

14G
43

32

Paramagnetische
Eigenschaften von Salzen

C. J. GORTER.

Universiteit Leiden



1 688 657 9

A. E. van Arkel

Paramagnetische Eigenschappen
von Salzen

PROEFSCHRIFT TER VERKRIJGING VAN DEN
GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUUR-
KUNDE AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE LEI-
DEN, OP GEZAG VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS
Dr. J. J. BLANKSMA, HOOGLEERAAR IN DE
FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE, VOOR
DE FACULTEIT DER WIS- EN NATUURKUNDE
TE VERDEDIGEN OP DINSDAG 1 MAART 1932,
DES NAMIDDAGS TE 4 UUR

DOOR

CORNELIS JACOBUS GORTER

GEBOREN TE UTRECHT

N.V. DRUKKERIJ V/H. DE ERVEN LOOSJES
HAARLEM MCMXXXII

1870

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

LIBRARY

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

1870

THE UNIVERSITY OF CHICAGO

*Op verzoek van mijn promotor
Prof. Dr. W. J. DE HAAS
blijft de gebruikelijke voorrede
achterwege.*

THE UNIVERSITY OF CHICAGO
LIBRARY
540 EAST 57TH STREET
CHICAGO, ILL. 60637

VORWORT.

Dass diese Dissertation nicht sosehr eine Zusammenfassung eigener experimenteller Arbeit, vielmehr aber einen allgemeinen Überblick über das ganze Gebiet des Paramagnetismus der Salze, enthält, hat mehrere Ursachen.

Erstens bewegen die eigenen experimentellen Untersuchungen sich um mehrere Spezialfragen, welche in nur losem Zusammenhang stehen und deren Behandlung kaum ohne eine ausführliche Einführung in das Gebiet klar werden kann.

Zweitens existiert noch keine moderne, einigermaßen vollständige, Einführung in diesen Gebiet; weil die klaren Zusammenfassungen STONER's das ganze Gebiet der magnetischen Erscheinungen bestreichen, können sie den Paramagnetismus der Salze nur summarisch behandeln.

Drittens behandelt WIERSMA's kürzlich erschienene Dissertation ausführlich die im Leidener Laboratorium gebräuchlichen Messmethoden.

Auf Details der Messmethoden bin ich also nicht tief eingegangen.

Von der quantenmechanischen Behandlung der Probleme werden nur die Resultate mitgeteilt. Für den Gang der Rechnungen möge auf die Originalabhandlungen und auf das zu erwartende Buch von VAN VLECK verwiesen werden.

Die eigenen Arbeiten, die zum Teil in einer Reihe kürzerer Mitteilungen schon veröffentlicht sind, welche man im Litteraturverzeichnis auffinden kann, zum anderen Teil bald zur Publikation gelangen werden, sind im Text genannt worden bei der Behandlung der Spezialfragen auf die sie sich beziehen.

Die experimentellen Arbeiten sind im „Natuurkundig Laboratorium der Rijksuniversiteit te Leiden“ unter Leitung von Herrn Prof. W. J. DE HAAS, und zum Teil auch in Zusammenarbeit mit Herrn J. VAN DEN HANDEL ausgeführt worden.

The first part of the book is devoted to a general introduction to the subject of the history of the United States. The author discusses the various factors that have influenced the development of the country, including geography, climate, and the influence of different ethnic groups. He also touches upon the role of the government and the impact of the American Revolution.

The second part of the book is a detailed account of the early years of the United States, from the time of the first settlers to the end of the Revolutionary War. The author describes the struggles of the colonists against British rule and the eventual declaration of independence. He also discusses the challenges of building a new nation and the role of the Constitution.

The third part of the book covers the period from the end of the Revolutionary War to the beginning of the Civil War. The author discusses the expansion of the United States into the West and the role of the federal government in managing the new territories. He also touches upon the issue of slavery and the growing tensions between the North and the South.

The fourth part of the book is a detailed account of the Civil War, from its beginning to its end. The author discusses the military and political aspects of the war, as well as the impact of the war on the country. He also discusses the role of the federal government in reconstructing the South and the challenges of rebuilding the nation.

The fifth part of the book covers the period from the end of the Civil War to the present. The author discusses the growth of the United States and the role of the federal government in managing the country. He also touches upon the issue of civil rights and the role of the Supreme Court.

INHALTSVERZEICHNIS.

KAPITTEL I. Einführung.

	Seite.
§ 1. Übersicht	1
§ 2. Definition des magnetischen Momentes	2
§ 3. Die Energie eines magnetischen Dipols in einem äusseren Felde	3
§ 4. Die Magnetisierungsenergie.	6
§ 5. Der Magnetisierungsvorgang	8
§ 6. Zusammenfassung der energetischen Verhältnisse	10
§ 7. Definition der Suszeptibilität.	11
§ 8. Die Entmagnetisierung	12
§ 9. Die Erscheinungen des Paramagnetismus der Salze	14

KAPITTEL II. Die Messmethoden.

§ 10. Prinzipielles über Suszeptibilitätsmessungen. .	16
§ 11. Bemerkungen über die gebräuchlichen pondero- motorischen Messmethoden	17
§ 12. Die Induktionsmethoden	20
§ 13. Suszeptibilitätsmessungen an Kristallen . . .	22
§ 14. Prinzipielles über andere Methoden	23

KAPITTEL III. Die prinzipielle Erklärung der Erscheinungen.

§ 15. Das BOHRsche Atommodell	26
§ 16. Die Bedeutung der Quantenzahlen; das Vektor- modell	27
§ 17. Der Fall mehrerer Elektronen.	29
§ 18. Termnomenklatur	31
§ 19. Der ZEEMAN-Effekt	32
§ 20. Das magnetische Moment bei BOLTZMANN- Verteilung über die Energieniveaus	33
§ 21. Der Paramagnetismus nach der Quanten- mechanik	34
§ 22. Die Interpretation der CURIE-Konstante und der Konstante θ	37

	Seite.
§ 23. Der Paramagnetismus bei abnehmender Temperatur	39
§ 24. Der Diamagnetismus	41
KAPITTEL IV. Die Theorie für die Seltenen Erden und die Eisengruppe.	
§ 25. Der Paramagnetismus der Salze und das periodische System	43
§ 26. Die HUNDSchen Regeln und ihre Anwendung auf die Ionen der Seltenen Erden	44
§ 27. Die Magnetonzahlen der Ionen der Seltenen Erden	46
§ 28. Der van VLECKSche temperaturunabhängige Paramagnetismus	49
§ 29. Die Magnetonzahlen in der Fe-Gruppe.	50
§ 30. Die Theorien von LAPORTE-SOMMERFELD und BOSE-STONER	52
§ 31. Die paramagnetische Drehung der Polarisations-ebene.	56
§ 32. Paramagnetische Kristalle	59
KAPITTEL V. Die Diskussion der Beobachtungsdaten für die Seltenen Erden und die Eisengruppe.	
§ 33. Die Seltenen Erden; Übersicht über Messmethoden und Material.	63
§ 34. Die Beobachtungsdaten.	67
§ 35. Die Interpretation der Beobachtungsdaten	75
§ 36. Die Interpretation der Drehungsmessungen.	79
§ 37. Die Fe-Gruppe; Übersicht über die Messungen	81
§ 38. Die Beobachtungsdaten.	84
§ 39. Die Interpretation der Beobachtungsdaten	92
§ 40. Zur Frage der Realität des WEISS-Magnetons	95
KAPITTEL VI. Andere Salze.	
§ 41. Die komplexen Ionen	98
§ 42. Die theoretischen Überlegungen über die komplexen Ionen	100
§ 43. Die Pd-, Pt- und U-Gruppen	103
KAPITTEL VII. Letztes Kapitel.	
§ 44. Schlussbemerkungen	105
§ 45. Litteraturverzeichnis	107

KAPITTEL I.

§ 1. Übersicht.

Der Zweck dieser Arbeit ist eine kritische Zusammenstellung zu geben der Beobachtungsdaten im Zusammenhang mit den theoretischen Vorstellungen über das Gebiet des Paramagnetismus der Salze.

In Kapittel I, eine Einführung, werden einige Definitionen und Betrachtungen gegeben auf die später oft zurückgegriffen wird. Es enthält die Definitionen des magnetischen Momentes und der Suszeptibilität, somit einige energetische Betrachtungen allgemeinen Charakters über das Benehmen eines Dipols in einem magnetischen Felde und eine vorläufige Skizzierung der paramagnetischen Erscheinungen. Absichtlich ist von einer historischen Einführung abgesehen, weil eine solche schon vielfach und ausgezeichnet gegeben worden ist, und andererseits eine Verknüpfung von historischer und logischer Einführung die Gefahr in sich trägt, dass die letztere an Schärfe einbüsst.

In Kapittel II werden einige Bemerkungen gemacht über die gebräuchlichen und möglichen Messmethoden.

Die Kapittel III und IV enthalten die prinzipielle Erklärung der Erscheinungen bzw. derer genaueren Deutung für die wichtigsten Gruppen paramagnetischer Salzen: die Gruppe der Seltenen Erden und die Eisen-Gruppe.

Einen kurzen Überblick über den jetzigen Stand der theoretischen Vorstellungen, kann man in den Kapiteln III und IV und den Paragraphen 35, 36, 39, 40 und 42 finden. Ist man bekannt mit den üblichen Bezeichnungen der Atomtheorie, so möge man die ersten fünf Paragraphen des Kapitells III, die als Einführung hierzu gemeint sind, überschlagen.

In den Kapiteln V, VI und VII endlich werden die Beobach-

tungsdaten zusammengestellt und Spezialprobleme näher diskutiert. Die Theorie der komplexen Verbindungen wird hierbei auch kurz angedeutet.

§ 2. Definition des magnetischen Momentes.

Betrachtet man einen kleinen Stromkreis, (z. B. von kreisförmiger oder elliptischer Gestalt), der in einer Ebene $z=c$ gelegen ist, so schreibt man ihm ein magnetisches Moment μ_z der Grösse:

$$\mu_z = \frac{1}{2} \iiint (i_x y - i_y x) dx dy dz \dots (1).$$

zu, wo i_x und i_y die Stromdichten in der X- und Y-Richtung bedeuten und die Integration über das Gebiet, des Stromes zu erstrecken ist. Das vom Stromkreis herrührende magnetische Feld hat dann in grossem Abstand den Wert:

$$\left. \begin{aligned} H_x &= \frac{\mu_z x z}{r^5} \\ H_y &= \frac{\mu_z y z}{r^5} \\ H_z &= \frac{\mu_z (3z^2 - r^2)}{r^5} \end{aligned} \right\} \dots (2)$$

wo $r^2 = \sqrt{x^2 + y^2 + z^2}$ ist.

Wie man sieht, sind die Gleichungen für das magnetische Feld dieselben, welche für das elektrische Feld eines elektrischen Dipols gelten. In diesem Falle bedeutet $\mu = el$ wo l den Abstand der beiden entgegengesetzten Ladungen und e den Absolutwert der Ladungen bedeutet. Der Unterschied in den Feldern der beiden Arten von Dipolen tritt nur hervor, wenn der Abstand zum Dipol nicht mehr gross zu dessen „eigenen Grösse“ ist. Im magnetischen Falle sind die Kraftlinien geschlossen, und gehen alle innen durch den Stromring hindurch, während im elektrischen Falle die Kraftlinien in dem einen der Ladungspunkten „entstehen“ um in dem anderen zu „verschwinden“. Es gilt nl.:

$$\text{div. } E = 4\pi \rho \dots (3)$$

wo ρ die Ladungsdichte und E die Feldstärke sind. Im magnetischen

$$\text{Falle ist aber: } \text{div. } H = 0 \dots (4)$$

¹⁾ Vektoren schreiben wir kursiv.

²⁾ $\text{div. } E = \frac{\partial E_x}{\partial x} + \frac{\partial E_y}{\partial y} + \frac{\partial E_z}{\partial z}$.

Wegen des grossen Absolutwerts der Feldstärken in der unmittelbaren Nähe des Dipols ist dieser Unterschied wichtiger als man zunächst denken würde (siehe § 3). Ein weiterer Unterschied besteht darin dass dem magnetischen Moment infolge seines Charakters als Kreisstrom, im Gegensatz zum elektrischen, auch ein mechanisches- oder Impuls-Moment zukommt ¹⁾. Das magnetische Moment hat also Kreiseigenschaften.

§ 3. Die Energie eines magnetischen Dipols in einem äusseren Felde.

Die Frage nach der Energie eines magnetischen Dipols in einem äusseren Magnetfelde ist komplizierter als im korrespondierenden elektrischen Falle. Im Falle eines starren elektrischen Dipols braucht man nur der Änderung der Energie des elektrostatischen Feldes

$$W = \frac{1}{8\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \int \int |E|^2 dx dy dz, \quad \dots \dots (6)$$

durch gleichzeitige Anwesenheit des Dipols und des äusseren Feldes Rechnung zu tragen, und man findet dann:

$$\Delta W = -(\mu \cdot E), \quad \dots \dots (7)$$

wo E das äussere elektrische Feld an der Stelle des Dipols ist ²⁾.

Im magnetischen Falle aber, ist jede Änderung der Verhältnisse zwischen dem felderzeugenden Magnet und dem Dipol begleitet von einer eingreifenden Änderung des Magnetstromes und des Dipols selbst. Im Magnetstromkreis wird ein Induktionsstoss hervorgerufen, infolge dessen die magnetische Energie des Magnetes sich ändert, wenn diese Änderung nicht durch äussere Beiregulierung des Stromes kompensiert wird. Im Dipol hat man erstens eine analoge Änderung der kinetischen Energie der Elektronen (oder der magnetischen Energie, wenn man will) und ausserdem vielleicht noch Erwärmung, Änderungen der potentiellen Energien und der Wechselwirkungen der einzelnen Elektronen.

¹⁾ Die Definition des Impulsmomentes in der Z-Richtung ist:

$$\lambda_z = \iiint (v_x y - v_y x) \rho(x, y, z) dx dy dz, \quad \dots \dots (5)$$

wo ρ die Dichte und v die Geschwindigkeit der Materie bedeuten.

²⁾ $(\mu \cdot E) = \mu_x E_x + \mu_y E_y + \mu_z E_z = \mu_E \cdot E$, wie wir auch oft schreiben werden. E gibt den Absolutwert von E an, und μ_E die Komponente von μ in der Richtung von E .

Sind der Magnet und dessen „Moment“ gross gegen den Dipol und dessen Moment, so kann man, wie oben schon angedeutet wurde, die Änderung der Totalenergie bei einer infinitesimalen Änderung der Verhältnisse in drei Termen teilen.

1°. Die Änderung der Energie des magnetischen Feldes, wenn man die im Magnet und im Dipol selbst hervorgerufenen Änderungen vernachlässigt. Diese beträgt, analog mit der Änderung der Totalenergie im elektrischen Falle ¹⁾:

$$dW_1 = d \frac{1}{8\pi} \iiint_{-\infty}^{+\infty} |H_M + H_D|^2 dx dy dz, \dots (8)$$

wo H_M und H_D die Feldstärken sind die herrschen würden, wenn der Magnet oder der Dipol allein bestünde.

Man findet so:

$$dW_1 = + d(H \cdot \mu) \dots \dots \dots (9)$$

wo $H = H_M$ an der Stelle des Dipols ist.

Wie man aus dem Vergleich mit Gl. (7) sieht ist das Vorzeichen dem des elektrischen Falles entgegengesetzt. Der Grund davon ist, dass im magnetischen Falle die Kraftlinien des Dipols, sowohl wie des Magnets geschlossen sind ²⁾.

2°. Die Änderung, welche als Folge des Induktionsstosses in der Energie des Magneten auftritt ³⁾. Diese beträgt:

$$dW_2 = J d \left(\frac{H \cdot \mu}{J} \right), \dots \dots \dots (10)$$

wo J den Strom in der Magnetspule bedeutet.

Man kann natürlich auch sagen, dass um die Energie des Magneten konstant zu halten eine Energie dW_2 abgeführt, oder eine Energie $-dW_2$ zugeführt werden muss.

3°. Die Änderung der Energie des Dipols, welche wir die Änderung der Magnetisierungsenergie nennen, werden wir im nächsten Paragraphen näher analysieren.

Eine einfache Betrachtung liefert uns aber sofort die Änderung dieser Energie, als Folge einer Änderung des äusseren Feldes,

¹⁾ Wir bezeichnen jetzt als „elektrischer Fall“ den des starren Dipols; in allgemeineren Fällen treten natürlich auch Komplikationen auf.

²⁾ Stellt man sich als Zwischenfall den eines magnetischen Dipols in einem im ganzen Raum homogenen Felde vor, so wäre $dW_1 = 0$.

³⁾ Man denke sich die Änderungen so schnell, dass die JOULESCHE Wärmeentwicklung zu vernachlässigen ist.

wobei man die Stärke des Dipols als eine willkürliche Funktion des Feldes betrachtet. Verstärkt man z. B. das Feld durch Vergrößerung von J , so führt man natürlich erstens die Energie zu, welche nötig ist um die Feldenergie des Magneten zu vergrößern und die wir, weil sie durch die Anwesenheit des Dipols nicht beeinflusst wird, weiter ausser Betracht lassen können. Zweitens aber muss man noch die Energie $-dW_2 = (H \cdot d\mu)$ zuführen um den Induktionstoss zu kompensieren. Die Zunahme der Energie W_1 beträgt $dW_1 = d(H \cdot \mu)$ und wegen der Erhaltung der Energie findet man also:

$$dW_3 = -dW_2 - dW_1 = -(\mu \cdot dH) = -\mu_H dH \quad (11)$$

Andererseits kann man die gegenseitige geometrische Lage von Magnet und Dipol ändern. Die dabei zu überwindende Kraft k könnte man nach

$$k = -\text{grad} \cdot W_{\text{Tot}} \dots \dots \dots \quad (12)$$

berechnen wo W_{Tot} die totale Energie des geschlossenen Systems vorstellt. Der induzierte Strom im Magnet muss dann also nicht durch äussere Stromregelung kompensiert werden. Am besten kann man das auch später noch zu gebrauchende Bild von LORENTZ²⁾ verwenden wo das Magnetfeld als von einem isolierten geschlossenen Supraleiter herrührend gedacht wird³⁾. Man hat dann:

$$dW_{\text{Tot}} = dW_1 + dW_2 + dW_3.$$

Findet z. B. eine Verschiebung des Dipols um dx statt, so gilt:

$$dW_1 = d(H \cdot \mu)$$

$$dW_2 = -d(H \cdot \mu)$$

$$dW_3 = -(\mu \cdot dH) = -\left[\mu_x \frac{\partial H_x}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial H_y}{\partial x} + \mu_z \frac{\partial H_z}{\partial x} \right] dx$$

Also ist: $dW_{\text{Tot}} = dW_3$

und

$$k_x = \left(\mu \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \right) \dots \dots \dots \quad (13)$$

¹⁾ H. A. LORENTZ, *Hb. für Radiologie*, 1925.

