

Magnetismus und Chemie

Hauptthema der Danziger Tagung der Deutschen Bunsen-Gesellschaft

Bericht von Prof. Dr. W. KLEMM, Anorganisch-chemisches Institut der Techn. Hochschule Danzig-Langfuhr

Eingeg. 3. Juli 1939

Der Aufforderung, in dieser Zeitschrift über die Vorträge zu dem Thema Magnetismus und Chemie, das anlässlich der Hauptversammlung der Bunsen-Gesellschaft in Danzig, 18.—21. Mai, behandelt wurde, zu berichten, komme ich um so lieber nach, als gerade diese Zeitschrift sich für dieses Arbeitsgebiet in vorbildlicher Weise durch die Veröffentlichung zusammenfassender Berichte eingesetzt hat¹⁾. Es ist eine solche Berichterstattung für ein so junges Arbeitsgebiet, wie es die Magnetochemie darstellt, aus zwei Gründen besonders wertvoll. Einmal bildet sie für den konservativen Forscher, der sich nur schwer entschließen kann, neue physikalische Methoden zur Lösung der ihn interessierenden Probleme heranzuziehen, einen Anreiz, sich auch mit dieser Arbeitsrichtung zu befassen. Sie ist aber auch geeignet, der Gefahr zu begegnen, daß die Methoden eines solchen neuen Arbeitsgebietes auf Probleme angewendet werden, bei denen sie wenig oder gar nichts leisten können. Wenn daher in kritischen Berichten nicht nur die neuen Möglichkeiten besprochen, sondern auch ihre Grenzen gezeigt werden, so werden damit überflüssige Arbeiten vermieden.

Damit ist gleichzeitig die Aufgabe genannt, die für die Behandlung des Themas auf der diesjährigen Tagung der Bunsen-Gesellschaft gestellt war: werbend für das Gebiet der Magnetochemie zu wirken und gleichzeitig die Grenzen der Anwendbarkeit zu zeigen. Es war und konnte nicht die Aufgabe sein, der verhältnismäßig kleinen Zahl von Spezialisten, die dieses Gebiet bearbeiten, neue und überraschende Ergebnisse zu bringen oder auch nur Einzelfragen zu diskutieren. Das sind Dinge, die in erster Linie Diskussionstagungen vorbehalten werden müssen. Eine solche hat, wie hier bemerkt sei, anschließend an die Bunsen-Gesellschaft in Straßburg stattgefunden. Vielmehr sollten die Hauptvorträge der Bunsentagung den dem Gebiet fernstehenden Forschern und vor allen Dingen auch den in der Industrie tätigen Chemikern einen Gesamtüberblick über die hier vorhandenen Möglichkeiten geben.

Zusammenfassende Vorträge zum Hauptthema.

Der geringen Vertrautheit sehr vieler Chemiker mit den Fragen des Magnetismus überhaupt entsprach es, daß in dem *Einführungsvortrag* des Unterzeichneten zunächst die wichtigsten Ergebnisse der Forschung des Atombaus, soweit sie magnetische Fragen betreffen, dargelegt wurden. Denn wenn sich gerade in den letzten Jahrzehnten ein immer zunehmendes Interesse der Chemiker für magnetische Fragen zeigt, während sie sich bis zur Jahrhundertwende praktisch überhaupt nicht um den Magnetismus gekümmert haben, so liegt das nicht zuletzt daran, daß erst die Entwicklung der Theorie des Atombaus die Grundlage geschaffen hat, um nicht nur die Erscheinungsformen des Magnetismus in ihren Grundzügen restlos zu verstehen, sondern darüber hinaus die erhaltenen Zahlenwerte nicht nur qualitativ, sondern in der Mehrzahl der Fälle sogar mit großer Genauigkeit quantitativ zu verstehen. Man kann jetzt nicht nur die

Momente der einzelnen Atome und Ionen theoretisch berechnen, man weiß darüber hinaus auch darüber Bescheid, wie diese Momente durch elektrostatische Gitterfelder, Atombindungen u. a. verändert werden. Man braucht sich daher heute vielfach nicht mehr darauf zu beschränken, ein möglichst umfassendes Tatsachenmaterial zu sammeln und daraus allgemeine Gesetzmäßigkeiten abzuleiten, man kann vielmehr in sehr vielen Fällen schon die gefundenen Ergebnisse mit verhältnismäßig einfachen Vorstellungen auswerten. Selbstverständlich ist dies noch nicht in allen Fällen möglich, da vielfach zur Erklärung eines Befundes noch mehrere Möglichkeiten offenstehen. Hier muß man dann die systematische Arbeit einsetzen, die wiederum die Theorie befruchten wird.

