott u. Mitarb. haben gezeigt, daß die Elektrizitätsleitung in den Übergangsmetallen im wesentlichen nur von den s-Elektronen herriöhrt.

¹⁰⁾ Der Diamagnetismus der abgeschlossenen Schale ist freilich bei Ni in Cu und Au und bei Pt in Au zu einem schwachen Paramagnetismus abgewandelt, der sich aber ganz stark von dem normalen Paramagnetismus der vorausgehenden Elemente abhebt.

¹¹⁾ Nach der Zusammenstellung bei E. Hildebrand, Ann. Physik [5] 30, 602 [1937]. Tab. 6 u. 7.

Tabelle 3. Atommoment verdünnter Übergangselemente.

Legierung	Z_a	Exper. Magnetonen- zahl	Z_d	Ionen- ladung n
Ni, Pd in Cu, Ag, Au . . .	10	0	10	0
Co in Cu, Au	9	5,4; 4,6	6 -4	3 -5
Fe in Au	8	5,3	6 -4	2 -4
Mn in Cu, Ag	7	5,2 - 5,8	6 -4	1 -3
Cr in Au	6	-4,8	6 oder 4	0 oder 2
Rh in Pt	9	1,9	9	0

Zusatzmetalls ($n = Z_a - Z_d$)¹²⁾. Als sicher aber kann man wohl sagen: Wenn man von Ni und Pd, die als ungeladene Atome die d-Schale voll besetzen können, zurückgeht zum Co, so ändert sich die Ionenladung sprunghaft auf einen recht hohen Wert. Dabei entsteht ein Ionenmoment, das nun bei weiterem Zurückgelien zu Fe, Mn und Zr ziemlich konstant bleibt und das nicht viel unter dem für die d-Schale überhaupt möglichen Höchstwert von 5.9 Magnetonen bleibt. Dies ist die Magnetonenzahl der mit 5 Elektronen halb abgeschlossenen d-Schale; die Versuchsergebnisse sprechen also dafür, daß ein beträchtlicher Teil des gelösten Übergangsmetalls in diesen Fällen die nächst 10 bevorzugte d-Elektronenzahl $Z_d = 5$ annimmt.

Der Befund an gelöstem Kobalt¹³⁾ ist vielleicht noch unter folgenden Gesichtspunkten bemerkenswert. Co müßte, um die d-Schale voll aufzufüllen, das Anion Co⁻ bilden. Von vornherein von der Hand zu weisen ist diese Möglichkeit wohl nicht, wenn man an *Zinns* Befunde denkt, daß diejenigen Metalle Anionen bilden können, die durch Aufnahme von 1—4 Elektronen Edelgasschalen abschließen. Die d-Schale ist nun aber wegen der leichten Anregbarkeit ihrer Elektronen wesentlich instabiler als die Edelgasschale (2 s-Elektronen und 6 p-Elektronen); so ist es verständlich, daß sie durch Anionenbildung wohl nicht abgeschlossen werden kann.

Zur Unterbindung der Wechselwirkung zwischen den Momenten der Übergangsmetalle ist nicht unbedingt ein diamagnetisches Grundmetall mit abgeschlossenen Ionen notwendig. Auch das paramagnetische Platin verhält sich gelöstem Rhodium gegenüber ebenso: das Rhodium löst sich mit stark temperaturabhängigen normalen Paramagnetismus, und es läßt sich das in Tab. 3 angegebene Ionennmoment berechnen^{13).}

Eine interessante Frage ist, wie groß die Verdünnung sein muß, damit die Momente sich magnetisch frei verhalten, und bei welcher Konzentration die Wechselwirkung eingesetzt. Da in den meisten Fällen die Löslichkeit der Übergangsmetalle in Cu, Ag, Au nicht sehr weit reicht, liegt hierüber wenig Material vor. Zwei Befunde aber sind sehr bemerkenswert: In der Reihe Cu—Mn¹⁴⁾ und der erwähnten Pt—Rh erreicht die Suszeptibilität ein Maximum bei etwa 25 Atom-% Mn bzw. Rh; dann folgt recht schnell das Absinken vom normalen Paramagnetismus der verdünnten Momente zum Antiferromagnetismus des reinen Mn bzw. Rh. In den kubisch-flächenzentrierten Gittern beider Reihen wäre nun — falls regelmäßige Atomanordnung bestände! — bei 25 Atom-% gerade eins der vier einfachen Teilgitter voll besetzt¹⁵⁾, wäre dann noch jedes Mn- (Rh-) Atom von Atomen des Hintergrundmetalls umgeben. Bei mehr als 25 Atom-% dagegen traten die Mn- (Rh-) Atome zum erstenmal in unmittelbare Gitternachbarschaft. Die antiferromagnetische Wechselwirkung würde sich danach auf die unmittelbare Gitternachbarschaft beschränken. — Nun ist von einer Überstruktur in diesen Legierungen nichts bekannt. Bei regelloser Atomanordnung