²⁾
$$\left. \begin{aligned} k_x &= \frac{dW_{\text{Tot}}}{dx} \\ k_y &= \frac{dW_{\text{Tot}}}{dy} \\ k_z &= \frac{dW_{\text{Tot}}}{dz} \end{aligned} \right\}$$

³⁾ Vollkommen analog mit der Bedingung in Note 3 auf der vorigen Seite.

§ 4. Die Magnetisierungsenergie.

Die entwickelte Wärme $-dQ$ liefert einen Beitrag zur Änderung der Magnetisierungsenergie. Diesen Beitrag kann man mit Hilfe einer Betrachtung auf Grund des Zweiten Hauptsatzes der Wärmelehre näher bestimmen. Setzt man n.l.

$$dW_3 - (-dQ) = dW_4$$

so ist:

$$dW_4 = dQ - \mu_H dH = TdS - \mu_H dH, \quad \dots \dots \dots (14)$$

wo T und S , wie gebräuchlich, die absolute Temperatur und die Entropie bedeuten. Fasst man H und T als unabhängige Variablen auf, so ist:

$$dS = \frac{dQ}{T} = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial W_4}{\partial T} \right) dT + \frac{1}{T} \left\{ \left(\frac{\partial W_4}{\partial H} \right) + \mu_H \right\} dH \quad \dots \dots (15)$$

und da der Zweite Hauptsatz besagt dass im thermodynamischen Gleichgewicht dS ein totales Differential ist:

$$\frac{1}{T} \left\{ \frac{\partial W_4}{\partial H} + \mu_H \right\} = \left(\frac{\partial \mu_H}{\partial T} \right) \quad \dots \dots \dots (16)$$

und also:
$$dQ = T \left(\frac{\partial \mu_H}{\partial T} \right) dH + \left(\frac{\partial W_4}{\partial T} \right) dT.$$

Arbeitet man bei konstanter Temperatur, so fällt das zweite Glied fort; und man sieht, dass die freikommende Wärme mit $(\partial \mu_H / \partial T)$ eng zusammenhängt ¹⁾.

Ist das magnetische Moment bei der betrachteten Feldstärke unabhängig von T , so ist die Wärmetönung, bei Änderung der Magnetisierung, null.

Ist aber, wie oft vorkommt μ_H eine Funktion von H/T so verifiziert man leicht:

$$dQ = -H \left(\frac{\partial \mu_H}{\partial H} \right) dH = -H d\mu_H \quad \dots \dots (18)$$

und also:

$$dW_4 = -d(H \cdot \mu) \quad \dots \dots \dots (19)$$

Über die Bedeutung dieses Termes dW_4 kann eine kurze Betrachtung auf dem Basis der Elektronentheorie nähere Auskunft geben. Stellt man sich vor, dass das magnetische Moment von einem System bewegter Elektronen und Kernen herrührt, welches in beliebiger Wechselwirkung mit der Umgebung steht ²⁾, so

¹⁾ Eine ähnliche Betrachtung hat P. DEBYE, *Ann. der Phys.*, 81, 1124, 1926 angestellt. Sieh auch: W. H. KEESOM, *Comm. Leiden, Supp.* 32.

²⁾ Wobei man auch annehmen kann, dass die Elektronen einen „Spin“ besitzen.

kann man, wenn im System nun irgend eine Änderung statt findet, für die Änderung der Summe der potentiellen (elektrostatischen) und kinetischen Energien der Elektronen und Kernen in zweiter Annäherung schreiben:

$$d(W_P + W_K) = dC - d(H \cdot \mu'_H) - \frac{1}{2} (H \cdot \mu''_H) \dots (20)$$

$$\mu_H = \mu'_H + \mu''_H \dots (21)$$

wo μ'_H unabhängig von H und μ''_H eine lineare Funktion der Komponenten von H ist¹⁾.

Man sieht, dass der in (19) genannte Anteil der Magnetisierungsenergie mit der Änderung der Summe der potentiellen und kinetischen Energien (die auch wohl spektroskopische Energie genannt wird²⁾) identisch ist, wenn der erste und der dritte Term in (20) zu vernachlässigen sind. Der erste Term enthält die Änderung der Wechselwirkungsenergien zwischen den Elektronen und Kernen untereinander, und die Änderung der potentiellen Energie gegen die Umgebung; diese letztere kann wohl null gesetzt werden. Der dritte Term enthält die Polarisationsenergien, welche oft zu vernachlässigen sind (z. B. des Diamagnetismus, sieh aber auch § 21).

Wir können also die Folgerung ziehen, dass wenn das Gesetz $\mu_H = F(H/T)$ gilt, die Wechselwirkungsenergien zwischen den Teilen des Systems sich offenbar bei der Magnetisierung nicht ändern.

Das umgekehrte gilt auch³⁾.

Bleibt bei der Magnetisierung die Summe der Wechselwirkungsenergien zwischen den Teilen des magnetisierten Systems nicht konstant, so besteht die Änderung der Magnetisierungsenergie aus drei Teilen:

1. Die Änderung der spektroskopischen Energie: dW_{SP} .
2. Die entwickelte Wärme: dW_E .
3. Die Änderung der Wechselwirkungsenergie⁴⁾: dW_W .

¹⁾ Es gilt:

$$\mu_H = \frac{d(W_P + W_K)}{dH} \dots (21)$$

eine Beziehung, welche man direkt aus den Bewegungsgleichungen eines Elektrons in beliebigen elektrischen und magnetischen Feldern herleiten kann. Sieh R. L. KRANS, *Dissertation Leiden*, 1931.

²⁾ Sie wird von Atomtheoretikern häufig ohne weiteres als HAMILTON-Funktion angesetzt.

³⁾ Natürlich wenn wieder vorausgesetzt wird, dass die Polarisationsglieder in W_{SP} und μ_H vernachlässigt werden können.

⁴⁾ WEISS hat gezeigt, dass man, wenn man die letzte Energie proportional zu μ^2_H stellt, und weiter der im nächsten Paragraphen angegebenen Analyse

§ 5. Der Magnetisierungsvorgang.

Die oben gegebenen Betrachtungen auf Grund des zweiten Hauptsatzes sind nicht imstande gewesen, den Verlauf der Magnetisierung als Funktion der Feldstärke vorherzusagen. In dem Fall z. B. wo die Polarisierung und die Änderung der Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und Kernen vernachlässigt sind, konnte man angeben, dass μ_H eine Funktion von H/T sei, nicht aber die Form dieser Funktion. Um hierüber mehr zu erfahren, muss man näher auf den Magnetisierungsvorgang eingehen.

Wie wir oben gesehen haben besteht das magnetische Moment im Allgemeinen aus zwei Teilen.

Der Polarisierungsteil kommt dadurch zustande, dass jedes Atom unter dem Einfluss des Feldes ein Moment proportional zu H bekommt. Die Magnetisierungskurve wird dann durch die Polarisierbarkeit, bestimmt; ist diese unabhängig von T , so ist die Wärmeumsetzung null.

Der andere Teil aber der, wenn er vorhanden ist, meistens der weitaus grössere Teil ist, kommt dadurch zustande dass, unabhängig vom Absolutwert von H , verschiedene Werte des Momentes in der Feldrichtung möglich sind.

Durch Wechselwirkung der Atome mit einander oder mit dem Strahlungsfeld kann sich dieses Moment ändern; die Änderungen brauchen nicht infinitesimal klein zu sein. Das Moment wird aber einen gewissen zeitlichen Mittelwert haben, der von H und T abhängt. Am besten nehmen wir hierbei das LORENTZsche Bild (sich § 3) des stromtragenden, geschlossenen Supraleiters für den Magnet an; damit man die Änderung in H als Folge des Induktionsstosses vernachlässigen darf, soll seine magnetische Energie gross gegen die magnetische Wechselwirkung ($\mu_H H$ sein¹⁾).

Bei einer solchen Änderung von μ_H um $\Delta \mu_H$ sind die Änderung der Energie des magnetischen Feldes, und die Energieänderung des Magnetes als Folge des Induktionsstosses $H \Delta \mu_H$ bzw. $-\Delta \mu_H H$

des Magnetisierungsvorgangs folgt, in erster Näherung das CURIE-WEISSsche Gesetz:

$$\mu_H = \frac{BH}{T - t} \dots \dots \dots (23)$$

bekommt. P. WEISS, *J. de Phys.*, I, 1, 1930.

¹⁾ Identisch mit der Bedingung in § 3, dass das Dipolmoment des Magnets gross gegen μ sein soll.

Die Änderung der Totalenergie ist also nur der Summe der Änderungen der kinetischen und potentiellen Energien. Sie kann als Wärme oder als Strahlung¹⁾ freikommen. (z. B. im ZEEMAN-Effekt).

Vernachlässigen wir die Änderungen der Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und Kernen, so ist die obengenannte Summe: $-\Delta(H\mu_H)$, oder bei konstantem H:

$$\Delta W_{SP} = -H \Delta \mu_H \dots \dots \dots (24)$$

Es muss also bei jeder spontanen Änderung des Momentes die Energie $H\Delta\mu_H$ als Strahlung oder als Wärme freikommen (im Übereinstimmung mit dem vorigen Paragraphen).

Man kann nun den mittleren Wert des Momentes berechnen, mit Hilfe des BOLTZMANNschen Verteilungsfaktors, in welchen dann einfach die angegebene Summe potentieller und kinetischer Energien auftritt. Dieser Faktor ist also:

$$g e^{-W_{SP}/kT}$$

wo k die BOLTZMANN-Konstante und g das aprioristische Gewicht²⁾ des betrachteten Zustandes bedeuten.

Wir sind zu diesem Resultat auf einfache Weise gekommen, weil wir, dank des LORENZschen Bildes, in einem geschlossenen System arbeiteten, und dann die Änderung der Feldenergie und die Energieänderung als Folge des Induktionsstosses sich gegen einander wegheben.

Setzt man dagegen die Konstanz von H als Nebenbedingung voraus, so muss, bei jeder spontanen Änderung von μ_H , der Magnetstrom beireguliert werden. Die Energieänderung des Magnets als Folge des Induktionsstosses wird dann automatisch kompensiert, das System ist dann aber nicht geschlossen.

Wie die eingehende Analyse von Frl. VAN LEEUWEN³⁾ gezeigt hat, tritt dann im BOLTZMANNschen Verteilungsfaktor nicht die Energie, sondern die Funktion von ROUTH auf. In den von uns betrachteten Fällen ist die Funktion identisch, mit der, auch im ZEEMAN-Effekt auftretenden Summe der kinetischen und potentiellen Energien. Wir werden im Folgenden über eine BOLTZMANN-Verteilung über spektroskopische Energieniveaus und nicht über ROUTH-Niveaus sprechen.

¹⁾ Daher der Namen: spektroskopische Energie.

²⁾ Sieh besonders: G. E. UHLENBECK, *Dissertation Leiden*, 1927.

³⁾ J. VAN LEEUWEN, *Dissertation Leiden*, 1921.

§ 6. Zusammenfassung der energetischen Verhältnisse.

Zusammenfassend können wir sagen, dass bei der Magnetisierung drei verschiedene Arten der Energieänderung auftreten:

1. Die Änderung der magnetischen Feldenergie: $dW_1 = d(H \cdot \mu_H)$.
2. Die Energie der Änderung des Magnets als Folge des Induktionsstosses: $dW_2 = -Hd\mu_H$.
3. Die Änderung der Magnetisierungsenergie: $dW_3 = -\mu_H dH$.
Die Energieänderung dW_3 ist wieder die Summe von drei Teilen:
4. Die Änderung der Summe der kinetischen und potentiellen Energien der Elektronen: dW_{SP} .
5. Die Änderung der Wechselwirkungsenergie: dW_w .
6. Die emittierte Energie, die als Strahlung oder als Wärme abgegeben wird: dW_E .

Im thermodynamischen Gleichgewicht ist bei konstanter Temperatur $dW_E = -T \left(\frac{\partial \mu_H}{\partial T} \right) dH$.

Ist W_w konstant, und vernachlässigt man die Polarisation, so sind $dW_E = +Hd\mu_H$, $dW_{SP} = -d(H \cdot \mu_H)$,

$$\text{also } dW_{SP} = -dW_1 \text{ und } dW_E = -dW_2;$$

und die Energie welche die Magnetspule durch den Induktionsstoss verliert wird völlig in Wärme oder Strahlung umgesetzt.

Bei jedem Sprung der Magnetisierung ist dann:

$dW_{SP} = dW_2 = -Hd\mu_H$ und $dW_E = dW_1 = Hd\mu_H$; man kann also auch sagen, dass beim Sprung dW_1 und dW_2 sich gegen einander wegheben, und die Verminderung der spektroskopischen Energie in Wärme oder Strahlung umgesetzt wird ¹⁾.

Zwischen den Sprüngen wächst nur die Feldenergie um $\mu_H dH$, auf Kosten der spektroskopischen Energie.

Als Verteilungsfunktion tritt W_{SP} auf.

Hat man dagegen mit magnetischer Polarisation zu tun, so ist

$$dW_{SP} = dW_3 = d \frac{1}{2} (H \cdot \mu_H'') \text{ und } dW_w + dW_E = 0.$$

Bei Änderung der gegenseitigen Lage von Magnet und Dipol ist $dW_1 = -dW_2$; die wirkenden Kräfte bei Schiebung oder Drehung des Dipols kann man also aus W_3 berechnen; z.B. $k_x = \left(\mu \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \right)$.

¹⁾ Diese Tatsache wird auch wohl so formuliert: das Magnetfeld leistet beim Übergang in einen andern Zustand keine Arbeit.

z. B. M. BORN, *Atommechanik I*, S. 239.

§ 7. Definition der Suszeptibilität.

Betrachtet man einen magnetisierten Körper als ein Kontinuum (diese Betrachtungsweise, welche nur mit Grössen arbeitet, die sehr gross im Vergleich zu den atomaren sind, nennt man wohl die makroskopische) so definiert man den Magnetisierungsvektor P , als das magnetische Moment pro Volumeinheit, im betrachteten Punkt des Körpers.

Den Vektor der magnetischen Feldstärke H haben wir bisher nur für den leeren Raum, wie er in den MAXWELLSchen Gleichungen auftritt, gebraucht. Es scheint aber vorteilhaft zu sein die Feldstärke auch für einen Punkt in unserem Kontinuum zu definieren. Diese Ausbreitung des Begriffes der Feldstärke bringt man dann dadurch zustande, dass man sich im Körper um den betrachteten Punkt, einen langen dünnen zylindrischen Hohlraum denkt, dessen Längsachse die Richtung der Magnetisierung hat, und die klein ist gegen die Dimensionen des Körpers und gegen den Abstand in welcher P sich merklich ändert ist. Ein solcher Hohlraum wird dann keinen merklichen Einfluss auf den Magnetisierungszustand des Körpers haben und man kann als die Feldstärke im Körper, die wir H_K nennen werden, die Feldstärke H definieren, die an einem Punkte im Hohlraum herrschen würde ¹⁾.

Man definiert als die Suszeptibilität in der Feldrichtung H :

$$\chi = \frac{(P \cdot H_K)}{\varrho |H_K|^2} = \frac{P_{HK}}{\varrho H_K} \dots \dots \dots (26)$$

wo ϱ die Dichte der Substanz ist. Man kann also sagen: Die Suszeptibilität ist die Komponente des magnetischen Momentes in der Richtung von H_K pro Gramm pro Einheit der Feldstärke H_K .

Ist die Magnetisierung eine lineare Funktion ²⁾ der Komponenten von H_K , so kann man eine Drehung der Koordinatrichtungen

¹⁾ Man gebraucht auch noch oft den Begriff der Induktion; welche als $B = H_K + 4\pi P$ definiert wird. Sie ist die Feldstärke, welche in einem sehr flachen Hohlraum, senkrecht zur Magnetisierung herrschen würde. Die MAXWELLSchen Gleichungen lassen sich, mit Einführung von B erweitern zu:

$$\left. \begin{array}{l} \text{div. } B = 0 \\ \text{rot. } H = \frac{1}{c} \frac{dD}{dt} + 4\pi J \\ \text{div. } \frac{dD}{dt} + 4\pi J = 0 \\ \text{rot. } E = -\frac{1}{c} \frac{dB}{dt} \end{array} \right\} \dots \dots (25)$$

wo D die dielektrische Verschiebung und J den elektrischen Strom bedeuten. Wir brauchen den Begriff in unseren Ausführungen aber weiter nicht.

²⁾ und χ also unabhängig von dem Absolutwert von H_K .

vornehmen (Hauptachsentransformation) so dass man bekommt:

$$\left. \begin{aligned} P_x &= H_{xx} \gamma_1 \varrho \\ P_x &= H_{xy} \gamma_2 \varrho \\ P_z &= H_{xz} \gamma_3 \varrho \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (27)$$

γ_1 , γ_2 und γ_3 werden die Hauptsuszeptibilitäten genannt.