Der zweite Teil dieses Einführungsvortrages gab dann einen Überblick über die Möglichkeiten zur Anwendung magnetischer Messungen auf chemische Probleme. Die Herausarbeitung der besonders wichtigen Gebiete war dann den Einzelvorträgen vorbehalten. Es genügt hier, diese Möglichkeiten mit einigen Stichworten anzudeuten: Ein großes Gebiet ist die Aufklärung von Zustandsdiagrammen (Phasengrenzen, Umwandlungspunkte, Löslichkeit im festen Zustand, Oberflächenverbindungen). Über die in diesem Zusammenhang besonders wichtige Frage der Vergütungsscheinungen vergleiche den Vortrag Auer. Ebenso braucht hier über die Anwendung in der organischen Chemie nicht gesprochen zu werden, da über diese der Vortrag Müller referierte. Sehr wichtig sind Messungen der Anisotropie des Diamagnetismus für die Aufklärung von Kristallstrukturen, für das Verständnis kristalliner Flüssigkeiten usw. Konstitutionsfragen der anorganischen Chemie lassen sich, wie an einigen Beispielen gezeigt wurde, vielfach sehr bequem auf magnetischem Wege lösen. Insbesondere auf dem Gebiet der Komplexverbindungen sind heute magnetische Messungen nicht mehr wegzudenken. Die Erforschung der magnetischen Verhältnisse führt hier vielfach nicht nur zu einer Aufklärung des Bindungszustandes, sondern darüber hinaus zu wichtigen stereochemischen Aussagen. Das bei weitem wichtigste Gebiet der Magnetochemie ist jedoch die Untersuchung von metallischen Systemen, sei es, daß es sich um reine Metalle handelt oder um Legierungen oder schließlich um mehr salzartige Stoffe von halbmetallischen Eigenschaften.

Der Vortrag behandelte in seinem dritten Teil etwas ausführlicher diese halbmetallischen Verbindungen, also Sulfide, Selenide, Phosphide usw. von Elementen wie Chrom, Eisen usw. Es zeigt sich, daß hier offenbar die Annahme von Atombindungen zwischen den Metall-Ionen eine fruchtbare Hypothese darstellt, die schon heute das Verständnis sehr vieler, zum Teil überraschender Ergebnisse gestattet. Andererseits sind aber die hier vorhandenen Möglichkeiten so mannigfaltig, daß die Untersuchung fast eines jeden neuen Systems zu unerwarteten Ergebnissen führt, die im einzelnen einer systematischen Behandlung noch gar nicht zugänglich sind.

Zum Schluß wurde mit Nachdruck betont, daß hier wie auch auf sehr vielen anderen Gebieten auf die Dauer fruchtbare und allgemein gültige Ergebnisse nur zu er-

¹⁾ Metalle: E. Vogt, diese Ztschr. 48, 734 [1935]; 51, 361 [1938]. Organ. Chemie: E. Müller, diese Ztschr. 51, 657 [1938]. Allgemeines u. Anorg. Chemie: W. Klemm, diese Ztschr. 44, 250 [1931], 48, 617 [1935].

warten sind, wenn man in seinen Methoden nicht einseitig bleibt. Man muß vielmehr zur Klärung eines einzelnen Problems wie zur Erkenntnis allgemeiner Zusammenhänge möglichst verschiedene Methoden heranziehen.