¹²⁾ E. Vogt, diese Ztschr., a. O. Vgl. a. die Erörterung bei W. Klemm: Magnetochemie, Leipzig 1936. S. 211ff., insbes. den Hinweis auf die Möglichkeit, daß das gelöste Metall verschiedene Ladungsstufen ineinander annimmt.

¹³⁾ Messungen von E. Hildebrand, a. a. O.

¹⁴⁾ *Si. Vandenbosch*, G. Becker, Z. Physik **80**, 735 [1933].

sollte man eigentlich unter allen Umständen ein früheres Absinken des Paramagnetismus erwarten.

b) Der Magnetismus des Grundmetalls wird durch den Zusatz verändert.

Um die Ionenmomente der gelösten Übergangsmetalle zu ermitteln, wird vorausgesetzt, daß der Magnetismus des Grundmetalls durch den Zusatz nicht beeinflußt wird. Bei den diamagnetischen Grundmetallen Cu, Ag, Au ist diese Voraussetzung dadurch gestützt, daß der Diamagnetismus von Lösungen dieser drei Metalle untereinander nur sehr wenig von der Mischungsregel abweicht; die Abweichungen sind so klein, daß ihre Größenordnung gegenüber dem normalen Paramagnetismus zugesetzter Übergangsmetalle ganz verschwindet¹⁵⁾. Fraglicher ist es schon, ob diese Voraussetzung auch in dem zuletzt erwähnten Fall zutrifft, der Lösung von Rhodium in Platin.

Es kommt jedoch auch das entgegengesetzte Verhalten vor, daß unter dem Einfluß von geringen Zusätzen das Grundmetall sich in seinem magnetischen Verhalten ändert. Das ist z. B. der Fall, wenn Palladium seinen starken Paramagnetismus („Antiferromagnetismus“) verliert durch den Zusatz von Kupfer, Silber, Gold oder auch Wasserstoff (Abb. 2)¹⁶⁾; die Pd⁺-Ionen binden dabei offenbar die Valenzelektronen des Zusatzmetalls oder des Wasserstoffs nach dem Schema:

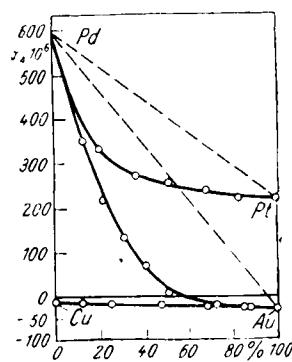


Abb. 2. Atomsuszeptibilität in metallischen Mischkristallreihen.

Das gleiche gilt für die von Auer¹⁷⁾ untersuchten Al-Cu-Legierungen. Der recht erhebliche Paramagnetismus des Aluminiums wird durch 5% Cu beinahe bis auf die Hälfte herabgesetzt. Auer berechnet rein formal, daß durch ein Cu-Atom etwa 14 Al-Atome ihren Paramagnetismus verlieren können. Dies gilt für das Cu, das in das Gitter des reinen Al aufgenommen wird. Viel schwächer wirkt auf den Paramagnetismus des Al das Cu in der Verbindung CuAl₂, die sich an der Löslichkeitsgrenze des Cu in Al anschließt. Der beträchtliche Suszeptibilitätsunterschied zwischen Mischkristall und ausgeschiedener Verbindung ist daher sehr gut geeignet, auf magnetischem Wege die an dieser Löslichkeitsgrenze auftretenden Vergütungsvorgänge zu verfolgen, die technisch von so ungeheurer Bedeutung sind.