χ in einer vorgegebenen Richtung ist aus den Hauptsuszeptibilitäten zu berechnen nach der Formel:

$$\chi = \frac{\gamma_1 H_x^2 + \gamma_2 H_y^2 + \gamma_3 H_z^2}{H_x^2 + H_y^2 + H_z^2} \dots \dots \dots (28)$$

§ 8. Die Entmagnetisierung.

Bei der Definition der Suszeptibilität haben wir von der, nicht direkt zu messenden Vektorgrösse H gebrauch gemacht. Wir können aber, wenn wir mit einem homogenen isotropen¹⁾ Körper einfacher Form in einem homogenen äusseren Felde zu tun haben, H_x berechnen, wenn P bekannt ist und auch die Feldstärke H_0 , die herrschen würde, wenn der Körper nicht vorhanden wäre, sonst aber die Verteilung von Strömen und Magneten genau dieselbe wäre, als bei der Messung von P .

H_0 ist leicht zu bestimmen, wenn die Rückwirkung des Körpers auf den Magnet, zu vernachlässigen ist (wofür man meistens sorgen kann).

Hat man mit einem homogenen isotropen Ellipsoid in einem homogenen Felde zu tun, so hat H , und also auch P , überall im Körper den nämlichen Wert. Man kann dann ansetzen: $\epsilon P = H_0 - H_x$. ϵ wird dann wohl den Entmagnetisierungsfaktor genannt. Für Ellipsoide die sehr lang, oder sehr flach in der Magnetisierungsrichtung sind, ist $\epsilon = 0$ bzw. $\epsilon = 4\pi$; für eine Kugel ist $\epsilon = 4\pi/3$.

BREIT²⁾ hat gezeigt dass auch in anderen Fällen der Entmagnetisierungsfaktor in erster Näherung $\epsilon = 4\pi/3$ ist; z. B. für ein kugelförmig begrenztes Rauggitter kugelförmiger Körper; für einen kugelförmiger Körper mit kugelförmigen Löchern, und für ein System regellos verteilter Gruppen flacher Lamellen. (P ist hierbei nicht die mittlere Magnetisierung im Agregat, sondern die Magnetisierung, welche herrscht in den Gebieten, wo sich homogene Substanz befindet). Im Falle eines kugelförmigen Pulverpreparats, scheint es also angebracht

¹⁾ Ist die Substanz magnetisch nicht isotrop, so muss man verschiedene Körperformen untersuchen, wenn man die Suszeptibilität richtig bestimmen will.

²⁾ G. BREIT, *Comm. Leiden, Supp.* 46.

dem einen Entmagnetisierungsfaktor $\varepsilon = 4\pi/3$ zuzuschreiben.

Die zur Erhaltung von H_K an H anzubringende Korrektur beträgt also $-\varepsilon P$, eine Korrektur, die immer anzubringen ist wenn man die Suszeptibilität zu kennen wünscht. Es wäre aber ein Irrtum H_K zu identifizieren mit dem magnetischen Feld H_{eff} welches auf das einzelne Atom in der Substanz wirkt und das in den Betrachtungen der Paragraphen 4 und 5 aufgetreten ist.

Schlägt man nach LORENTZ¹⁾ um den betrachteten Atom eine Kugel, gross gegen die atomaren Dimensionen, aber klein gegen die Dimensionen des Körpers und die Abstände in welchen P sich beträchtlich ändert, so ist der Beitrag zum Felde der Atome und Magnetströme, die sich ausserhalb der Kugel befinden $H_K + (4\pi/3)P$, wie man einfach aus dem Vergleich des langgedehnten und eines kugelförmigen Hohlraums sieht.

Der Beitrag der innerhalb der Kugel gelegenen Atome ist nicht so leicht anzugeben. Tragen alle Atome gleiche Komponenten des Momentes in der Feldrichtung, und hat man ein kubisches Gitter, so kann man, mit Hilfe der Gl (2) einsehen, dass dann dieser Beitrag null ist. LORENTZ gibt dann auch an dass in der Gleichung

$$H_{\text{eff}} = H_K + \frac{4\pi}{3}(1+s)P \dots \dots \dots (30)$$

s meistens klein sein wird.

Setzt man $s = 0$, so gilt für ein kugelförmiges Pulverpreparat:

$$H_{\text{eff}} = H_0 + \frac{4\pi}{3} \left(1 + s - \frac{3\varepsilon}{4\pi} \right) P = H_0 \dots \dots (31)$$

und fallen die Entmagnetisierungskorrektur und die LORENTZ-Korrektur gegen einander weg; sodass es angebracht scheint in diesem Falle, wenn man sich nicht für die Abstraktion der Suszeptibilität interessiert, sondern für das Benehmen der atomaren Magnete unter Einfluss eines Magnetfeldes, die gebräuchliche Entmagnetisierungskorrektur nicht anzubringen²⁾.

Wo die ganze Sachlage aber sehr unsicher³⁾ ist, sollte man,

¹⁾ H. A. LORENTZ, *Theory of Electrons*, S. 138, 1909.

²⁾ Im Gegensatz z. B. zu H. KAMERLINGH ONNES und H. R. WOLTJER, *Comm. Leiden* 167c.

³⁾ Dass, wenn alle Atome nicht dieselbe Komponente des Momentes in der Feldrichtung haben, wie gerade in den wichtigen Fällen vorkommen wird, die LORENTZsche Abschätzung nicht gilt, und sogar Tendenz zur Schwarmbildung besteht, kompliziert die Sache noch mehr.

wenn möglich, grosse P -Werte vermeiden, also im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums mit grösster paramagnetischen Verdünnung arbeiten.

§ 9. Die Erscheinungen des Paramagnetismus der Salze.

Bekommt eine Substanz in einem äusseren Magnetfelde ein magnetisches Moment, dessen Komponente in der Feldrichtung dem Felde entgegen gerichtet ist, so nennen wir die Substanz diamagnetisch; hat die Komponente die Richtung des Feldes, so sprechen wir von Para- oder Ferromagnetismus.

Zu den ferromagnetischen Substanzen rechnen wir die drei Metalle: Fe, Co und Ni, die meisten ihrer Legierungen, einige ihrer Verbindungen, als Oxyde und Sulfide und die s.g. HEUSLER-Legierungen.

Zu den paramagnetischen Substanzen gehören viele Salze, Oxyde, Metalle und einige Gase.

Als Merkmale für den Ferromagnetismus werden wohl angegeben: grosse Werte der Suszeptibilität, Feldabhängigkeit derselben, und Hysteresis-Erscheinungen. Da aber bei tiefen Temperaturen auch immer als paramagnetisch betrachtete Salze, den ersten zwei Merkmalen genügen, und vom theoretischen und praktischen Gesichtspunkte das dritte Kriterium auch nicht zuverlässig scheint, ist die prinzipielle Trennung zwischen dem paramagnetischen und dem ferromagnetischen Gebiet nicht sehr einfach. Vom theoretischen Standpunkte scheint das beste Kriterium wohl in den überaus starken Wechselwirkungen zwischen den einzelnen Dipolen zu liegen, die zur s.g. spontanen Magnetisierung führen kann.

Da es aber keine ferromagnetischen Salze gibt, und diese Zusammenfassung sich nur auf Salze bezieht, können wir an dieser Schwierigkeit vorläufig vorübergehen ¹⁾.

Vom chemischen Standpunkte zerfallen die paramagnetischen Salze in zwei Gruppen.

Die erste, weitaus wichtigste, Gruppe wird von den Ionen-Salzen der Fe-Gruppe und denen der Seltenen Erden gebildet. Die Suszeptibilität folgt bei nicht zu tiefen Temperaturen fast immer dem CURIE-WEISS-schen Gesetz:

$$\chi = \frac{B}{T - \theta} ; \quad \dots \dots \dots (32)$$

¹⁾ Sieh indessen § 39.

wo χ eine mittlere Suszeptibilität (es sind fast nur Lösungen und Kristallpulver eingehend untersucht worden), und B und θ zwei Konstanten sind. Es gilt stets $|\theta| \ll T$. Berechnet man B pro Metall-Grammion, so findet man dass diese s.g. CURIE-Konstante C nur vom Metallion, nicht aber vom Anion oder von der Verdünnung bei Lösungen bzw. dem Kristallwassergehalt bei festen Stoffen, abhängt. θ aber ist hiervon ziemlich stark abhängig. Bei grossem Kristallwassergehalt oder nicht zu kleiner Verdünnung ist oft $\theta = 0$, man sagt dann dass das CURIE-sche Gesetz gilt.

$$\chi = \frac{B}{T} \dots \dots \dots (33)$$

In der zweiten Gruppe muss das paramagnetische Benehmen auch Ionen zugeschrieben werden; es sind aber komplexe Ionen wie MnO_4^- , $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$, und $\text{Cr}(\text{CN})_6^{3-}$, einige von diesen z. B. die ersten zwei Ionen weisen einen temperatur-unabhängigen Paramagnetismus auf; andere, z. B. das dritte Ion, benehmen sich dem CURIE-WEISS-schen Gesetze nach.

Auch einige Salze der Pt- und Pd-, und U-Gruppen zeigen paramagnetische Eigenschaften.

Für nähere Beschreibung und Einzelheiten muss aber auf die betreffenden Kapittel verwiesen werden.

Es nur noch erwähnt, dass fast alle paramagnetischen Salze im sichtbaren oder nahen ultravioletten Gebiete intensive Absorptionsbanden haben, welche in den Salzen der Seltenen Erden oft fast ebenso schmal sind wie die Spektrallinien der Metalldämpfe. Manche von ihnen zeigen starke Aufspaltungen im Magnetfeld (ZEEMAN-Effekt).

Auch die Existenz gyromagnetischer Effekte, und das Auftreten starker Drehungen der Polarisationssebene bei longitudinalem Magnetfelde¹⁾, hängen mit dem Paramagnetismus zusammen.

¹⁾ Anmerkung bei der Korrektur: Neulich ist auch eine, mit paramagnetische Eigenschaften zusammenhängende magnetische Doppelbrechung aufgefunden worden. Sieh § 35.

KAPITTEL II.

§ 10. Prinzipielles über Suszeptibilitätsmessungen.

Wenn eine Substanz unter dem Einfluss eines magnetischen Feldes selbst Träger wird eines magnetischen Momentes, so bedingt die Anwesenheit der Substanz eine Änderung der Feldstärke in derer Nähe. Diese Änderung kann man auf zweierlei Weise für eine Messung des Momentes verwenden.

Erstens kann man die ponderomotorische Wirkung auf einen Probe-Magnet oder -Stromkreis bestimmen. Zweitens kann man den, von einer Änderung des Momentes hervorgerufenen, Induktionsstoss in einem Stromleiter auf elektrischem Wege beobachten.

Eine Anwendung des ersten Prinzips, ist die fast ausschliesslich für den Ferromagnetismus gebrauchte Magnetometermethode, in welcher eine Magnetnadel unter dem Einfluss des Momentes der Substanz einen Ausschlag bekommt ¹⁾ (der Einfluss des primären Feldes ist dann vorher kompensiert.)

Die gebräuchlichste Anwendung des ersten Prinzips ist aber die, wobei der Probe-Magnet identisch ist mit dem Magnet, der das primäre Feld erzeugt ²⁾. Man bestimmt also die ponderomotorische Wechselwirkung zwischen Magnet und magnetisierte Substanz ³⁾.

Die dabei auftretende Kraft ist, wie in § 3 gezeigt wurde: $(\mu \cdot \partial H / \partial x)$ wo $H = H_0$, die äussere Feldstärke ist (die Kräfte in Folge der Felder die von der Substanz selber hervorgerufen werden, verschwinden wegen Aktion = Reaktion) Der Vorteil der Methode ist ihre grosse Empfindlichkeit; der Nachteil liegt in der schwierigen Bestimmung von $\partial H / \partial x$. Bei Messungen des

¹⁾ Sieh z. B. E. GÜMLICH, *Hdb. der Phys.* 16, 750.

²⁾ Sieh andererseits P. KAPITZA und W. L. WEBSTER, *Proc. Roy. Soc., A*, 132, 442, 1931.

³⁾ Die s.g. FARADAY-Methode.

Paramagnetismus findet jedoch fast ausschliesslich diese Methode Verwendung.

Bei einer auf dem zweiten Prinzip beruhenden Methode beobachtet man ballistisch den Induktionsstoss in einer Spule, welche beim Umschalten des Magnetfeldes auftritt. Auch kann man Spule und Substanz zusammen im konstanten Felde umklappen. Der Induktionsstoss (wenn der Stoss des primären Feldes eliminiert ist) ist proportional zu μ .

Auch auf diesem Prinzip beruht die Methode der Änderung der Selbstinduktion einer Spule, wenn die zu messende Substanz darin gebracht wird. Diese Änderung ist proportional mit $d\mu_H/dH$.

Sieh für indirektere Methoden für paramagnetische Messungen § 14.

§ 11. Bemerkungen über die gebräuchlichen ponderomotorischen Messmethoden.

Da die vor Kurzem erschienene Leidener Dissertation von WIERSMA ¹⁾ eine ausgezeichnete Zusammensetzung der verschiedenen Messmethoden gibt mögen hier nur einige Bemerkungen Platz finden und verweisen wir weiter auf die genannte Arbeit.

Meistens wird die auf die Substanz wirkende Kraft durch Kompensierung, mittels Gewichten, mit Hilfe der Torsion oder auf elektrodynamische Weise, gemessen. In einem Einzelfall (KAPITZA ²⁾ in hohen Feldern von kurzer Dauer) wurden die, bei Änderungen des Feldes erfolgende, Impulsstösse gemessen.

Die Aufhängung der Substanz erfolgt an einer Balanz oder Areometer für vertikal wirkende Kraft, und an einer Torsionswage, einem Draht, oder einem „beweglichen Wagen“ nach WEISS und FOEX ³⁾, für horizontale Kraft.

Man arbeitet, wo möglich im Maximum von $(\mu \cdot \partial H / \partial x)$, also bei feldunabhängiger isotroper Suszeptibilität im Maximum von $(H_K \cdot \partial H / \partial x)$, damit die Kräfte möglichst gross sind, und bei Änderung der X-Koordinate sich möglichst wenig ändern. Man kann dann auch ein grösseres Quantum der Substanz verwenden.

Die Temperaturen über Zimmertemperatur werden meistens mit einem elektrischen Ofen erreicht, wobei man natürlich sehr

¹⁾ E. C. WIERSMA, *Diss. Leiden*, 1932.

²⁾ P. KAPITZA, *Proc. Roy. Soc., A* 131, 224, 1931.

³⁾ P. WEISS und G. FOEX, *J. de Phys.*, 5, 1, 475, 744 und 895, 1911.

sorgfältig auf Gleichmässigkeit und Konstanz der Temperatur achten muss.

Die Temperaturen unter Zimmertemperatur werden erreicht durch Untertauchung in verflüssigten Gasen, oder Kühlung mit kaltem Gas oder Dampf. Bei der ersten Methode wird die Genauigkeit der Messung oft beschränkt durch die Nichtreproduzierbarkeiten die von Dampfbläschen oder sogar Dampfstösse der siedenden Flüssigkeit, herrühren. Im günstigsten Falle, im siedenden Wasserstoff oder siedenden Helium sind diese Unregelmässigkeiten noch von der Ordnung von einem mg. Man hat darum auch in einer geschlossenen eng ausgefüllten Metallröhre gearbeitet, welche vom flüssigen Gas umspült wird¹⁾. Auch ist wohl mit durchströmendem kaltem Gas oder Dampf gemessen worden²⁾ (Dampfkryostat).

Bei Untertauchung ist die Methode der vertikalen Bewegung kaum zu vermeiden. Deshalb ist um eine der empfindlicheren horizontalen Methoden gebrauchen zu können auch mit einem Dampfkryostat gemessen worden²⁾. Gute Temperaturbestimmung ist bei diesem Kryostat immer weniger einfach.

Die Temperaturbestimmungen geschehen meistens mit Pt-Thermometer oder Thermo-Elemente. Wenn der verfügbare Raum es ermöglicht, ist, scheint uns, der Gebrauch eines Pt-Thermometers vorzuziehen.

Die Suszeptibilität in der Feldrichtung findet man direkt aus der Formel:

$$K_x = m\gamma \left(H_k \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \right) \dots \dots \dots (34)$$

wo K_x die wirkende Kraft in der X-Richtung und m die Masse des Preparats bedeuten.

Der schwache Punkt der Methode liegt in der Schwierigkeit dH/dx genau zu bestimmen; zwar kann man H ohne all zuviel Schwierigkeiten auf ungefähr 1°_{∞} bestimmen, dH/dx wir dann selbstverständlich viel weniger genau³⁾.

¹⁾ W. J. DE HAAS und P. M. VAN ALPHEN, *Comm. Leiden* 212a.
W. J. DE HAAS, E. C. WIERSMA und W. H. CAPEL, *Comm. Leiden* 201b.
Auch für den Siedepunkt des Wassers ist diese Anordnung angewandt worden: W. J. DE HAAS und C. J. GORTER, *Comm. Leiden* 215a.

²⁾ E. C. WIERSMA und H. R. WOLTJER, *Comm. Leiden* 201c.
H. R. WOLTJER, C. W. COPPOOLSE und E. C. WIERSMA, *Comm. Leiden* 201d.
S. FREED, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 52, 2702, 1930.

³⁾ Sieh § 37 für die indirekte Methode der WEISS-schen Schule.