Die Übersicht über *Magnetismus und organische Chemie* gab E. Müller, Jena, der sich dabei auf die Erfahrung einer großen Anzahl eigener Arbeiten stützen konnte. Behandelt wurde die Auswertung des Diamagnetismus für Konstitutionsfragen und dabei insbesondere des Inkrements für die doppelte Bindung. Es wurde die Meinung vertreten, daß das paramagnetische Inkrement der doppelten Bindungen nicht durch das Vorhandensein geringer Mengen eines sogenannten Diylzustandes bedingt wird, sondern im Rahmen der Mesomerievorstellungen²⁾ zu erklären ist. Auf Grund dieses paramagnetischen Inkrements kann der Umsetzungsgrad bei Polymerisationsreaktionen bestimmt werden; dabei scheint im Magnetfelde eine bevorzugte Einstellung der Ketten in einer bestimmten Feldrichtung stattzufinden. Auch die Ringspannung steht in charakteristischem Zusammenhang zum diamagnetischen Verhalten. Auf dem Gebiet des Paramagnetismus erweist sich der Magnetismus als besonders wertvoll zur Untersuchung von Radikalen. Diese besitzen ein Moment, das praktisch nur vom Spin herrührt und somit quantitativ angegeben werden kann. Der Magnetismus ist heute das sicherste Kriterium für das Vorliegen eines Radikalzustandes. Man kann auf Grund magnetischer Messungen Dissoziationskonstanten und -wärmen bestimmen. Ein besonders wichtiges Gebiet ist die Untersuchung von sogenannten Biradikalen. Solche sind verhältnismäßig selten. Sehr viele bisher als Biradikale angesehenen Stoffe sind diamagnetisch, also keine Biradikale. Das Problem wurde ebenfalls im Sinne der Mesomerievorstellung diskutiert. Schließlich wurden noch die Additionsprodukte von Alkalimetallen an nicht enolisierbare Ketone, die sogenannten Metallketyle behandelt. Diese Verbindungen, die man früher allgemein als freie Radikale ansah, können sich magnetisch ganz verschieden verhalten. Sie sind nur in wenigen Fällen paramagnetisch, d. h. wirkliche Radikale. Meist vereinigen sich die Radikale mehr oder weniger vollständig zu Pinakonaten. Auch hier läßt sich das bunte Bild auf Grund des magnetischen Verhaltens ordnen und durch die Mesomerievorstellung qualitativ deuten. Schließlich wurde noch kurz auf die zum Teil paramagnetischen Hydrierungsprodukte des Vitamins B₂ sowie die Bestimmung von Hämoglobin-Konzentrationen auf magnetischem Wege eingegangen.

Die nächsten beiden Vorträge beschäftigten sich mit der besonders wichtigen *Anwendung magnetischer Methoden auf Probleme der Metallkunde*. Zunächst behandelte E. Vogt, Marburg, das Thema *Magnetismus und Metallforschung*. Magnetische Messungen an Metallen und Legierungen dienen sehr verschiedenen Forschungszwecken:

1. Metallkundliche Fragestellungen. Zur Ermittlung von Phasengleichgewichten und zur Aufstellung von Zustandschaubildern sind in letzter Zeit neben den sonst gebräuchlichen Verfahren auch öfters magnetische Messungen mit Erfolg herangezogen worden. So hat schon vor längerer Zeit Tammann (mit W. Oelsen) die Löslichkeitskurve der ferromagnetischen Elemente in Cu, Ag, und Au auf magnetischem Wege ermittelt. An weiteren Beispielen werden genannt: Die Aufnahme von Temperatur-Suszeptibilitätskurven in der Reihe Ni-Mo (Grube u. Winkler), die zur Auffindung einer neuen Phase führte, und in den Reihen der Alkaliamalgame die Ermittlung von Suszeptibilitätsisothermen (Klemm u. Hauschulz), auf denen sich zahlreiche Phasen sehr auffällig bemerkbar

²⁾ Vgl. hierzu Eistert, „Mesomeriebegriff in d. organ. Chem.“, diese Ztschr. 52, 353 [1939].

machen. Besondere Erfolge sind der magnetischen Methode bei kinetischen Untersuchungen von Ausscheidungsvorgängen zu verdanken, worüber H. Auer gesondert berichtet.