In welcher Weise gemessene Suszeptibilitäts-Konzentrations-Ketten an verdünnten Mischkristall-Legierungen zu deuten sind, ob man aus ihnen den Magnetismus des verdünnten Zusatzes oder aber die magnetische Veränderung des Grundmetalls entnehmen muß, ist sicherlich oft schwer zu entscheiden. Sicher werden sich beide Erscheinungen auch oft überlagern. Ein Beispiel dafür ist vielleicht die Reihe Zink-Aluminium¹⁸⁾, in der der Diamagnetismus des Zn durch Al recht schnell herabgesetzt wird. Die Verfasser vernutnen, daß dies wesentlich auf einer Schwächung des Zn-Diamagnetismus beruhe, doch ist es wohl auch nicht unwahrscheinlich, daß die zugesetzten Al-Atome in großer Verdünnung wesentlich stärkeren Paramagnetismus zeigen.

¹⁵⁾ Diese Frage ist näher erörtert in *F. J. Fallot, Ann. Physik* **15**, 29, 358 [1937].

¹⁶⁾ H. Auer, Z. Metallkunde **28**, 164 [1936] (unverz.).

¹⁷⁾ H. Auer u. K. E. Mann, Z. Metallkunde **31**, 323 [1936].

als im reinen Aluminium. Diese beiden Erscheinungen sicher voneinander zu trennen, dürfte einstweilen nicht leicht sein; man kann hoffen, daß durch vergleichende Untersuchungen an analogen Reihen auch in solchen Fällen die Sicherheit der Deutung wächst.

Die beiden einander entgegengesetzten Wege sind nun auch beschritten worden, um die wichtigen Befunde an verdünnten Lösungen verschiedener Zusatzmetalle in den ferromagnetischen Elementen zu

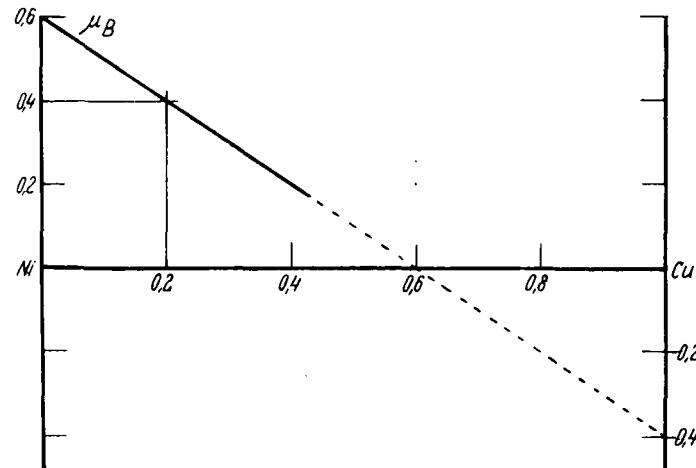


Abb. 3. Sättigungsmoment in der Reihe Ni-Cu.

deuten. Sadrons Messungen an Nickellegierungen und ihre Deutung wurden schon in dem 1. Bericht ausführlicher erörtert. Inzwischen wurden gleichfalls im Straßburger Institut (P. Weiß) die Messungen auf Kobalt und Eisen als Grundmetall ausgedehnt¹⁹⁾. Abb. 3 soll am Beispiel Ni-Cu noch einmal die beiden Deutungsmöglichkeiten zeigen.

a) Nimmt man an, das Nickel behalte sein magnetisches Moment von 0,6 Magnetonen pro Atom in der Legierungsreihe, so muß man folgern, daß die Cu-Atome sich mit einem bestimmten Eigennmoment antiparallel zu den Ni-Momenten einstellen, und das Atommoment des gelösten Cu ergibt sich dann aus Abb. 2 durch Extrapolation auf reines Cu zu 0,4 Magnetonen pro Atom. Analog ergibt sich für in Ni gelöstes

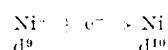
Zn	1,4	V, Sb	4,4
Al	2,4	Mo, W	5,4 Magnetonen.
Si, Ti, Sn	3,4		

Diese Deutung gab Sadron selbst. Sie wurde neuerdings ausgebaut von r. Auwers²⁰⁾.

b) Nimmt man (mit Dorfman, Stoner u. a.) an, das Sättigungsmoment des Nickels selbst werde durch die Zusätze vermindert, so findet man ein überraschend einfaches Verhalten²¹⁾: Die Erniedrigung des Atommoments des Ni beträgt pro Zusatzatom

bei Cu	1,0	Si, Ti, Sn	4,0
Zn	2,0	V, Sb	5,0
Al	3,0	Mo, W	6,0 Magnetonen.