Darum gebraucht man, wenn χ unabhängig von der Feldstärke ist oft den folgenden Kunstgriff ¹⁾:

Man bestimmt die auf einen langen zylindrischen magnetisch isotropen Preparat in der Längsrichtung wirkenden Kraft. Diese beträgt dann:

$$K_x = \int \varrho \omega \chi \left(H \cdot \frac{\partial H}{\partial x} \right) dx = \frac{1}{2} \varrho \omega \chi (|H_1|^2 - |H_2|^2) \dots \dots \dots (35)$$

wo ω den Durchschnitt des Zylinders bedeutet und ϱ die Dichte ²⁾.

$|H_1|$ und $|H_2|$ sind die Absolutwerte der Feldstärken an den Enden des Zylinders. Da $\varrho \omega = m/l$, wo m die Masse und l die Länge des Preparates bedeuten, braucht man nebst diesen beiden Grössen nur die Kraft in der Längsrichtung und $|H_1|$ und $|H_2|$ zu kennen. Man nimmt gewöhnlich H_1 im homogenen Feld des Magneten und H_2 auf ziemlich grossen Abstand so dass $|H_1|^2 \gg |H_2|^2$, die Genauigkeit hängt dann nur von die der Feldstärke im homogenen Teil des Feldes ab (man kann dieselbe bequem mit einer grossen Spule messen).

Die Methode hat auch noch den Vorteil, dass die Kräfte grösser werden; die einzige Gefahr ist, dass unkontrollierbare Ungleichmässigkeiten der Füllung der Röhren bestehen können.

Die Glasröhre, in welcher die Substanz sich befindet, kann symmetrisch zu den Polschuhen genommen werden. FREED ³⁾ hat bei Messungen an Lösungen auch das reine Lösungsmittel symmetrisch zur Lösung angebracht, um die Korrektion für die Suszeptibilität des Lösungsmittels automatisch zu kompensieren.

Eine Variation dieser Methode für Flüssigkeiten ist die s.g. Steighöhemethode, wo der Höhenunterschied l der Meniski einer Lösung innerhalb und ausserhalb eines Magnetfeldes gemessen wird. Hier gilt wieder

$$l \omega \varrho = \frac{1}{2} \varrho \omega \chi (|H_1|^2 - |H_2|^2)$$

also

$$l = \frac{1}{2} \chi (|H_1|^2 - |H_2|^2) \dots \dots \dots (36)$$

Es sind viele Kunstgriffe angewandt worden um den sehr störenden

¹⁾ Die s.g. GOUY-Methode.

²⁾ Man muss eine kleine Korrektion für die Entmagnetisierung anbringen weil $H_k + H_o$. Sieh § 8.

³⁾ S. FREED und C. KASPER, *Phys. Rev.* 36, 1002, 1930.

Einfluss verunreinigter Meniski zu eliminieren, wofür wir auf die Originalabhandlungen verweisen ¹⁾).

Wenn man die ponderomotorischen Messungen nicht in Vakuum ausführt, bestimmt man, wie man direkt einsieht, eigentlich den Unterschied der Volumsuszeptibilitäten von der Substanz, und dem Medium in dem die Substanz sich befindet.

Wo diese Volumsuszeptibilitäten für diamagnetische Gase, aber auch für Luft, sehr klein sind im Vergleich zu den Volumsuszeptibilitäten fester und flüssiger Körper, kann man hierfür leicht eine, oft sehr kleine, Korrektur anbringen.

Diese Tatsache wird aber auch zu Messzwecken verwendet, z. B. indem man die in einem Magnetfelde wirkende Kraft auf einen Probekörper in zwei verschiedenen Medien (z. B. in der zu messenden Lösung und in verdünntem Gas) bestimmt ²⁾, oder die Konzentration einer Lösung variiert, bis die auf eine Substanz wirkende Kraft null ist ³⁾.

Schliesslich kann noch erwähnt werden, dass viele Autoren, um die umständlichen Kalibrationen der Magnetfelder zu umgehen, die Messungen relativ zu einer von anderen Forschern gut gemessenen Substanz ausgeführt haben (oft wird sehr reines Wasser gewählt).

§ 12. Die Induktionsmethoden.

Die Induktionsmethoden sind in Prinzip unzweifelbar weniger empfindlich als die ponderomotorischen. Auch eignen sie sich weniger zu Absolutmessungen. Sie haben aber den grossen Vorteil, dass es viel leichter sein wird die Substanz zu verwechseln, um es möglich zu machen eine Reihe Substanzen an einem Mess-Tag bei einer Temperatur mit derselben Apparatur zu untersuchen. Der Nachteil der geringeren Empfindlichkeit wiegt bei manchen Untersuchungen, besonders bei den grossen Suszeptibilitäten, welche bei tiefen Temperaturen auftreten können, nicht so schwer. Aber es wäre doch notwendig bei mindestens einer Temperatur eine Absolutmessung nach einer ponderomotorischen Methode vor zu nehmen.

Die Methode, das Magnetfeld einer Spule umzuschalten und

¹⁾ A. PICCARD, *Diss. Zurich*, 1913.

E. BAUER und A. PICCARD, *J. de Phys.* 1, 97, 1920.

W. J. DE HAAS und P. DRAPIER, *Ann. der Phys.* 62, 673, 1913.

²⁾ H. DECKER, *Ann. der Phys.* 79, 324, 1926.

³⁾ S. FREED, *Journ. Am. Chem. Soc.* 49, 2456, 1927.

I. I. RABI, *Phys. Rev.* 29, 174, 1927.

den Induktionsstoss in einer kleinen, mit Substanz gefüllten Spule ballistisch zu bestimmen, scheint bisher nur von WOLTJER, in einer bisher unpublizierten Leidener Untersuchung, angewandt worden zu sein. Selbstverständlich wurde dabei auch eine zweite, entgegengesetzt geschaltete Spule zugefügt, um den vom primären Feld herrührenden Stromstoss zu eliminieren.

Für die Verwendung grösserer Magnete scheint die Methode ohne weiteres weniger geeignet, da die für das Umschalten¹⁾ des Primärstromes nötige Zeit nicht mehr verschwindend klein ist gegen die Schwingungsdauer der gebräuchlichen ballistischen Galvanometer. Es dürfte also besser scheinen die beiden Spulen dann zusammen im Magnetfeld umzuklappen.

Die Bestimmung der Selbstinduktion ist mit einer Art Wechselstrombrücke²⁾, und auch mit Hilfe einer Schwingungskreis-Anordnung vorgenommen worden³⁾. Besonders die letzte Methode scheint auf dem ersten Blick sehr aussichtsreich.

Weil es möglich scheint auf eine der für sehr genaue Kapazitätsmessungen gebrauchten Methoden, (z. B. die „heterodyne beat method“) Änderungen in \sqrt{CL} von $1/10^7$ zu messen (wo L die Selbstinduktion ist und C die Kapazität) könnte die Genauigkeit in der Bestimmung von χ etwa 10^{-8} betragen, eine Genauigkeit, die für die Messung der meisten paramagnetischen festen Körper sehr befriedigend wäre.

Bei der Selbstinduktionsmethode bestimmt man $d\mu_H/dH$. Es soll aber nicht vergessen werden, dass, wenn auch die Frequenz nicht so hoch sein wird, dass das thermodynamische Gleichgewicht sich nicht mehr einstellen kann, doch die Magnetisierung ungefähr adiabatisch, und nicht isotherm verlaufen wird. Für Zimmertemperatur ist dies ohne Bedeutung, aber bei tiefen Temperaturen

¹⁾ Bei tiefen Temperaturen muss un-, nicht ab-geschaltet werden, um die Komplikation von ungleicher Anfangs- und Endtemperatur zu vermeiden; da im Allgemeinen bei Magnetisierung eine Erwärmung und bei Entmagnetisierung eine Abkühlung des Preparats auftritt (Sieh § 5).

²⁾ G. FALKENBERG, *Z. f. Phys.* 5, 70, 1921.

J. KUNZ und E. C. FRITTS, *Phys. Rev.* 19, 425, 1922.

³⁾ M. H. BELZ, *Phil. Mag.* 44, 479, 1922.

Es wird dann die in einem Schwingungskreis auftretenden Verstimmung, wenn ein Preparat in der Spule gebracht wird, kompensiert durch Regulierung von variablen Kapazitäten oder Selbstinduktionen. Mit Hilfe eines zweiten, konstanten, Schwingungskreises kann man die Verstimmung im ersten Kreis studieren.

wird diese Komplikation so störend wirken, dass es sehr fraglich ist, ob diese Methode sich dann als Suszeptibilitätsmessung noch lohnen wird.

§ 13. Suszeptibilitätsmessungen an Kristallen.

Auch für Kristalle wird oft die FARADAY-Methode gebraucht.

Man arbeitet oft in Feldern, wo Feldstärke und Inhomogenität derselben senkrecht auf einander stehen. Legt man dann die X-Achse in die Richtung der Inhomogenität, und die Y-Achse in die Richtung des Feldes, so ist die Kraft in der X-Richtung:

$$K_x = \mu_x \frac{\partial H_x}{\partial x} + \mu_y \frac{\partial H_y}{\partial x} + \mu_z \frac{\partial H_z}{\partial x} = \mu_x \frac{\partial H_x}{\partial x} = \chi_x m \left(H_x \cdot \frac{\partial H_x}{\partial x} \right) \dots (37)$$

So kann man also χ in einer willkürlichen Richtung bestimmen.

Ist, so wie es für paramagnetische Substanzen bei nicht zu tiefen Temperaturen immer zutrifft, χ unabhängig vom Absolutwert von H , so kann man, wenn aus kristallographischen Daten die Richtungen, in welchen die Hauptsuszeptibilitäten liegen, bekannt sind, deren Werte aus 3 Messungen bestimmen.

Sind diese Lagen nicht völlig bekannt, so muss man mehrere Messungen verrichten.

Eine von WEISS¹⁾ eingeführte Methode macht es möglich, all diese Messungen, bis auf eine, zu umgehen durch Bestimmung von Drehmomenten, welche auf den Kristall in einem Felde wirken. Diese Drehmomente werden nl. gegeben durch

$$D = [\mu \cdot H] \dots \dots \dots (38)$$

wie man einfach einsieht mittels einer Betrachtung, welche analog verläuft mit der am Schluss des § 3 gegebenen Ausführung.

Man bestimmt auf diese Weise nicht Absolutwerte sondern Differenzen von Suszeptibilitäten. Liegen z. B. die Hauptsuszeptibilitäten in den Achsenrichtungen, so wird das Drehmoment um die Z-Achse

$$D_z = m H_x H_y (\chi_x - \chi_y) \dots \dots \dots (39)$$

Man kann die Drehmomente sehr leicht, z. B. mit einer Drehwagen-Methode bestimmen.

Es muss, wie gesagt, dann noch immer die Suszeptibilität in

¹⁾ P. WEISS, *J. de Phys.* 6, 55, 1907.

P. WEISS und H. KAMERLINGH ONNES, *Comm. Leiden*, 114.

L. C. JACKSON, *Comm. Leiden*, 163.

einer Richtung, oder die Suszeptibilität des verpulverten Kristalls, auf andere Weise bestimmt werden.

Eine dritte Methode ist von RABI¹⁾ angewandt worden. Er bringt den Kristall in eine paramagnetische Lösung (welche von vornherein in Bezug auf den untersuchten Kristall gesättigt ist) deren Suszeptibilität variiert wird bis (in der FARADAY-Anordnung) die Kraft in der Richtung der Inhomogenität null ist. Die Suszeptibilität in der Feldrichtung ist dann gleich der, leicht nach der GOUY-Methode zu messenden, Suszeptibilität der Lösung. Kann man, wie RABI, Kräfte in zwei Koordinatrichtungen beobachten und ist der Kristall um die dritte Koordinatrichtung drehbar, so kann man in 3 Messungen Richtung und Grösse der Hauptsuszeptibilitäten bestimmen. Leider ist die Methode natürlich nur in beschränktem Temperaturintervall zu gebrauchen.

Bei sehr tiefen Temperaturen sind manche Suszeptibilitäten nicht mehr unabhängig von H . Das Gesetz, welchem der Verlauf der Magnetisierungskurve, als Funktion der Richtung im Kristall, folgt, ist noch nicht bestimmt worden (Sieh indessen theoretische Ansätze von KRAMERS, § 34).

Schliesslich machen wir noch die Bemerkung dass es, wo möglich, angewiesen scheint, alle zusammengehörige Messungen an einem einzelnen Kristall und mit derselben Apparatur vorzunehmen.

§ 14. Prinzipielles über andere Methoden.

Als Erscheinungen, welche mit dem Paramagnetismus zusammenhängen sind genannt worden: die paramagnetische Drehung der Polarisationssebene, die gyrostaten Effekte und die Absorptionsspektren, besonders bei tiefen Temperaturen²⁾.

In § 31 wird diskutiert, wie die von JEAN BECQUEREL und DE HAAS behandelte paramagnetische Rotation mit der Suszeptibilität zusammenhängt. Hier sei nur angegeben, dass in vielen Fällen,

¹⁾ I. I. RABI, *Phys. Rev.* 29, 174, 1927.

²⁾ Von den indirekten Methoden welche für den Ferromagnetismus angewandt worden sind die DUBOIS-sche (welche an der paramagnetischen Rotation erinnert) und die STRUTT-sche Methoden merkwürdig, die erste beruht auf dem magneto-optischen KERR-Effekt, die zweite auf dem Skin-Effekt.

H. DUBOIS, *Phil. Mag.* 29, 263, 1890.

M. J. O. STRUTT, *Z. f. Phys.* 68, 632, 1931.

die Drehung der Polarisationssebene des Lichtes, welches sich in der Richtung der magnetischen Kraftlinien eines magnetisierten Kristalles fortpflanzt, proportional zur Magnetisierung ist.

In der Richtung der optischen Achse kann die Messung dieser Drehung mit einem Halbschattenanalysator, oder im Spektrum nach der weniger empfindlichen „Streifenmethode“, mit Hilfe eines BABINETschen Kompensators, durchgeführt werden.

Für Einzelheiten und für die Methode, welche für die Drehung senkrecht zur Achse eines einachsigen Kristalls zu gebrauchen ist, muss auf die Originalabhandlungen verwiesen werden ¹⁾.

Die gyrostatistischen Effekte beruhen auf der Zusammenhörigkeit eines mechanischen Momentes zum magnetischen Moment einer Substanz. Man bestimmt bei gyromagnetischen Messungen das Verhältnis der beiden Momente.

Wenn eine Substanz magnetisiert wird, ändert sich das zum magnetischen Moment gehörige mechanische Moment. Weil das totale mechanische Moment aber konstant bleiben soll, muss die angegebene Änderung dieses Momentes, von einer entgegengesetzten Änderung, i. e. durch eine Drehung des ganzen Preparats, kompensiert werden.

Dieser Drehungseffekt, der EINSTEIN-DE HAAS-Effekt, kann durch Resonanz der Schwingungsperiode des aufgehängten stabförmigen Preparats mit der Periode eines variablen Magnetfeldes, sehr verstärkt werden.

Für ferromagnetische Substanzen ist der Effekt vielfach beobachtet worden ²⁾, bei den paramagnetischen bisher nur für Dy_2O_3 ³⁾.

¹⁾ JEAN BECQUEREL und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden* 193a, 204a, 211b, 211c.

²⁾ A. EINSTEIN und W. J. DE HAAS, *Verh. d. D. Phys. Ges.* 17, 152, 1915 und 18, 173, 1916.

W. J. de HAAS, *Rapport du Conseil de Physique Solvay*, 1923.

J. Q. STEWARD, *Phys. Rev.* 11, 100, 1918.

G. BECK, *Ann. der Phys.* 60, 109, 1919.

G. ARVIDSSON, *Phys. Zschr.* 21, 88, 1920.

A. P. CHATTOCK und L. F. BATES, *Phil. Trans. A* 223, 257, 1923.

W. SUCKSMITH und L. F. BATES, *Proc. Roy. Soc. A* 104, 499, 1923.

³⁾ W. SUCKSMITH, *Proc. Roy. Soc. A* 128, 276, 1930.

Vor Kurzem hat derselbe Verfasser noch eine Reihe schöner Messungen an Salzen der Fe-Gruppe publiziert n.l. an: $CrCl_3$, $MnCO_3$, $FeSO_4$, $CoCl_2$ und $CoSO_4$.

W. SUCKSMITH, *Proc. Roy. Soc. A* 133, 179, 1931.

Der BARNETT-Effekt¹⁾, der sich bezieht auf das magnetische Moment, das bei gleichmässiger Drehung einer Substanz entsteht, ist bei paramagnetischen Substanzen noch nicht beobachtet worden.

Was die Absorptionsspektren anbelangt, sei hier besonders auf die Untersuchungen von BECQUEREL²⁾, FREED³⁾ und Mitarbeitern hingewiesen. Die Deutung dieser Spektren scheint nicht einfach zu sein. Da aber nur Spektraluntersuchungen, und besonders Untersuchungen der ZEEMAN-Effekte, endgültigen Aufschluss geben können über die Lagen der energetischen Niveaus in den verschiedenen Körpern, sind diese für die restlose Erklärung der paramagnetischen Eigenschaften einer Substanz sicher von ausschlaggebender Bedeutung.

¹⁾ S. J. BARNETT, *Phys. Rev.* 6, 339, 1915 und 10, 7, 1917.

S. J. BARNETT und L. J. H. BARNETT, *Phys. Rev.* 17, 104, 1921 und 20, 90, 1922. *Phys. Zschr.* 24, 14, 1923.

²⁾ JEAN BECQUEREL, *le Radium*, 4, 328, 1907 und 5, 5, 1908.

JEAN BECQUEREL und H. KAMERLINGH ONNES, *Comm. Leiden*, 103.

JEAN BECQUEREL, H. KAMERLINGH ONNES und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden*, 177.

³⁾ S. FREED und F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.* 34, 945, 1929 und 38, 670, 1931.

KAPITTEL III.

§ 15. Das BOHRsche Atommodell.