2. Für die Aufklärung des inneren Aufbaues und der Bindungsverhältnisse in metallischen Phasen kann das magnetische Verhalten auf Grund der atomphysikalischen Deutung der verschiedenen Arten von Magnetismus dienen. Es wird gezeigt, wie weit auf diesem experimentellen Wege Kenntnis über die Valenzelektronenzahl in metallischen Gittern zu gewinnen ist, eine Größe, die ja auch auf Grund der Hume-Rotherschen Regel für die Bildung bestimmter Legierungsgitter von entscheidender Bedeutung ist. Sehr klare Aussagen gibt der Magnetismus über die Metalle der I. Gruppe des Periodischen Systems und die Elemente der Seltenen Erden. Für die Übergangselemente wird durch die starken Wechselwirkungen zwischen den magnetischen Atommomenten (Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus) die Deutungsmöglichkeit auf einzelne Fälle eingeschränkt. Recht bestimmte Auskunft erhält man jedoch über die Ionisationsstufe, die von Übergangselementen in verdünnten Mischkristallen angenommen wird; meist unterscheiden sie sich von der Valenzelektronenzahl des reinen Elements. Dann erfolgt also bei der Mischkristallbildung ein Elektronenübergang zwischen Grundmetall und Zusatzatom. Diese Befunde scheinen in engem Zusammenhang mit der sehr wechselnden Löslichkeit der Übergangselemente in Cu, Ag und Au zu stehen. Auch beim Lösen diamagnetischer ein- und mehrwertiger Elemente in einem ferromagnetischen Grundmetall sind solche Elektronenübergänge festzustellen; so kompensiert z. B. im Nickel jedes Valenzelektron des Zusatzmetalls einen der den Ferromagnetismus bewirkenden Elektronenpins und setzt so den Magnetismus gesetzmäßig herab. — Zum Schluß werden Ergebnisse magnetischer und optischer Messungen an einem System mitgeteilt, das einen stetigen Übergang vom Metallzustand zum Elektrolyten ermöglicht, nämlich an Lösungen von Natrium in flüssigem Ammoniak, die gleichsam „verdünnte Metalle“ darstellen. Ihr magnetisches Verhalten zeigt, daß bei allen Konzentrationen die gelösten Na-Atome ionisiert sind; der Magnetismus entspricht dem entarteten freien Elektronengas der Metalle. Erst bei sehr großer Verdünnung tritt der bei Aufhebung der Entartung zu erwartende kräftige Paramagnetismus verdünnter freier Elektronen auf. Das elektrische und das optische Verhalten deuten allerdings auf eine Bindung der Elektronen an das NH₃ hin.

Ein sehr wichtiges und aussichtsreiches Arbeitsgebiet ist durch *magnetische Untersuchungen über die Kinetik der Ausscheidungsvorgänge* im Münchener Institut von W. Gerlach eröffnet worden, über die H. Auer berichtete. Diese Untersuchungen brachten für das technisch so überaus wichtige Gebiet der Vergütung ganz neue Einblicke und sind somit nicht nur von wissenschaftlicher, sondern im höchsten Grad auch von technischer Bedeutung. Bisher wußte man über die atomaren Zustände, die beim Übergang eines übersättigten Mischkristalls in das stabile heterogene System auftreten, noch verhältnismäßig wenig. Hierfür sind magnetische Messungen von besonderer Bedeutung, da sie bei großen Meßgenauigkeiten und Unempfindlichkeit gegenüber Spannungsstörungen einfache und eindeutige Aussagen gestatten.

Betrachtet werden Systeme, bei denen keines der Bestandteile ferromagnetisch ist, z. B. das System Al/Cu. Hier ändert sich bei tieferen Temperaturen die Suszeptibilität infolge der Ausscheidungsvorgänge linear mit dem Logarithmus der Zeit. Bei höheren Temperaturen ist die Geschwindigkeit jedoch geringer, als man es nach Arrhenius für eine einfache Reaktion erwarten sollte, so daß auf einen nicht einheitlichen Vorgang zu schließen ist. Für

die Erkenntnis der im einzelnen verlaufenden Zustände erwies sich das in München durchgeführte Rückbildungsvorfahren als sehr erfolgreich. Durch bestimmte systematische Wärmebehandlung der Proben bei höheren Temperaturen kann man einen Teil der bei tiefen Temperaturen erfolgten Zustandsänderung wieder rückgängig machen. Aus der Größe und der Geschwindigkeit dieser Rückbildung kann man die thermische Stabilität der bei der Kalt- und Warmaushärtung verlaufenden Zustände erschließen.