(Die Meßwerte weichen um nicht mehr als 0,1 von den ganzen Zahlen ab.) Mit jedem durch die verschiedenen Zusatzmetalle eingebrachten Valenzelektron kommt gerade ein Magneton des Nickels zum Verschwinden. Offenbar wird jedes dieser Elektronen in die d-Schalen der Ni⁺-Ionen aufgenommen, und es erfolgt quantitativ die Umsetzung:



¹⁹⁾ M. Fallot, Ann. Physique **11**, 6, 305 [1935]; Diss., Straßburg; V. Marian, ebenda **11**, 7, 459 [1937].

²⁰⁾ O. r. Auwers, „Ferromagnetismus“ in Erg. d. exakt. Naturw. **16**, 133 [1937]; Wiss. Veröff. Siemens-Konz. **16**, 92 [1937]; **17**, 74 [1938].

²¹⁾ Vgl. E. Vogt, I., Abb. 7.

Diese Deutung steht in genauer Analogie zu dem oben geschilderten Verhalten des Palladiums eingebrochenen Valenzelektronen gegenüber. Der einzige Unterschied liegt in dem Vorzeichen der Austauschkräfte zwischen den Ni- und den Pd-Momenten.

Der Deutung a) dagegen stehen schwerwiegende Bedenken gegenüber. Wenn schon die Reihe gebrochener Magnetenzahlen für die Atommomente der verschiedenwertigen Zusätze seltsam erscheinen müßt, so dürfte es vor allem quantentheoretisch schwer verständlich sein, daß Atome wie Zn, Al, Si usw. im Metallgitter Zustände annehmen können, in denen ihre sämtlichen Außenelektronen parallel gerichtete Spins haben.

Für Auffassung a) wird vor allem folgendes angeführt: Das Sättigungsmoment des Nickels wird nicht durch alle Zusätze herabgesetzt, es wird vergrößert durch Co, Fe und Mn. Daß die Momente von Co und Fe sich parallel zu den Ni-Momenten einstellen, ist jedoch nicht anders zu erwarten. Auch von Mn ist ja bekannt, daß es in Legierungen sich ferromagnetisch verhalten kann. Merkwürdig ist allerdings, daß in Kobalt als Grundmetall sich das Mn entgegengesetzt verhält; es erniedrigt das Moment des Co um 3 Magnetonen pro Atom. Ob vielleicht in diesem Fall die zugesetzten Atome sich mit ihren Eigennmomenten antiparallel zum Grundmetall einstellen, oder ob auch hier Elektronen an die unabgeschlossenen Co-Ionen abgegeben werden, ist schwer zu entscheiden.

Schlußfolgerungen.

Das magnetische Verhalten der Metalle gibt, wie geschildert, in vielen Fällen Auskunft über die Valenz der Atome im metallischen Gitterverband. Bei den Reinmetallen ist besonders überraschend die Zweiwertigkeit von Europium und Ytterbium. Die ferromagnetischen Eisenmetalle sind nur teilweise ionisiert; die Zahl der Leitungselektronen pro Atom ist für Ni: 0,61; Co: 0,71; Fe: 0,22.

In Legierungen treten die Metallatome oft mit anderer Valenzzahl ein, als sie in ihren eigenen Gittern haben. Es scheint fast die Regel zu sein, daß beim Einbringen eines Zusatzmetalls in das Gitter eines Grundmetalls ein Elektronenübergang erfolgt. Wie Tab. 4 zeigt, kommen

Tabelle 4. Elektronenübergänge beim Lösen eines Metalls in einem anderen.

Magn. Verh.	Grundmetall Element	Z _a	Elektronen- übergang	Zusatzmetall Element	Z _a
I	Cu, Ag, Au	11	↔	Cu, Ag, Au	11
II	Cu, Ag, Au	11	→	Ni, Pd, Pt	10
	Cu, Au	11	↔	Co	9
	Au	11	↔	Fe	8
	Pt	10	↔	Rh	9
III	Ni, Pd	10	↔	Cu	10 + 1
	Ni	10	↔	Zn	10 + 2
	Ni	10	↔	Al	3
	:	10	↔	:	:
	Al	3	↔	Cu	10 + 1