Die BOHRsche Atomtheorie versuchte ein mechanisches Modell für das Atom zu geben, das bestand aus einem Kern und einem System von Elektronen, welche sich alle in der klassischen Mechanik gehorchenden Bahnen bewogen. Nicht alle klassisch möglichen Bahnen sollten realisiert sein, aber nur diejenige welche von den s.g. Quanten-Bedingungen erlaubt wurden; in diesen erlaubten Bahnen sollten die Elektronen sich ohne Strahlungsdämpfung bewegen können¹⁾. Das Atom befindet sich dann in einem stationären Zustand; man sagt auch: auf einem gewissen Energieniveau, dem ein gewisser Termwert in der spektroskopischen Analyse entspricht.

Es hat sich später gezeigt, dass ein solches Modell nicht von allen Eigenschaften des Atoms Rechenschaft zu geben vermag, und die Quantenmechanik hat angegeben in wie weit, und wie, die uns interessierenden Grössen der Atome berechnet werden können.

Viele Folgerungen des BOHRschen Modells bleiben auch nach der Quantenmechanik gültig. Man muss dann aber oft sg. Verfeinerungen (die zum grössten Teil schon experimentell vor der Geburt der Quantenmechanik gefunden wurden) in den Formeln anbringen.

Im Bilde des BOHRschen Atommodells und besonders mit Hilfe des aus ihm abgeleiteten Vektormodells, kann man indessen oft noch am Besten die Resultate der Rechnungen in übersichtlicher Weise zusammenfassen.

¹⁾ Das zweite Postulat der BOHRschen Atomtheorie lautet bekanntlich, dass die Frequenz ν einer Emissions- oder Absorptionslinie $\nu = (W_1 - W_2)/h$ ist, wo W_1 und W_2 zwei Energieniveaus sind. Wir brauchen hierauf aber nicht näher einzugehen.

Bekanntlich wird eine der Bewegungsweisen eines Elektrons durch vier Quantenzahlen charakterisiert. In einem Zentralfeld kann man diese z. B. folgenderweise wählen: die Hauptquantenzahl n_i , die azimutale Quantenzahl l_i , die innere Quantenzahl j_i und die magnetische Quantenzahl m_i .

Die Hauptquantenzahl n_i gibt die Schale an, in welcher das Elektron sich befindet (K-, L-, M-, N-, . . . wenn $n_i = 1, 2, 3, 4 \dots$) und l_i die Unterschale oder Zelle in der Schale. Es gilt: $0 \leq l_i \leq n_i - 1$. Es gibt in einer Schale also n_i Unterschalen. Jede von diesen ist verteilt in 2 STONERSche Untergruppen mit $j_i = l_i + \frac{1}{2}$ und $j_i = l_i - \frac{1}{2}$. Schliesslich kann m_i die Werte $-j_i, -j_i + 1, \dots, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \dots, j_i - 1, j_i$ haben.

Nach dem s.g. PAULI-Verbot können im Atom nicht zwei Elektronen die gleichen vier Quantenzahlen haben.

In einer Untergruppe sind also höchstens $2j_i + 1$ Elektronen, in einer Unterschale also $4l_i + 2$, und in einer Schale $2 + 6 + 10 \dots + 4n_i - 2 = 2n_i^2$ Elektronen. In der K-Schale finden also 2, in der L-Schale 8, in der M-Schale 18, in der N-Schale 32 Elektronen Platz.* Dies stimmt bekanntlich mit der Struktur des periodischen Systems, und den Ergebnissen der RÖNTGEN-Spektraluntersuchungen.

§ 16. Die Bedeutung der Quantenzahlen; das Vektor-Modell.

Die Hauptquantenzahl n_i hängt mit der Dimension¹⁾ der Bahn zusammen.

Die Quantenzahl l_i ist ein Mass für das Impulsmoment der Bahnbewegung des Elektrons. Der Absolutwert des Impulsmomentes ist

$$|\lambda_i| = \sqrt{l_i(l_i + 1)} \frac{h}{2\pi} \dots \dots \dots (41)$$

Im Vektormodell stellt man das Bahnmoment durch den Vektor l_i vor, welcher den Absolutwert $\sqrt{l_i(l_i + 1)}$ hat und die Richtung des Momentes besitzt. Aus dem Vergleich von Gl (1) mit Gl (4), sieht man dass zu jedem mechanischen Moment λ , das von der Bahnbewegung der Elektronen herrührt ein magnetisches Moment

¹⁾ In einem COULOMBFeld kann man ansetzen

$$\frac{1}{r} = \frac{Z_{\text{eff}}}{a n_i^2} \dots \dots \dots (40)$$

wo Z_{eff} die s.g. effektive Kernladung ist und $a = h^2/4\pi e^2 m$

$\lambda \cdot e/2mc$ gehört. In unserem Falle also ein magnetisches Moment der Grösse

$$|\mu| = \sqrt{l_i(l_i + 1)} \frac{h}{2\pi} \frac{e}{2mc} \dots \dots \dots (42)$$

Ist ausser den abgeschlossenen Unterschalen (welche, wie wir sehen werden, nicht zum Moment beitragen) nur noch ein solches Elektron vorhanden, so ist der Absolutwert des totalen Impulsmomentes des Atoms $\sqrt{j_i(j_i + 1)} \cdot h/2\pi$, wo j_i , wie gesagt, $l_i + \frac{1}{2}$ oder $l_i - \frac{1}{2}$ ist. Der Vektor j_i , der die Richtung des totalen Momentes, und den Absolutwert $\sqrt{j_i(j_i + 1)}$ hat, liegt nicht in derselben Richtung wie l_i . Die Differenz der beiden Vektoren ist der Vektor s_i . Dessen Absolutwert ist $\sqrt{s_i(s_i + 1)} = \frac{1}{2}\sqrt{3}$ wo s_i also gleich $\frac{1}{2}$ ist.

Durch die Bedingungen für die Absolutwerte von l_i , j_i und s_i werden die möglichen gegenseitigen Orientierungen zu einer endlichen Anzahl beschränkt.

Das Gesamtimpulsmoment des Atoms kann man sich in Einheiten $h/2\pi$ vektoriell zusammengesetzt denken aus dem Bahnmoment l_i und dem s.g. Spinmoment s_i ¹⁾. Das Elektron kann man sich n.l. nach UHLENBECK und GOUDSMIT²⁾ vorstellen als einen Kreisel mit einem mechanischen Momenten der Grösse $\frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot h/2\pi$.

Das magnetische Moment, welches dem Kreisel zukommt, ist nun $\sqrt{3} \cdot (h/2\pi) \cdot e/2mc$. also ist das Verhältniss beim Spin zwischen magnetischem und mechanischem Momente, zweimal so gross wie bei der Bahnbewegung.

Das totale magnetische Moment des Atoms bekommt man aus der vektoriellen Zusammensetzung der magnetischen Momente von Spin und Bahn. Wie wir bei der Behandlung des ZEEMAN-Effekts sehen werden, ist die Projektion des magnetischen Momentes auf die Richtung des mechanischen Momentes eine sehr wichtige Grösse.

¹⁾ Wir gebrauchen eine neue Formulierung des Vektormodells, die auch in „L. PAULING and S. GOUDSMIT: *Linespectra*“ angegeben wird. In der älteren Fassung waren die Absolutwerte der Vektoren l_i , j_i , und s_i , und die „Verfeinerungen“ traten viel mehr in den Vordergrund; man durfte diese Vektoren dann z. B. nicht, wie die der neuen Formulierung einfach geometrisch zusammensetzen. Im Zusammenhang hiermit scheint es auch übersichtlicher dem Spinmoment den Wert $\frac{1}{2}\sqrt{3} \cdot h/2\pi$ zuzuschreiben (Absolutwert) als den gebräuchlichen Wert $\frac{1}{2} \cdot h/2\pi$ (Komponente einer bestimmten Richtung entlang).

²⁾ G. E. UHLENBECK und S. GOUDSMIT, *Naturw.* 13, 953, 1925.

Diese Projektion sei:

$$\mu_j = j_i \cdot g \cdot \frac{h}{2\pi} \frac{e}{2mc} \dots \dots \dots (43)$$

g ist der s.g. Aufspaltungsfaktor von LANDÉ¹⁾. Durch Auswertung der Kosini findet man für g den Ausdruck:

$$g = 1 + \frac{j_i(j_i + 1) + s_i(s_i + 1) - l_i(l_i + 1)}{2 j_i(j_i + 1)} \dots \dots \dots (44)$$

Ist also $l_i = 0$, hat man also nur mit den Spinmomenten zu tun, so ist $g = 2$. Wäre in der Form. (44) $s_i = 0$ so wäre $g = 1$. Wie man einfach einsieht, ist g das Verhältniss der Projektion des magnetischen auf der Richtung des mechanischen Momentes, zu dem magnetischen Moment, das zu gleichem totalen mechanischen Moment gehören würde, wenn diese nur von Bahnbewegungen herrührte.

Bestimmt man auf irgend eine Weise die Komponente des mechanischen Momentes in einer bestimmten Richtung, so wird man für diese Komponente $m_i \cdot h/2\pi$ finden, wo m_i einen der Werte: $j_i, j_i - 1, \dots, -\frac{1}{2}, +\frac{1}{2}, \dots, j_i - 1, j_i$ hat. (Diese Komponente bleibt also stets kleiner als der Absolutwert des Momentes).

Mittels einer Bestimmung des Aufspaltungsfaktors kann man also die Anteile, welche Bahnmoment und Spinmoment am Totalimpuls haben, trennen.

§ 17. Der Fall mehrerer Elektronen.

Betrachtet man den Fall mehrerer Elektronen, so müssen die mechanischen und magnetischen Momente der einzelnen Elektronen vektoriell zusammengesetzt werden. Aus dem im vorigen Paragraphen über die Bedeutung der Quantenzahlen gesagten, folgt dass vollständig besetzten Untergruppen und Unterschalen weder ein mechanisches, noch ein magnetisches Moment zukommt. Was die übrigen Elektronen anbelangt, ihre Momente können bei festgelegter n_i und l_i im Allgemeinen noch auf verschiedene, mit dem PAULI-Verbot verträgliche, Weisen zusammengesetzt werden.

In den meisten der bisher analysierten Spektren tritt das s.g. RUSSELL-SAUNDERSsche Koppelungsschema auf. Das heisst: die

¹⁾ A. LANDÉ, *Z. f. Phys.*, 5, 231, 1921.

Spinimpulsmomente werden zusammen zu einem Gesamtspinmoment $s \cdot h/2\pi$ gekoppelt, und die Bahnmomente zu einem Gesamtbahnmoment $l \cdot h/2\pi$; diese beiden werden dann zum Gesamtmoment des Atoms $j \cdot h/2\pi$ zusammengesetzt. Diese stufenweise Zusammensetzung der Vektoren bedeutet das Folgende: die Spinvektoren der verschiedenen Elektronen prezedieren schnell um ihre Resultante, die Bahnvektoren auch schnell um die ihrige, diese beiden prezedieren viel langsamer um die Totalresultante, welche fest im Raum orientiert ist. Es scheint also dass die Wechselwirkungen der Spins unter einander und der Bahnen unter einander, viel stärker ist, als die zwischen Spin und Bahn des einzelnen Elektrons. Auf die Ursachen dieser unerwartet starken Wechselwirkungen besonders zwischen den Spins, soll hier nicht näher eingegangen werden, und muss auf theoretische Verhandlungen verwiesen werden ¹⁾.

Es treten aber auch andere Koppelungsarten auf; besonders wenn die Elektronen zu verschiedenen Schalen gehören, ist die Wechselwirkung zwischen Spin und Bahn-Moment des einzelnen Elektrons von relativ grösserer Bedeutung.

Die Koppelung geschieht solcherweise, dass die Absolutgrösse des Gesamtspinmomentes $\sqrt{s(s+1)} \cdot h/2\pi$ ist; wo s eine ganze Zahl ist, wenn die Anzahl der Elektronen gerade ist, und eine halb-ganze Zahl, wenn die Elektronenanzahl ungerade ist. Ebenso ist die Absolutgrösse des Gesamtbahnmomentes $\sqrt{l(l+1)} \cdot h/2\pi$ wo l eine ganze Zahl ist.

Die Zusammensetzung der mechanischen, ebenso wie der magnetischen Momente geschieht vektoriell; zu den im vorigen Absatz genannten Bedingungen für die Absolutwerte von s und l kommt auch noch die Bedingung, dass j den Absolutwert $\sqrt{j(j+1)}$ hat, wo j ganz oder halbzahlig ist je nachdem s ganz oder halbzahlig ist. Deshalb ist nur eine endliche Anzahl von Zuständen möglich.

Für die Projektion des magnetischen auf der Richtung des mechanischen Momentes schreibt man wieder:

$$\mu_j = j g \frac{h}{2\pi} \frac{e}{2mc},$$

wo wieder gilt ²⁾

¹⁾ z. B. W HEISENBERG, *Z. f. Phys.*, 41, 239, 1927.

²⁾ Es bleibt immer $0 < g < 2$.

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

Da die Projektionen von s_i und l_i auf einer bestimmten Richtung immer höchstens gleich $s_i = \frac{1}{2}$ und l_i sind, gilt stets $s \leq \sum s_i$, und $l < \sum l_i$.

Man sagt, dass die verschiedenen Zustände, welche möglich sind bei einer Kombination von einem s - und einem l -Wert ein Multipllett bilden. Die Zahl $2s + 1$ wird die Multiplizität genannt.

§ 18. Termnomenklatur.

Will man einen gewissen stationären Zustand, ein Energieniveau, einen Spektralterm¹⁾ andeuten, so gibt man erst an in welchen Unterschalen die Elektronen sich befinden. Ein Elektron mit Quantenzahlen n_i , $l_i = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ nennt man ein $n_i s$ -, $n_i p$ -, $n_i d$ -, $n_i f$ -, $n_i g$ -, . . . Elektron.²⁾ Die Anzahl der Elektronen in einer Unterschale wird oben hinter der Andeutung der Unterschale gestellt.

Die Ar-Konfiguration mit zwei s -Elektronen in der K-Schale, mit zwei $2s$ - und sechs $2p$ -Elektronen in der L-Schale, und schliesslich zwei $3s$ - und sechs $3p$ -Elektronen in der M-Schale, wird dargestellt durch:

$$1s^2; 2s^2, 2p^6; 3s^2, 3p^6.$$

Dahinter schreibt man den Charakter des Termes. Einen Term mit $l = 0, 1, 2, 3, 4, \dots$ nennt man einen S-, P-, D-, F-, G-, . . . Term. Als Indizes werden dann noch die Werte von $2s + 1$ (Multiplizität) und j beigefügt: $^{2s+1}P_j$.

⁶G_{3/2} bedeutet also: $l = 4$ (wegen G), $s = \frac{5}{2}$, (wegen Sextett; 6) $j = \frac{3}{2}$.

Der Grundterm des dreifach ionisierten freien Chromatoms wird z. B. bezeichnet mit:

$$1s^2; 2s^2, 2p^6; 3s^2, 3p^6, 3d^3. {}^4F_{3/2}$$

weil $l = 3$, $s = \frac{3}{2}$, $j = \frac{3}{2}$.

Weitere Beispiele findet man in § 26.

¹⁾ Der Termwert ist die spektroskopische (kinetische + potentielle) Energie dividiert durch $+hc$. Manche Verfasser haben durch $-hc$ dividiert; um Verwirrung zu vermeiden gebrauchen wir immer die erstere Bezeichnung. Der niedrigste Term gehört also zum niedrigsten Energieniveau.

²⁾ Früher schrieb man auch oft n_{11} -, n_{12} -, n_{13} -, n_{14} -, n_{15} -, Elektron z. B. A. SOMMERFELD, *Atombau und Spektrallinien* 4^e Aufl. 1924 später auch n_{10} -, n_{11} -, n_{12} -, n_{13} -, n_{14} - Elektron, A. SOMMERFELD, l. c. 5^e Aufl. 1931.

§ 19. Der ZEEMAN-Effekt.

Auf ein freies Atom, welches ein magnetisches Moment besitzt, wirkt in einem äusseren Magnetfelde ein Kräftepaar. Infolgedessen, führt das mechanische Moment, wenn es immer dieselbe Richtung hat als das magnetische Moment eine s.g. LARMORprezession aus, mit der Frequenz $H \cdot e / 2mc$ um die Feldrichtung als Achse. Auch wenn die beiden Momente nicht dieselbe Richtung haben, aber die Prezession von l und s um j sehr schnell ist gegen eine LARMORprezession, führt das mechanische Moment solch eine Prezession aus.

In erster Näherung ist die Änderung der kinetischen Energie durch diese Prezession gleich dem Produkt der Prezessionsfrequenz mit der Projektion des mechanischen Momentes in der Feldrichtung, also:

$$\Delta W_{\kappa} = g \frac{h}{2\pi} \frac{e}{2mc} (j \cdot H) = \bar{\mu}_{\text{H}} \cdot H \dots (45)$$

da das mittlere magnetische Moment in der Feldrichtung, wegen der schnellen Prezession um die Richtung des mechanischen Momentes:

$$\bar{\mu}_{\text{H}} = \frac{(j \cdot H)g}{H} \frac{h}{2\pi} \frac{e}{2mc} \text{ ist.}$$

In § 5 haben wir gesehen, dass die Änderung der kinetischen Energie (die Änderung der Feldenergie fällt gegen den Induktionsstoss heraus) auch die der spektroskopischen Energie ist (und auch noch in der BOLZTMANNschen Verteilungsfunktion auftritt).

Die Projektion m_j von j auf der Feldrichtung kann (analog an der von j_i in willkürlicher Richtung) nur einen der $2j + 1$ Werte $-j, -j + 1, \dots, j - 1, j$ haben.

Man sieht also dass die Energie eines Zustandes des freien Atoms sich im Magnetfeld in $2j + 1$ Energien aufspaltet, welche aequidistant in energetischen Abständen von $g \cdot (h/2\pi) \cdot (e/2mc) \cdot H$ liegen ¹⁾, und mittlere magnetischen Momente in der Feldrichtung der Grössen $m_j \cdot g \cdot (h/2\pi) \cdot e/2mc$ haben ²⁾.