Die Ergebnisse können etwa folgendermaßen zusammengefaßt werden:

1. Es existieren beim Übergang des Mischkristalls in das stabile heterogene System diskrete Zustände verschiedener Stabilität. Ihr mengenmäßiger Anteil hängt von der Temperatur der Zustandsänderung ab; er ändert sich aber auch bei konstanter Temperatur nach längeren Zeiten.

2. Verschiedene Arten der Vorbehandlung (Abschrecken oder Abkühlen) äußern sich darin, daß das Mengenverhältnis der einzelnen Zustände zueinander geändert wird; diese treten dann zum Teil gar nicht, zum Teil verstärkt auf. In ähnlicher Weise wirken sich Anheizgeschwindigkeit und Lagerungsdauer aus.

3. Obwohl man über die atomaren Vorgänge bei der Bildung der Zwischenzustände noch nichts Endgültiges sagen kann, so kann man doch aus der Temperaturabhängigkeit der Bildungs- und der Rückbildungsgeschwindigkeiten in Analogie zur Berechnung der Aktivierungsgröße Hinweise auf die Übergangsbereitschaft der einzelnen Zustände erhalten, die durch den Nachweis der Wärmetönung bei der Bildung der Zwischenzustände ergänzt werden könnten.

Befassen sich die bisher genannten Vorträge in erster Linie mit der Anwendung magnetischer Messungen auf chemische Probleme, so schien es auf der anderen Seite unentbehrlich, daß im Rahmen dieser Tagung auch über die Entwicklung der physikalischen Grundfragen des Magnetismus berichtet wurde, da ja letzten Endes die Sicherheit, mit der eine magnetische Messung für chemische Zwecke ausgewertet werden kann, davon abhängt, wie weit man alle Faktoren, die das magnetische Verhalten bedingen, theoretisch übersehen kann. Freilich mag es für diesen Bericht, der sich ja vorzugsweise an Chemiker wendet, gentigen, die in den beiden dieser Aufgabe gewidmeten Vorträgen behandelten Probleme mit wenigen Stichworten zu erwähnen.

C. J. Gorter, Groningen, behandelte *Probleme des Dia- und Paramagnetismus*. Es wurde dabei auf dem Gebiete des Diamagnetismus der anomale große Diamagnetismus besprochen, wie er besonders ausgeprägt beim Wismut auftritt. Die hier vorgefundenen, zum Teil sehr eigenartigen Erscheinungen scheinen sich auf Grund der neueren Elektronentheorie der Metalle deuten zu lassen. Die hier vorliegenden Erscheinungen sind deshalb von großer Bedeutung, weil sie in engem Zusammenhang mit der Supraleitfähigkeit stehen. Auf dem Gebiet des Paramagnetismus ist der Einfluß benachbarter Atome Ionen und Moleküle auf paramagnetische Ionen in den letzten Jahren mit großem Erfolg bearbeitet worden. Es ist hier einmal das konstante inhomogene elektrische Feld der Nachbarn zu berücksichtigen. Dies führt für die Seltenen Erden zu Abweichungen vom Curieschen Gesetz und zu magnetischer Anisotropie. Für die Eisengruppe findet man in erster Näherung eine Suszeptibilität, die nur von den Spinnmomenten der Ionen herrührt. In zweiter Näherung findet man Abweichungen von der Spin-Magnetonenzahl, magnetische Anisotropie und Abweichungen vom Curieschen Gesetz bei sehr tiefen Temperaturen. Zweitens hat man die zeitliche Variation des inhomogenen elektrischen Feldes durch die Wärmebewegung des Kristallgitters zu berücksichtigen. Dies führt zu spontanen Übergängen zwischen verschiedenen benach-

barten Energieniveaus der magnetischen Ionen unter Emission und Absorption von Gitterschwingungsenergie. Drittens hat man die Wechselwirkung zwischen den magnetischen Ionen zu berücksichtigen. Diese führt ebenfalls zu spontanen Übergängen, wobei aber die Gesamtenergie aller magnetischen Ionen konstant bleibt.