I. Der Magnetismus folgt (in 1. Näherung) die Mischungsregel.

II. Das Grundmetall bleibt magnetisch unverändert.

III. Der Magnetismus des Grundmetalls wird durch den Zusatz verändert.

die beiden Möglichkeiten vor: daß Elektronen des Grundmetalls vom Zusatzmetall gebunden werden, und daß das Zusatzmetall Elektronen an das Grundmetall abgibt. Im zweiten Fall können die abgegebenen Elektronen entweder in das Kollektiv der Leitungselektronen aufgenommen werden (bei Cu, Ag, Au) oder sie können von unaufgefüllten Schalen der Grundmetallatome gebunden werden (bei Ni, Pd). Auf Ausnahmefälle dürfte es sich beschränken, wenn kein solcher Elektronenübergang erfolgt; das sind vor allem die Mischkristalle, in denen die Atome beider Metalle die gleiche Elektronenanordnung haben, wie etwa die Legierungen von Cu, Ag und Au untereinander. Das gleiche ist offenbar in der lückenlosen Mischungsreihe Ni-Pd der Fall.

Für die Reihe Al-Cu ist in Tab. 4 ein Elektronenübergang vom gelösten Cu zum Al-Grundmetall angegeben, da der entgegengesetzte Übergang kaum denkbar ist. Daß hierdurch der Paramagnetismus des Al so stark herabgesetzt wird, war wohl theoretisch nicht unbedingt vorauszusehen. [A. 37.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über die spektrographische Bestimmung kleiner Gehalte von Ag, As, Bi, Cu und Sb in Blei (Schnellverfahren)*)

Von Dr.-Ing. GÜNTHER BALZ, Stuttgart, Robert Bosch G.m.b.H., Abt. Stoffentwicklung

Eingeg. 18. Mai 1938

Im Blei kann je nach Herkunft, Verhüttung und Raffination eine Reihe von Elementen enthalten sein, u. zw. in technischem Weichblei von etwa 0,5% bis unter 0,001% Ag, As, (Au), Bi, Ca, Cd, Cu, Co, Fe, (In), Mg, Ni, (Pt), Sb, Sn, Te, Tl, Zn. Einige von ihnen, nämlich Ag, As, Bi, Cd, Cu, Fe, Ni, Sb, (Sn, Zn) sind in den meisten technischen Bleisorten in geringen Mengen vorhanden. Einzelne dieser Elemente können die Eigenschaften des Metalls schon bei geringen Konzentrationen merklich beeinflussen.

Nach M. Bluth u. H. Hanemann¹⁾ steigert ein Gehalt von 0,05% As und 0,005% Cu die Härte von Blei mit 1% Sb erheblich. Von R. S. Russell²⁾ wurde festgestellt, daß schon einige 1‰ Ag

*) Vorgetragen auf dem 10. Int. Kongreß für Chemie in Rom am 16. Mai 1938.

¹⁾ M. Bluth u. H. Hanemann, Z. Metallkunde **29**, 48 [1937].

²⁾ R. S. Russell, Proc. Australasian Inst. Mining and Metallurgy **95**, 125 [1934]; **101**, 33 [1936].

die Rekrystallisations- und Dehnungsgeschwindigkeit von reinstem Blei stark herabsetzen. Schon lange ist bekannt, daß gewisse Verunreinigungen in der aktiven Masse die Eigenschaften eines Bleisammlers nachteilig beeinflussen. Die „Spannungslage“ und die „Selbstentladung“ einer Bleibatterie hängen u. a. sehr stark von der Reinheit der aktiven Massen ab. Gelangt z. B. Sb, As, Cu oder gar Pt in die aktive Masse der negativen Platte, so sinkt die Überspannung des Wasserstoffs am Blei so stark ab, daß sich unter H₂-Entwicklung Bleisulfat bildet. Die „Selbstentladung“ steigt damit stark an, gleichzeitig sinkt die „Spannungslage“ erheblich, die Batterie kann dadurch in kurzer Zeit unbrauchbar werden. Auf die schädliche Wirkung des Sb in der negativen Platte sind auch die Bestrebungen³⁾ zurückzuführen, die Blei-Antimon-Legierung (etwa 7—13% Sb), die aus mechanischen Gründen für die Plattengitter von Fahrzeugbatterien benutzt wird, durch Sb-freie Bleilegierungen, insbes. Blei-Calcium (mit etwa 0,1% Ca) zu ersetzen. Für Akkumulatorenfabriken ist jedenfalls die Prüfung des für Gitter und Massen verwendeten Materials auf Reinheit unerlässlich.

³⁾ U. B. Thomas, Bell Lab. Records **16**, 12 [1937]; H. E. Haring u. U. B. Thomas, Trans. elektrochem. Soc. **68**, 293 [1935]; E. Hochne, Z. Metallkunde **30**, 52 [1938].