¹⁾ Es wird nun auch der Namen „Aufspaltungsfaktor“ für g klar.

²⁾ Wir gebrauchen den Namen ZEEMAN-Effekt für diese Aufspaltung der spektroskopischen Energieniveaux im Magnetfelde; die Aufspaltung der Spektrallinien, die auch mit demselben Namen angedeutet wird, hängt damit eng zusammen mittels der BOHRschen Frequenzbedingung $h\nu = W_1 - W_2$, wo W_1 und W_2 zwei spektroskopische Energieniveaux sind und ν die Frequenz einer ausgesandten oder absorbierten Spektrallinie ist.

Die so erhaltenen Zustände sind „einfach“, das heisst: sie sind durch äussere Einflüsse z. B. elektrische Felder nicht mehr aufzuspalten. Man sagt auch: die $(2j + 1)$ -fache Entartung eines Zustandes wird durch das Magnetfeld aufgehoben. Einfache oder nicht-entartete Zustände haben in der Statistik alle das aprioristische Gewicht $g_h = 1$. D. h. .: bei unendlich hoher Temperatur treten sie alle gleich häufig auf; und bei einer Temperatur T mit der relativen Häufigkeit $g_h e^{-W_h/kT} = e^{-W_h/kT}$. Ein k -fach entarteter Zustand hat das aprioristische Gewicht $g_h = k$.

Ist die LARMOBprezession nicht mehr langsam gegen die Prezession von l und s um j , so tritt der s.g. PASCHEN-BACK-Effekt ein. Im vollständigen PASCHEN-BACK-Effekt prezedieren l und s jedes für sich um die Feldrichtung, und ist die Wechselwirkung zwischen Spins und Bahnen erst in zweiter Näherung von Bedeutung. Da dieser Fall im Paramagnetismus nicht vorkommt diskutieren wir ihn nicht weiter.

§ 20. Das magnetische Moment bei BOLTZMANN-Verteilung über die Energieniveaus.

Spalten die Energieniveaus eines Systems isolierter Atome sich in einem äusseren Magnetfelde auf, so wird sich im thermodynamischen Gleichgewicht eine BOLTZMANN-Verteilung über die ZEEMAN-Komponenten eingestellt haben. Die Komponente des magnetischen Momentes in der Feldrichtung, welches das System dabei bekommt, kann man in einfacher Weise angeben.

Der Allgemeinheit wegen, wollen wir jetzt annehmen, dass die Atome nicht frei sind, sondern noch von ihren Nachbarn beeinflusst werden und zwar in solcher Weise dass man rechnen darf alsoob jedes Atom sich in einem äusseren Kraftfelde befindet. Die magnetischen Atome aber mögen unabhängig von einander sein, und ferner möge jedes Niveau noch mindestens zweifach entartet sein ¹⁾.

Das magnetische Moment in der Feldrichtung ist dann pro Atom:

$$\mu_H = \frac{\sum_{(m)} g_m \mu_H(m) e^{-W_m/kT}}{\sum_{(m)} g_m e^{-W_m/kT}}, \quad \dots \dots \dots (46)$$

wo die Zahl m die ZEEMAN-Komponenten der verschiedenen Niveaus charakterisiert und W_m den zu ihnen gehörigen Wert

¹⁾ Sieh § 21 für einen allgemeineren Fall.

der spektroskopischen Energie angibt. Diese ist gleich der Summe der potentiellen und kinetischen Energien, in erster Näherung wird sie gegeben durch:

$$W_m = W_h - \mu_H(h) H,$$

wo $\mu_H(h) = \mu_H(m)$.

Wir nehmen an, was in vielen Fällen zutreffen wird, dass auch immer ein zweiter Zustand mit der spektroskopischen Energie $W_{-m} = W_h + \mu_H(h) H$ besteht. Nimmt man dann diese Zustände immer paarweise zusammen und entwickelt man die Exponentialfunktionen nach Potenzen von $1/T$, so bekommt man in zweiter Näherung:

$$\mu_H = \frac{\overline{\mu_H^2(h)} \cdot H}{k(T - \theta \dots)} \dots \dots \dots (47)$$

wo $k\theta = \frac{\sum_{(h)} W_h g_h}{\sum_{(h)} g_h} - \frac{\sum_{(h)} W_h g_h \mu_H^2(h)}{\sum_{(h)} g_h \mu_H^2(h)} \dots \dots \dots (48)$

und $\overline{\mu_H^2(h)} = \frac{\sum_{(h)} \mu_H^2(h) g_h}{\sum_{(h)} g_h} \dots \dots \dots (49)$

Ist kT gross gegen die Energieunterschiede bei verschwindendem Felde, so bekommt man also in diesem Falle in zweiter Näherung das CURIE-WEISSsche Gesetz. $k\theta$ ist dann gleich dem energetischen Abstand zweier Schwerpunkte der Gruppe niedriger Niveaus: des „statistischen Schwerpunktes“ (jedes Niveau hat sein statistisches Gewicht) und des magnetischen Schwerpunktes (jedes Niveau hat überdies noch das Gewicht $\mu_H^2(h)$).

§ 21. Der Paramagnetismus nach der Quantenmechanik.

Die im vorigen Paragraphen gegebenen Ausführungen bleiben zum Teile gültig, wenn man quantenmechanisch rechnet, und damit auch das gefundene Resultat dass man als Folge der BOLTZMANN-Verteilung über die ZEEMAN-Aufspaltungen einiger Niveaus, bei genügend hoher Temperatur, eine paramagnetische Suszeptibilität erwarten muss, die dem CURIE-WEISSschen Gesetz folgt.

Man muss daran denken, dass nach der Quantenmechanik eine willkürliche Funktion der Koordinaten und Impulse des Systems, als Matrix dargestellt werden soll. Ist diese Matrix, zugleich mit der Energie eine Diagonalmatrix, so ist jedem Energieniveau ein gewisser Wert dieser Funktion zuzuschreiben. Für das magneti-

sche Moment ist dies z. B. der Fall, wenn l oder s null ist. Dann bleiben die oben gegebenen Ausführungen streng richtig.

Ist weder s noch l null, so enthält die Vektormatrix des magnetischen Momentes auch Nichtdiagonalelemente und treten Komplikationen auf.

Die quantenmechanische Berechnung zeigt¹⁾, dass jedem ZEEEMAN-niveau (m) im Feld ein magnetisches Moment:

$$\mu_H(m) = M_H(m, m) + H \sum_{(m')} \frac{2 |M_H(m, m')|^2}{W_{m'} - W_m} \quad (50)$$

zukommt, wo $M_H(m, m')$ ein Element der Matrix des magnetischen Momentes in der Feldrichtung, und W_m und $W_{m'}$ die Energien der Zustände (m) und (m') bedeuten.

Ausser dem Moment, unabhängig von der Grösse des Magnetfeldes, das jeder ZEEEMAN-Komponente zukommt, tritt also auch noch ein „Polarisationsmoment“ auf, welches von den Nichtdiagonalelementen bestimmt wird. Ein Nichtdiagonalelement gibt im tiefsten der zwei Zustände, zu welchen es gehört, Anlass zu einem Beitrag positiven Vorzeichens, im höheren zu einem Beitrag negativen Vorzeichens. Der erste Beitrag wäre als paramagnetisch, der zweite als diamagnetisch zu bezeichnen. Sind die statistischen Gewichte der beiden Zustände gleich, so sind die beiden Terme, bis auf das Vorzeichen, gleich.

Setzen wir zur Vereinfachung H_K gleich H_{eff} (sieh § 8), was darauf hinausläuft dass wir den LORENTZfaktor weglassen (der doch nur bei den sehr grossen Suszeptibilitäten, welche bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffs und Heliums auftreten können, wichtig ist), so können wir, wenn kT gross gegen die ZEEEMAN-Aufspaltungen ist, für die Suszeptibilität: $\chi = N \mu_H / H$ schreiben:

$$\chi = N \frac{\sum_{(h)} g_h e^{-W_h/kT} \left[\frac{|M_H(h, h)|^2}{kT} + \sum_{(h')} \frac{2 |M_H(h, h')|^2}{W_{h'} - W_h} \right]}{\sum_{(h)} g_h e^{-W_h/kT}} \quad (51)$$

wo N die Totalanzahl der betrachteten magnetischen Moleküle im Gramm ist. Wir haben in (51), wenn zu einem Niveau (m) ein Niveau ($-m$) im Sinne des vorigen Paragraphen gehört, angesetzt:

$$|M_H(h, m')|^2 = \frac{1}{2} [|M_H(m, m')|^2 + |M_H(-m, m')|^2] = \frac{1}{2} |M_H(m', h)|^2$$

und $g_h = g_m + g_{-m} = 2$.

In anderen Fällen ist einfach (h) für (m) eingeführt worden.

¹⁾ Sieh besonders J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 31, 587, 1928.

Im Allgemeinen wird also der Verlauf der Suszeptibilität als Funktion von T sehr kompliziert sein.

Kann man aber die Energieniveaus in zwei Gruppen verteilen, derart dass die Abstände der Niveaus der einen Gruppe (die niedrigen Niveaus (h, h') zum niedrigsten Niveau klein gegen kT sind; die Abstände der zweiten Gruppe (die hohen Niveaus (h'') zu diesem Niveau aber gross gegen kT sind, so findet man, bei Entwicklung der Exponentialfunktionen in zweiter Näherung:

$$\chi = \frac{N \sum_{(h)} \sum_{(h')} g_h |M_{\mathbb{H}}(h, h')|^2}{\sum_{(h)} g_h \cdot k(T - \theta)} + N\alpha \dots \dots (52)$$

wo

$$\alpha = \frac{2 \sum_{(h)} \sum_{(h'')} \frac{g_h |M(h, h'')|^2}{W_{h''} - W_h}}{\sum_{(h)} g_h} \dots \dots \dots (53)$$

und

$$k\theta = \frac{\sum_{(h)} g_h W_h}{\sum_{(h)} g_h} - \frac{\sum_{(h)} \sum_{(h')} g_h W_h |M(h, h')|^2}{\sum_{(h)} \sum_{(h')} g_h |M(h, h')|^2} \dots \dots (54)$$

Ausser dem erwarteten (meist kleinen) Temperatur-unabhängigen Term als Folge der Polarisationsmomente finden wir also wieder das CURIE-WEISSsche Gesetz.

Es scheint zunächst sonderbar, dass im Zähler die Diagonal- und die Nichtdiagonalelemente zwischen den niederen Zuständen, eine gleiche Rolle spielen. Dies wird aber klar, wenn man bedenkt, dass von zwei Niveaus als Folge des Polarisationsmomentes, das untere einen paramagnetischen Beitrag liefert, das obere aber einen diamagnetischen. Ist die Verteilung den aprioristischen Gewichten gemäss, so sind beide Beiträge, bis auf das Vorzeichen gleich und heben sie sich also gegenseitig auf. Da aber die Temperatur nicht unendlich hoch ist, resultiert ein paramagnetischer Effekt, der desto kleiner ist, je mehr die Verteilung den aprioristischen Gewichten gemäss ist, also je höher die Temperatur ist. In erster Näherung bekommt man aus dieser Betrachtung des Nichtdiagonalelementes zwischen zwei Zuständen einen Paramagnetismus, der umgekehrt proportional mit T ist.

Weiter sieht man dass $k\theta$ wieder als Differenz zweier energetischen Schwerpunkte auftritt; bei dem magnetischen Schwerpunkt spielen nun auch die Polarisationsmomente eine Rolle.

Man muss sich nun nicht etwa vorstellen, dass der Temperatur-unabhängige Term, der jedem Energieniveau zukommt, erst bei

der quantenmechanischen Behandlung hervortreten kann, und nicht in unserem halb-klassischen Bilde des Vektormodells zu demonstrieren wäre. Im freien Atom hat z. B. der Spinvektor für sich, die Tendenz zweimal so schnell im Magnetfeld zu prezedieren als der, mit ihm gekoppelten, Bahnvektor. Ist diese Koppelung nun nicht unendlich stark, so äussert sich diese Tendenz in einer kleinen Ungleichmässigkeit in der Prezession um j , welche Anlass gibt zu einem kleinen Polarisationsmomente, positiven oder negativen Vorzeichens, proportional mit H .

Auch die STARK-Effekte in elektrischen Feldern, können die Ursache des Auftretens von Nichtdiagonaltermen sein, welche dann zwischen den Komponenten einer STARK-Effektaufspaltung bestehen. Sowie im vorigen Beispiel eine Konkurrenz da war zwischen Spin-Bahn-Koppelung und Magnetfeld, besteht sie hier zwischen elektrischem Feld und Magnetfeld. Wegen der relativen Kleinheit der STARK-Effektaufspaltungen, können diese Beiträge zur Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen sehr beträchtliche Werte haben.

Es muss noch bemerkt werden, dass mit dem Polarisationsmoment auch natürlich noch eine Änderung der spektroskopischen Energie zusammen geht¹⁾ (es gilt $\mu_H = -dW_{sp}/dH$, sieh § 4), dass aber diese Änderung meistens zu klein ist, um im BOLTZMANN-Faktor merklichen Einfluss auszuüben.

§ 22. Die Interpretation der CURIE-Konstante und der Konstante Θ .

Nach Gl (52) tritt als CURIE-Konstante (sieh § 9) der Ausdruck auf:

$$C = N_L \frac{\sum_{(h)} \sum_{(h')} g_h |M_H(h, h')|^2}{\sum_{(h)} g_h} = N_L \frac{\sum_{(m)} \sum_{(m')} g_m |M_H(m, m')|^2}{\sum_{(m)} g_m} \quad (55)$$

Nun besagt das s.g. Prinzip der spektroskopischen Stabilität, welches von BORN, HEISENBERG und JORDAN²⁾ aufgestellt und später von VAN VLECK³⁾ allgemein bewiesen wurde, folgendes: Hat man eine willkürliche quantentheoretische Grösse F , also

¹⁾ Der s.g. quadratische ZEEMAN-Effekt.

²⁾ M. BORN, W. HEISENBERG und P. JORDAN, *Z. f. Phys.*, 35, 557, 1926.

³⁾ J. H. VLECK, *Phys., Rev.*, 29, 727, 1927.

Vgl. besonders auch M. BORN und P. JORDAN, *Elem. Quantenmechanik*.

eine Matrix, die eine Funktion der Koordinaten und Impulse eines Systems ist, und hat die Quantenzahl t geringen ¹⁾ Einfluss auf die Energie des Systems, so ist $\sum_{(m)} \sum_{(m')} F(s, t; s' t')$ wo s die anderen Quantenzahlen symbolisiert, unabhängig von der Weise, auf welche die Entartung des Systems in Bezug auf die Quantenzahl t aufgehoben wird.

Also sieht man, dass wenn man für $F(s, t; s' t')$ nimmt: $M_H^{-1}(s, m; s, m')$ die CURIE-Konstante unabhängig sein wird von Art und Grösse der Aufspaltung der Grundterme; dies gilt zwar nur wenn die Aufspaltungen klein sind gegen die Abstände zu den hohen Niveaus, aber diese Bedingung ist von vornherein erfüllt, da kT gross gegen die Aufspaltungen der niedrigen Niveaus und klein gegen die Abstände zu den hohen Niveaus ist.

Die obige Betrachtung ist sehr wichtig für das Verständniss des Benehmens der paramagnetischen Substanzen. Sie gibt an, warum bei verschiedenen Stoffen, wo zwar immer dasselbe Ion vorliegt, dasselbe aber bestimmt nicht als frei betrachtet werden kann, die CURIE-Konstante denselben Wert hat, wie sie beim freien Ion haben würde; die einzigen Bedingungen sind, dass die durch die Störungen der Nachbaratome bedingten Aufspaltungen klein gegen kT sind, und dass die Abstände der anderen Niveaus des freien Ions zum Grundterm gross gegen kT sind.

Die Grösse von θ aber wird gerade von den genannten kleinen Aufspaltungen bestimmt und ist, wie gesagt, einfach als Differenz zweier energetischen Schwerpunkte aufzufassen. Und es ist zu verstehen dass sie von Substanz zu Substanz variieren kann. ²⁾

Eine andere Frage ist, ob in allen vorkommenden Fällen θ auf diese Weise verstanden werden soll.

Von WEISS und seinen Mitarbeitern ist die Existenz von einem θ stets aufgefasst worden als Zeichen des Bestehens eines „molekularen Feldes.“ Denkt man sich nl., dass die potentielle Energie einen Term enthält proportional mit der Magnetisierung, so bekommt man, wenn man nur ein einziges Grundniveau des freien Ions betrachtet, streng das CURIE-WEISSsche Gesetz (über einer gewissen Temperatur: der CURIE-Temperatur; und bei nicht allzu grossen Feldern). WEISS ³⁾ hat versucht diese Auffassung, die dem Bilde entspricht,

¹⁾ streng: keinen Einfluss.

²⁾ Es soll hier aber ausdrücklich bemerkt werden dass auch θ nach Gl (54) berechnet in vielen Fällen in erster Näherung null zu sein scheint.

³⁾ z. B. P. WEISS, *J. de Phys.*, 6, 661, 1907 und 1, 1, 1930.

das man sich vom Paramagnetismus ferromagnetischer Metalle über der CURIE-Temperatur gemacht hat, und die auch für flüssige Stickstoff-Sauerstoff-Gemische zuzutreffen scheint, zu stützen durch das Argument, dass die Messresultate auf eine strenge Gültigkeit des Gesetzes hinweisen und die Deutung des θ -Gliedes als zweiter Term einer Reihenentwicklung kaum zulassen würden.