In eigenen Arbeiten hat der Vortragende mit Hilfe von hochfrequenten Magnetfeldern den zweiten und dritten Einfluß studiert. Dabei läßt sich durch Anwendung eines starken konstanten Magnetfeldes der dritte Einfluß unterdrücken.

Den Schluß der allgemeinen Vorträge bildeten die Ausführungen von W. Döring, Göttingen, über *Probleme des Ferromagnetismus*. Hier war zunächst die grundsätzliche Frage, wie das Auftreten von Ferromagnetismus überhaupt zu erklären ist, zu beantworten. Nach P. Weiss stellen sich in ferromagnetischen Stoffen die Elementarmagnete in größeren Bezirken parallel, und es entsteht eine sogenannte „spontane Magnetisierung“. Mit steigenden Temperaturen wird diese dann aufgelockert, sie verschwindet oberhalb der Curie-Temperatur vollständig. Die Kraft, die die Parallelstellung der Elementarmagnete hervorruft, ist nach Heisenberg eine Austauschkraft, d. h. eine elektrostatische Wechselwirkung von der gleichen Art, wie sie in der Bindung des H₂-Moleküls vorliegt. Ist es somit grundsätzlich möglich, ein Verständnis für das Auftreten des Ferromagnetismus an sich zu gewinnen, so ist doch die Berechnung dieser Austauschkraft im einzelnen noch nicht genügend sicher durchführbar. Auch läßt sich noch nicht angeben, in welchen Fällen die Parallelstellung der Spin-Momente günstiger ist als die Antiparallelstellung (Antiferromagnetismus).

Sehr große Fortschritte sind in den letzten Jahren bezüglich des eigentlichen Magnetisierungsvorganges gemacht worden. Beim Anlegen eines Feldes werden nur die bereits vorhandenen spontanen Magnetisierungen ohne Änderung ihres Betrages in die Feldrichtung ausgerichtet. Dazu ist eine gewisse äußere Feldstärke notwendig, weil die spontane Magnetisierung Vorzugsrichtungen besitzt. Beim unverspannten Material handelt es sich dabei um bestimmte Kristallrichtungen. Bei einem verspannten Kristall hängen sie außerdem von der mechanischen Verspannung und von der Magnetostriktion (Spannungsenergie) ab. Eine Änderung der Magnetisierungsrichtung kann sowohl durch Drehung der Magnetisierungsvektoren innerhalb des Bezirks erfolgen als auch durch Wandverschiebung, d. h. durch das Wachsen eines Kristalls mit günstiger Lage der Magnetisierungsvektoren auf Kosten eines benachbarten mit weniger günstiger Lage. So finden z. B. bei Nickel unter starken Zug nur Drehungen gegen die Spannungsenergie statt, bei Permalloy unter Zug dagegen nur irreversible Wandverschiebungen. Bei Einkristallen ohne äußere Spannung finden am Anfang nur reversible und irreversible Wandverschiebungen statt, nachher nur noch Drehungen im Kristall. Bei der Anfangspermeabilität treten an Stelle der äußeren Spannung die unregelmäßigen inneren Spannungen.

Am Schluß wurde kurz auf die praktische Anwendung ferromagnetischen Materials in der Elektrotechnik eingegangen, wobei darauf hingewiesen wurde, welch außerordentlich große wirtschaftliche Gewinne durch die Verbesserung der ferromagnetischen Werkstoffe erzielbar sind und bereits erzielt werden konnten.

Einzelvorträge zum Hauptthema.

Die Einzelvorträge zum Hauptthema brachten Beiträge aus nahezu allen Gebieten der Magnetochemie. Sie zeigten somit, daß in den Hochschulinstituten und Industrielabouratorien über magnetochemische Fragen intensiv gearbeitet wird.

[A. 58.]