Wir sind nicht dieser Meinung, und möchten bemerken, dass nur Messungen, wo T sich um eine Grössenordnung ändert oder bis zur Grössenordnung von θ herabgeht, diese Frage entscheiden könnten. Und gerade aus derartigen Messungen haben wir den Eindruck bekommen dass das CURIE-WEISS-sche Gesetz nur gilt, wenn $\theta \ll T$.

Da die Aufspaltung der Grundterme durch Wechselwirkung mit den Nachbaratomen, uns eine natürlichere ¹⁾ Erklärung des Gesetzes zu liefern scheint als eine ziemlich rätselhafte Wechselwirkung zwischen oft ziemlich weit von einander liegenden magnetischen Atomen ²⁾, scheint es angebracht für die θ 's in der Gruppe der Seltenen Erden vorläufig erstere Erklärung anzunehmen. Andererseits scheint für das Verständniss der Eigenschaften der anhydrischen Salze der Fe-Gruppe eine starke Wechselwirkung zwischen den magnetischen Atomen wirklich wichtig zu sein.

Auch schon DEBIJE ²⁾ und CABRERA und PALACIOS ³⁾ haben versucht in einer mit unseren Ausführungen verwandten Weise, θ zu deuten.

Mit dem Argument, das WEISS selber und seine Schüler aus der Unabhängigkeit von der Konzentration von θ bei einigen Lösungen, gegen ihre Auffassung anführen, sind wir nicht einverstanden; vielmehr scheint uns von sekundären Ursachen in diesen Fällen mit kleinen Temperaturintervallen ein θ vorgetäuscht zu sein.

§ 23. Der Paramagnetismus bei abnehmender Temperatur.

Wie wir im vorigen Paragraphen gesehen haben, kann die Gültigkeit des CURIE-WEISS-schen Gesetzes in einem Temperaturintervall so interpretiert werden, dass die Energieniveaus des

¹⁾ Sieh jedoch Note 2 auf der vorigen Seite.

²⁾ P. DEBIJE, *Phys. Zschr.*, 27, 72, 1926.

³⁾ B. CABRERA und J. PALACIOS, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 24, 297, 1926.

Ions auseinander fallen in „hohe“ und „niedrige“ Niveaus in Bezug auf kT .

Wenn wir dann zu tieferen Temperaturen übergehen, und kT von der Grössenordnung der Energiedifferenzen der „niedrigen“ Niveaus wird, sind Abweichungen vom Gesetze zu erwarten. Der Verlauf der Suszeptibilität wird dann durch Gl (51) wiedergegeben.

Bei noch tieferen Temperaturen aber, wenn kT von der Grössenordnung der ZEEMAN-Aufspaltungen wird (Heliumgebiet), treten neue Komplikationen auf: χ wird dann feldabhängig.

Die Phänomene vereinfachen sich sehr, wenn dann ohne Magnetfeld keine Niveaus mehr vorkommen, welche auf einem Abstand, klein gegen kT vom Grundniveau liegen.

Man kann die magnetischen Momenten, die zu den Komponenten der ZEEMAN-Aufspaltung gehören, mit Rücksicht auf dem BOLTZMANNfaktor summieren, und bekommt dann eine sg. paramagnetische Sättigungskurve ¹⁾ deren Gestalt von Anzahl und Abstand der Komponenten abhängt ²⁾. Die Nichtdiagonalelemente der Matrix des magnetischen Moments haben dann kaum einen Einfluss (die Wechselwirkungsmomente der ZEEMAN-Niveaus unter einander verschwinden):

$$\mu_H = \frac{\sum_m |M_H(m, m)| e^{\frac{M_H(m, m)H}{kT}}}{\sum_{(m)} e^{\frac{M_H(m, m)H}{kT}}} \dots \dots \dots (56)$$

Ist das Grundniveau nur zweifach entartet, so hat die Sättigungskurve die Form eines tgh.:

$$\mu_H = |M_H(m, m)| \operatorname{tgh} \frac{|M_H(m, m)| \cdot H}{kT} \dots \dots \dots (57)$$

für jede Richtung des Kristalls (sich § 32).

Ist das Grundniveau einfach, so existiert nur ein Temperatur-unabhängiger Paramagnetismus.

Kommen auch ohne Feld noch Aufspaltungen vor, so muss man bei schwachen Feldern noch den Wechselwirkungsmomenten zwischen den Niveaus; Rechnung tragen bei stärkeren Feldern

¹⁾ Eine Kurve, die für verschiedene Orientierungen des Kristalls gegen dem Magnetfeld verschieden sein wird.

²⁾ Von BRILLOUIN und von NIESSEN sind die zu erwartenden Sättigungskurven für frei Ionen angegeben worden. L. BRILLOUIN, *Journ. de Phys.*, 8, 74, 1927. K. F. NIESSEN, *Phys. Rev.*, 34, 253, 1929.

treten sogar PASCHEN-BACK-Effekten auf und das Problem wird also sehr kompliziert ¹⁾).

Bemerkung bei der Korrektur:

Kürzlich hat HALPERN einige interessante Bemerkungen gemacht über die paramagnetische Sättigung.

Der Kernpunkt seiner Betrachtungen ist wohl dass, es wegen des geringen Entropieinhalts der Kristallschwingungen bei den Temperaturen des flüssigen Heliums, unmöglich sein wird von einem Zustand paramagnetischer Sättigung adiabatisch einen Zustand zu erreichen wo zwei oder mehrere Niveaus pro Ion mit etwa gleicher Wahrscheinlichkeit besetzt sein können. Die Temperatur wird sich dann beim Abschalten des Feldes so lange erniedrigen bis kT kleiner ist als die Energieaufspaltungen bei verschwindendem Feld. Besonders bei ungerader Elektronenzahl, wo ein Term auch in willkürlichen elektrischen Feldern zweifach entartet bleibt, wird man sehr nahe an den absoluten Nullpunkt herankommen können, wenn nicht Resonanz-Austausch mit Nachbaratomen noch beträchtliche Aufspaltungen verursacht.

O. HALPERN, *Ann. der Phys.*, 12, 169, 1932.

P. DEBLJE, *Ann. der Phys.*, 81, 1124, 1926.

§ 24. Der Diamagnetismus.

In den Paragraphen 19 und 20 haben wir nur dem Term erster Ordnung in W_{Sp} Rechnung getragen. Schon in § 21 kamen wir zum Resultat, dass als Folge der Existenz von Nichtdiagonaltermen in der Matrix des magnetischen Momentes auch in W_{Sp} ein in H quadratisches Glied auftritt.

In diesem Paragraphen stossen wir noch auf einen solchen quadratischen ZEEMAN-Effekt, dessen Energie aber ebenfalls zu klein ist, um auf die BOLTZMANN-Verteilung einen merklichen Einfluss zu haben.

Sie tritt auf in der zweiten Näherung der kinetischen Energie der LARMOR-Prezession und beträgt:

$$\Delta' W_{Sp} = H^2 \frac{e}{8 m c^2} \sum R_{\perp}^2,$$

wo $\overline{R_{\perp}^2}$ das mittlere Quadrat des Abstands des Elektrons zum Kern, in einer Richtung senkrecht zum Felde, ist, und wo die Summation über alle Elektronen zu erstrecken ist. In der Quanten-

¹⁾ Sie für den Fall zweier nicht entarteten Niveaus: H. A. KRAMERS, *Comm. Leiden Suppl.*, 68b und die Paragraphen 31 und 32.

mechanik ¹⁾ tritt an Stelle von $\overline{R_1^2}$ das Diagonalelement auf der Matrix, die an Stelle von R_1^2 tritt.

Das dazu gehörige magnetische Moment, das einfach von der LARMOR-Prezession der negativen Ladungen der Elektronen herrührt, ist in Übereinstimmung mit:

$$\mu_H = - \frac{dW_{Sp}}{dH} : \dots \dots \dots (21)$$

$$\mu_H = - H \frac{e}{4 m c^2} \Sigma \overline{R_1^2} \dots \dots \dots (58)$$

Da μ_H immer das negative Vorzeichen hat, heben sich diese, unter dem Einfluss des Feldes erhaltenen Momente nicht wie die Momente erster Ordnung bei vollbesetzten Schalen gegenseitig auf. Der Diamagnetismus ist also eine Sache des ganzen Atoms, und nur sehr schwach abhängig von der Orientierung der wenigen Elektronen die sich in einer unvollständig besetzten Schale befinden. Der Diamagnetismus, der meistens auch nur schwach von T abhängt, kann also als konstantes Zusatzglied zum Paramagnetismus betrachtet werden.

Die für $\overline{R_1^2}$ aus dem Diamagnetismus gewonnenen Werte stimmen ziemlich gut überein mit den theoretisch aus obigen Vorstellungen zu erwartenden ²⁾. Das anomale Benehmen von Bi, Sb, Graphit, und noch einige anderen Stoffen scheint aber ein viel komplizierteres Phänomen zu sein ³⁾.

¹⁾ J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 31, 587, 1928.

²⁾ L. PAULING, *Proc. Roy. Soc., A*, 114, 181, 1927.
P. WEISS, *J. de Phys.*, VII, 1, 185, 1930.

³⁾ Sieh z. B. P. EHRENFEST, *Z. f. Phys.*, 58, 719, 1930.

W. J. DE HAAS und P. M. VAN ALPHEN, *Comm. Leiden*, 212a.

W. J. DE HAAS, *Nature*, 127, 335, 1931

und besonders die bald zu erscheinende Leidener Dissertation VAN ALPHEN'S.

KAPITTEL IV.

§ 25. Der Paramagnetismus der Salze und das periodische System.

Im Allgemeinen befinden die Elektronen in einem Ion sich in vollständig besetzten, s.g. abgeschlossenen Unterschalen. Hat man z. B. ein neutrales Metallatom, K oder Ca, so hat dieses 19 bzw. 20 Elektronen. Geht aber das Metallatom in den Ionenzustand über, so verliert es 1 bzw. 2 Elektronen. Das übrigbleibende Gebilde hat dann 1-bzw. 2-fache Elementarladung, und die 18 Elektronen haben die Ar-Konfiguration. In der K-Schale befinden sich dann 2, in der L-Schale 8 Elektronen, in den 3s- und 3p- Unterschalen 2 und 6 Elektronen, die 3d-Unterschale ist noch unbesetzt.

Beim neutralen Ca befinden sich die beiden Valenzelektronen in der 4s-Unterschale, haben da offenbar eine niedrigere Energie, als sie in der 3d-Unterschale haben würden. Bei zunehmender Kernladungszahl nimmt die Energie eines Elektrons in der 3d-Unterschale viel stärker ab als die eines Elektrons in der 4s- oder 4p-Unterschale, sodass schon bald ein Teil der Elektronen, die nicht zu den abgeschlossenen Unterschalen der Ar-Konfiguration gehören, in der 3d-Unterschale statt in den 4s- und 4p-Unterschalen der N-Schale einen Platz finden.

Geht nun ein Atom der auf Ca folgenden Eisen-Gruppe in den Ionenzustand über, so verliert es die Elektronen welche sich in der N-Schale befinden und oft noch eines (oder mehrere) seiner 3d-Elektronen. Die übrigen 3d-Elektronen haben dann eine zu niedrige Energie um sich unter dem Einfluss der Elektronenaffinität der Nachbar-Atome abtrennen zu lassen. Man kann aber verstehen dass, weil die übrigbleibenden 3d-Elektronen nicht sehr viel fester gebunden sind als die wohl abgelösten 3d- und 4s-Elektronen waren, verschiedene Wertigkeiten auftreten können.

Es bleiben also in der 3d-Unterschale noch mehrere Elektronen zurück und diese können dem freien Atom ein magnetisches Moment geben, und, wie wir im vorigen Kapittel gesehen haben, darum paramagnetische Erscheinungen verursachen. In der Tat zeigen die Ionen, welche den Ionen der Ar-Konfiguration folgen, paramagnetische Eigenschaften. (Fe-Gruppe) ¹⁾.

Es kommen noch andere Gebiete im periodischen System vor, wo Ionen unvollständig besetzte Unterschalen enthalten: die Gruppe der Seltenen Erden, wo die 4f-Unterschale, die Pd-Gruppe, wo die 4d-, die Pt-Gruppe, wo die 5d- und die U-Gruppe, wo die 6d-Unterschale vollendet werden.

Diese Gruppen sind auch die einzige im periodischen System, in welchen paramagnetische Eigenschaften in Ionen ²⁾ auftreten. In der Fe-Gruppe und der Gruppe der Seltenen Erden ist der paramagnetische Charakter am stärksten ausgeprägt.

Wenn man nun aus der Anzahl der Elektronen angeben könnte, wie die l_j und s_j der einzelnen Elektronen mit einander gekoppelt sind, also den Charakter des niedrigsten Energieniveaus des freien Ions angeben könnte, so würde man auch deren ZEEMAN-Effekt kennen und so die CURIE-Konstante unter den in § 21 gegebenen Bedingungen.

Dies leisten die HUNDSchen Regeln.

§ 26. Die HUNDSchen Regeln und ihre Anwendung auf die Ionen der Seltenen Erden.

Die HUNDSchen Regeln sind von HUND bei der Analyse der komplizierten Bogen- und Funkenspektren der Fe-gruppe aufgestellt worden, und haben sich nachher auch in anderen Gebieten des periodischen Systems bewährt. Sie haben in quantenmechanischen Rechnungen nullter Näherung von SLATER neulichst auch eine theoretische Begründung bekommen ³⁾.

Sie gelten für Elektronen in einer Unterschale eines freien Atoms und lauten:

¹⁾ Sieh R. LADENBURG, *Naturw.*, 8, 5, 1920.

²⁾ Wir lassen also dem Paramagnetismus von Molekülen und von Metallen ausser Betracht.

³⁾ SLATER gibt auch an, wo Abweichungen von den Regeln erwartet werden können. J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 34, 1239, 1929.

- 1°. Es gilt das Koppelungsschema von RUSSELL-SAUNDERS. Also werden die l_i zu einem l gekoppelt, die s_i zu einem s und diese beide zusammen zu j .
- 2°. Man wähle den Maximalwert von s , der mit dem PAULI-Prinzip verträglich ist.
- 3°. Man wähle dann den Maximalwert von l , der noch mit dem PAULI-Prinzip verträglich ist; man bekommt dann das niedrigste Multiplet.
- 4°. Der niedrigste Term hat $j = l - s$, wenn die Unterschale weniger als halb besetzt ist, und $j = l + s$, wenn sie mehr als halb besetzt ist.

Beispiele:

Das Ce^{+++} -Ion hat die Konfiguration $1s^2; 2s^2, 2p^6; 3s^2, 3p^6, 3d^{10}; 4s^2, 4p^6, 4d^{10}, 4f^1; 5s^2, 5p^6$ hat also 1 Elektron in der 4f-Unterschale; der niedrigste Term hat:

$$s = s_i = \frac{1}{2}, \quad l = l_i = 3 \quad j = l - s = 5/2;$$

ist also ein ${}^2F_{5/2}$ -Term.

Befinden sich 2 Elektronen in der nämlichen Unterschale (Pr^{+++}), so hat der niedrigste Term:

$$s = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1 \quad l = 3 + 2 = 5 \quad j = 5 - 1 = 4;$$

ist also ein 3H_4 -Term.

denn man sieht ein, dass $l = 3 + 3 = 6$ vom PAULI-Prinzip ausgeschlossen wird: wenn z. B. dann $j = 5$ und $m = 5$ wäre, so hätten die zwei Elektronen dieselben vier Quantenzahlen¹⁾.

Hat man 6 Elektronen, in der Unterschale (Eu^{+++}), so hat der niedrigste Term:

$$s = 6/2 = 3 \quad l = 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 = 3 \quad j = 3 - 3 = 0;$$

ist also ein 2F_0 -Term.

Ein Term mit $j = 0$, also ohne magnetisches Moment, geht immer dem S-Term, der die Mitte der Gruppe bildet, voran.

Hat man 7 Elektronen (Gd^{+++}), so hat der niedrigste Term:
 $s = 7/2 \quad l = 3 + 2 + 1 + 0 - 1 - 2 - 3 = 0 \quad j = 7/2 - 0 = 7/2;$
 ist ein ${}^8S_{7/2}$ -Term.

Jetzt müssen die folgenden Elektronen, da alle mögliche Projektionen von l_i auf j besetzt sind, ihre Spins entgegengesetzt zu denen der anderen Elektronen haben; s nimmt also wieder ab.

¹⁾ Weil die Quantenzahlen j_i und m_i wegen der Entkoppelung von Spin und Bahn des einzelnen Elektrons eigentlich nicht gut definiert sind, kann man statt sie z. B. die mittlere Summe von s_i und l_i in der Richtung von j , bzw. der Richtung des Feldes nehmen.

Mit 8 Elektronen (Tb^{+++}) hat der niedrigste Term:

$$s = 7/2 - 1/2 = 3 \quad l = 0 + 3 = 3 \quad j = 3 + 3 = 6$$

ist ein 7F_6 -Term.

Mit 10 Elektronen (Ho^{+++}) hat der niedrigste Term:

$$s = 7/2 - 3/2 = 2 \quad l = 0 + 3 + 2 + 1 = 6 \quad j = 6 + 2 = 8;$$

ist ein 5J_8 -Term.

Und so weiter bis 14 Elektronen (Lu^{+++} , auch wohl Cp^{+++} genannt); dann ist die Unterschale vollständig besetzt, und ist das Multiplett ein Singulett geworden:

$$s = 0 \quad l = 0 + 1 + 2 + 3 - 1 - 2 - 3 = 0 \quad j = 0 + 0 = 0;$$

ein 1S_0 -Term.

§ 27. Die Magnetonenzahlen der Ionen der Seltenen Erden.

Kennt man den Grundterm so kann man leicht den zu diesem gehörenden Aufspaltungsfaktor

$$g = 1 + \frac{j(j+1) + s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)}$$

berechnen; die Projektion des magnetischen Momentes in der Richtung des mechanischen ist dann:

$$\mu_j = g \sqrt{j(j+1)} \cdot \frac{e}{2mc} \cdot \frac{h}{2\pi}$$

Die CURIE-Konstante ¹⁾ wird:

$$C = \frac{N_L}{k} \frac{\sum_{(m)} \sum_{(m')} g_m |M_H(m, m')|^2}{\sum_{(m)} g_m} = \frac{N_L}{3k} g^2 j(j+1) \left(\frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi} \right)^2 \dots (60)$$

oder auch:

$$C = \frac{N_L \mu_j^2}{3k} = \frac{(N_L \mu_j)^2}{3R} \dots (61)$$

Jetzt kann man zum Vergleich mit den experimentellen Daten übergehen.

Man ist gewohnt, als Mass für die CURIE-Konstante die Anzahl WEISS-Magnetonen anzugeben; es wird dann $\mu_j = \mu$ aus der, auch in der klassischen Theorie²⁾ geltenden Gl (61) berechnet und in einer gewissen Einheit dem „WEISS-Magneton“ ausgedrückt.

¹⁾ Wegen des Prinzips der spektroskopischen Stabilität gilt $\sum_{(m)} \sum_{(m')} g_m |M_H(m, m')|^2 = \sum \sum g_m |M_x|^2 = \sum \sum g_m |M_y|^2 = \sum \sum g_m |M_z|^2 = \frac{1}{3} \sum_{(m)} \sum_{(m')} g_m [|M_x|^2 + |M_y|^2 + |M_z|^2] = \frac{1}{3} \mu_j^2 \cdot \sum_{(m)} g_m \dots (59)$

²⁾ Einstellung von Dipolen der Stärke μ , in einem Magnetfeld, ohne Einführung von Quantenbedingungen; θ ist dann null.

Das WEISS-Magneton ¹⁾ beträgt 1123,5 erg · gauss⁻¹ mol.⁻¹ (pro Grammion). Die Anzahl WEISS-Magnetonen berechnet man also aus der Formel:

$$p = \frac{\sqrt{3RC}}{1123,5} = 14,057 \sqrt{C} \dots \dots \dots (62)$$

In der Spalte 5 der Tab. I sind die also berechneten Magnetonenzahlen angegeben und in Fig. 1 sind sie gegen die Anzahl der Elektronen im Ion aufgetragen. Sieh § 34 für die Verantwortung der angegebenen Magnetonenzahlen.

Das Moment (e/2 m.c.) h/2 π nennt man wohl das BOHR-Magneton, es beträgt pro Grammion ²⁾, wenn man den spektroskopischen Wert ³⁾ von e/m verwendet 5564 erg gauss⁻¹ mol.⁻¹.

TABELLE I.

Anzahl Elektronen.	Ionen.	Grundterm.	P _{Hund}	P _{exp}
55	Ce+++ , Pr+++++	² F _{5/2}	12,56	12,4 ⁵ , 13
56	Pr +++	³ H ₄	17,72	17,9
57	Nd+++	⁴ J _{9/2}	17,92	18,1
58	Pr +++	⁵ J ₄	13,29	—
59	Sm+++	⁶ H _{5/2}	4,19	—
60	Eu+++	⁷ F ₀	0,00	—
61	Gd+++	⁸ S _{7/2}	39,31	39,1
62	Tb+++	⁷ F ₆	48,14	47,9
63	Dy+++	⁶ H _{15/2}	52,72	52,2
64	Ho+++	⁵ J ₈	52,53	52,0
65	Er+++	⁴ J _{15/2}	47,45	47,3
66	Tu+++	³ H ₆	37,44	36
67	Yb+++	² F _{7/2}	22,46	22,5

¹⁾ Wir gebrauchen des WEISS-Magneton als experimentelle Einheit; da Abänderungen einer experimentelle Einheit vermeden werden sollen, setzen wir der „klassischen“ Wert des WEISS-Magnetonen an, obwohl WEISS selber in letzterer Zeit den Wert 1125,6 erg · gauss⁻¹ mol.⁻¹ angibt.

CABRERA gebraucht 1124,9 erg · gauss⁻¹ mol.⁻¹.

²⁾ Als LOSCHMIDTSCHER Zahl ist der aus den MILLIKANSCHEN e-Bestimmungen folgende Wert gebraucht worden: 6,017 · 10²³. Sieh: R. T. BIRGE, *Phys. Rev. Supp. 1*, 1929, C. J. GORTER, *Vlaamsch W. en N. Tijdschrift*, 5, 103, 1931.

³⁾ Da die paramagnetischen Erscheinungen aufs engste mit dem ZEEMAN-Effekt zusammenhängen, aber gar nicht mit der in Elektronenstrahlmessungen verwendeten Bündel freier Elektronen scheint es angemessen den „spektroskopischen“ e/m-Wert zu gebrauchen. Ausserdem weisen die letzten Elektronenstrahl-Messungen auch auf den „spektroskopischen“ Wert hin. C. T. PERRY und E. L. CHAFFÉE, *Phys. Rev.*, 36, 904, 1930.

Das Verhältnis der beiden Einheiten beträgt 4,952.

Die von der HUNDSchen Theorie vorhergesagten Magnetoneinheiten (in WEISS-Einheiten) betragen also ¹⁾:

$$p = 4,952 g \sqrt{j(j+1)} \dots \dots \dots (63)$$

Sie sind in die Spalte 4 der Tab. I eingetragen worden, und als ausgezogene Linie in Fig. 1.

Wie man sieht ist die Übereinstimmung mit den aus den HUNDSchen Regeln anzugebenden Zahlen sehr gut.

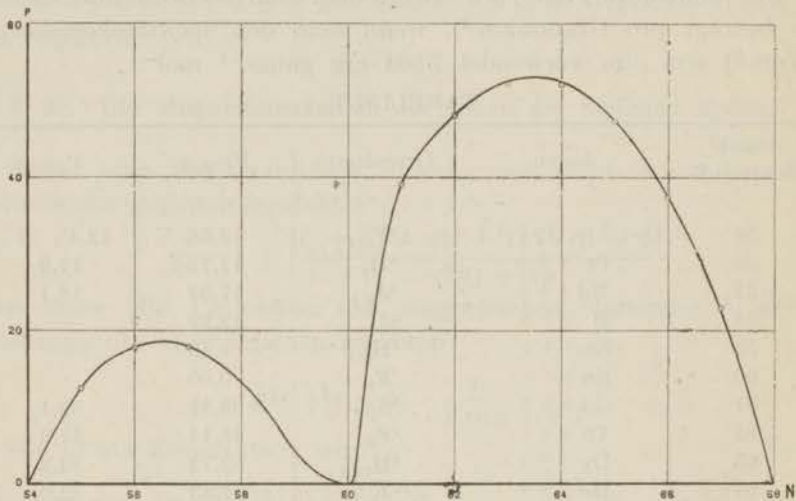


Fig. 1.

Für II^{+++} , Sm^{+++} , und Eu^{+++} sind keine Magnetoneinheiten angegeben worden; II ist noch nicht genügend rein hergestellt worden ²⁾, um für magnetische Messungen in Betracht zu kommen; und Sm^{+++} und Eu^{+++} folgen das CURIE-WEISSsche Gesetz nicht, die Suszeptibilität variiert zu wenig mit der Temperatur. Früher sind für diese Ionen wohl Magnetoneinheiten angegeben worden ³⁾;

¹⁾ C. J. GORTER, *Nature*, 128, 68, 1931.

²⁾ Nach einer Privatmitteilung von Prof. URBAIN soll es sogar sehr fraglich sein ob das Element 61 überhaupt als entdeckt gelten kann.

³⁾ z. B. B. CABRERA, *C. R.*, 180, 669, 1925.

St. MEYER, *Phys. Z.schr.*, 26, 51 und 478, 1925.

H. DECKER, *Ann. der Phys.*, 79, 324, 1926.

B. CABRERA und A. DUPERIER, *C. R.*, 188, 1640, 1929.

diese beruhen aber entweder auf Messungen bei nur einer Temperatur, unter der falschen Annahme $\theta = 0$ (waren also identisch mit unserer „effektiven Magnetonzahl“ siehe § 33) oder auf eine Anwendung des CURIE-WEISS-schen Gesetzes, bei einem grossen $|\theta|$ -Wert.

Die prinzipielle Erklärung dieser Tatsachen wird im nächsten Paragraphen gegeben.

§ 28. Der VAN VLECKsche temperaturunabhängige Paramagnetismus.

Wie wir in § 21 gesehen haben, hat VAN VLECK ¹⁾ zuerst angegeben, dass die Nichtdiagonalelemente in der Matrix des magnetischen Momentes Anlass geben können zu einer temperaturunabhängigen Polarisation. Er hat auch zwei Gründe angegeben, warum dieser temperaturunabhängige Term kurz vor der Mitte einer Periode besonders hervortreten soll.

Erstens werden die Wechselwirkungsmomente $|M(h, h'')|^2$ besonders gross zwischen den neben einanderliegenden Niveaus eines Multipletts, wenn l und s entgegengesetzt gerichtet sind, sie werden nl. für das freie Atom:

$$\left[|M(h, h'')|^2 = \frac{[(s+1+1)^2 - (j+1)^2][(j+1)^2 - (s-1)^2]}{4(j+1)} \left(\frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi} \right)^2 \right] \quad (64)$$

wenn $j'' = j + 1$

Zweitens ist gerade in diesem Falle die im Nenner von Gl (50) vorkommende Energiedifferenz zwischen dem niedrigsten und dem zweitniedrigsten Term besonders klein ²⁾.

Und drittens ist, wegen der entgegengesetzten Orientierung von Spin und Bahn der Diagonalterm des magnetischen Momentes nicht gross, sodass der temperaturunabhängige Term in der Suszeptibilität bald relativ grossen Einfluss bekommt.

Nach GOUDSMIT ³⁾ ist der Energieunterschied zwischen den niedrigsten Termen des freien Ions

$$\Delta W_{Sp} = R h \left(\frac{2\pi e}{h c} \right)^2 \frac{(Z - \delta)^4 (j + 1)}{n_i^3 l_i (2 l_i + 1) (l_i + 1)} \cdot \cdot \cdot \cdot \quad (65)$$

wobei δ die s.g. partielle Abschirmungskonstante und R die RYDBERG-

¹⁾ J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 31, 587, 1928.

²⁾ Schwache Koppelung zwischen Spin- und Bahn-Vektor.

³⁾ S. GOUDSMIT, *Phys. Rev.*, 31, 946, 1928.

J. H. VAN VLECK und A. FRANK, *Phys. Rev.*, 34, 1494, 1929.

Konstante ist ¹⁾. Nimmt man für δ den oft gebrauchten Wert 34, so folgt für den Abstand der zwei niedrigsten Niveaus vom freien Sa^{+++} -bezw. Eu^{+++} -Ion: 930 bzw. 255 cm^{-1} und für die temperaturunabhängige Suszeptibilität des niedrigsten Niveaus $780 \cdot 10^{-6}$ bzw. $7950 \cdot 10^{-6}$ pro Grammion, während bei $T = 300^\circ$ der dem CURIE-WEISSSchen Gesetze folgende Term $296 \cdot 10^{-6}$ bzw. 0 sein müsste.

Obgleich die Größenordnung stimmt, ist bei genauerer Betrachtung die Übereinstimmung keineswegs gut zu nennen, ²⁾ ein Grund davon könnte sein, dass die eingesetzte Abschirmungskonstante zu viel von der wirklichen abweicht, aber man hat doch auch den Eindruck, dass besonders für Eu^{+++} , die Aufspaltungen von den Nachbaratomen herrührend, nicht mehr klein genug sind gegen die Multiplettaufspaltungen des freien Ions, um sie vernachlässigen zu dürfen.

Es scheint, dass auch für Pr^{+++} , aber besonders für Nd^{+++} , der temperaturunabhängige Term der Suszeptibilität, bei hohen Temperaturen einen sehr wesentlichen Beitrag zur Gesamtsuszeptibilität liefert ³⁾; für Bestimmungen der Magnetonzahlen sind dann Messungen angewiesen, an Substanzen mit kleinem $|\theta|$, bei tieferen Temperaturen.

§ 29. Die Magnetonzahlen in der Fe-Gruppe.

In Tabelle II und Fig. 2 sind die Magnetonzahlen zusammengestellt, welche unserer Meinung nach am Besten die Beobachtungsergebnisse beschreiben.

Eine Verantwortung der angegebenen Zahlen kann man in den Paragraphen 34 und 38 finden. Hier soll nur bemerkt werden, dass wir scharfe Selektion auf die für die Magnetonzahlen gebrauchten Messungen geübt haben. Es sind fast ausschliesslich

¹⁾ Die „partielle“ Abschirmungskonstante ist unabhängig von den Elektronen in den O- und P-Schalen, die „totale“ Abschirmungskonstante, die in den Ionisierungsspannungen auftritt, nicht. Sieh A. E. RUARK und H. C. UREY, *Atoms, Molecules, Quanta*, 1930, S. 255 und G. WENZEL, *Z. f. Phys.*, 16, 51, 1922.

²⁾ Sieh jedoch A. FRANK, *Phys. Rev.* 37, 467, 1931, und A. SERRES, *Dissertation Strassburg*, 1931 und § 35.

³⁾ C. J. GORTER, W. J. DE HAAS und J. V. D. HANDEL, *Comm. Leiden* 218b; der temperaturunabhängige Term wird bei $\delta = 34$ für Pr^{+++} und Nd^{+++} bzw. $96 \cdot 10^{-6}$ und $220 \cdot 10^{-6}$, während der temperaturabhängige Teil bei $T = 300^\circ$: $5300 \cdot 10^{-6}$ bzw. $5420 \cdot 10^{-6}$ pro Grammion betragen muss.

Messreihen gebraucht worden, wo bei verschiedenen Temperaturen gemessen wurde. Wenn sich nicht als erste gute Näherung das CURIE-sche Gesetz ergab, haben wir die Messungen für unseren Zweck gestrichen; mehrere anhydrische Salze und alle Oxyde blieben daher ausser Betracht; Messungen mit $|\theta| > 20$ sind selten gebraucht worden.

Die Messungen an Lösungen sind nur gebraucht worden, wenn das CURIE-sche Gesetz mit einer nur sehr kleinen Korrektion galt, und die Magnetonenzahl unabhängig von der Verdünnung war.

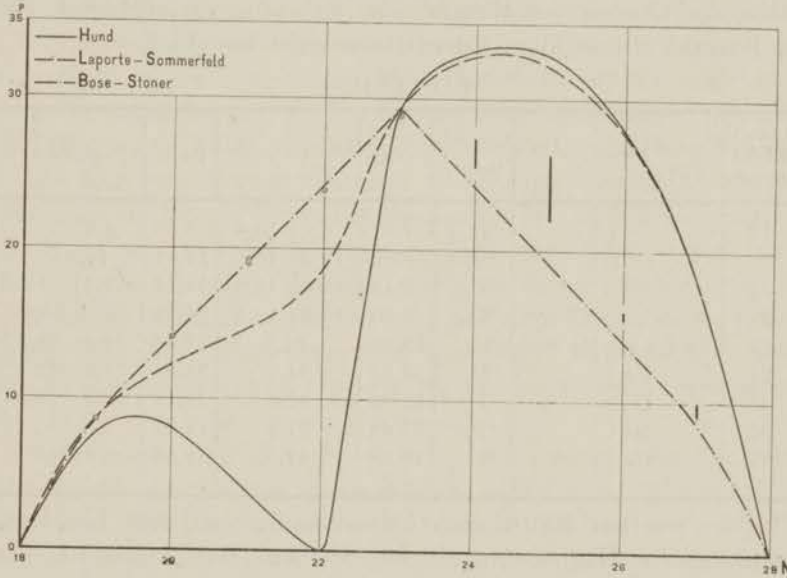


Fig. 2.

Da bei Lösungen die Wechselwirkungen mit den Nachbaratomen mehr als bei festen Stoffen mit der Temperatur variabel sein dürften, muss man mit denselben sehr vorsichtig sein; eine ziemlich kleine Änderung der Wechselwirkung wird leicht zu einem beträchtlichen scheinbaren $|\theta|$ Wert Anlass geben. Obwohl FREED¹⁾ die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität seiner Lösungen von V-Salzen nicht bestimmt hat, haben wir doch seine Zahlen angenommen, weil diese mit grösster Sorgfalt ausgeführten Messungen noch die beste Garantie geben, dass die angegebenen Konzentrationen der verschiedenen Ionen, wirklich vorhanden

¹⁾ S. FREED, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 49, 2456, 1927.

waren. Da das bei den meisten Lösungen zutrifft, haben wir mit FREED angenommen, dass bei den gebrauchten variierenden Verdünnungen $\theta \approx 0$ war. Wir geben diesen Fall so weitläufig wieder, weil es einer der wenigen Fälle ist, worin Mangel an Messungen es unmöglich machte eine strenge Auswahl auszuüben.

Die aus den HUNDSchen Regeln folgende Magnetonezahlen sind in Spalte 4 angegeben worden, und in der Figur wieder von der ausgezogenen Kurve.

Man sieht, dass die gefundenen Magnetonezahlen in der zweiten Hälfte der Gruppe von Substanz zu Substanz variabel sind. Für Cr, Fe und Mn ist dies jedenfalls weniger der Fall.

TABELLE II.

Anzahl Elek- tronen	Ionen.	Grund- term.	PHUND	PL-S	PB-ST	PEXP.
19	V++++; Ti+++	$^2D_{3/2}$	7,67	8,4; 10,4	8,58	8,6;—
20	V++++; Ti++	3F_2	8,09	13,3; 15,8	14,01	14;—
21	Cr+++; V++	$^4F_{3/2}$	3,48	13,0; 16,0	19,18	19,1; 19,0
22	Mn+++; Cr++	5D_0	0,00	15,6; 18,5	24,26	—; 23,9
23	Fe+++; Mn++	$^6S_{5/2}$	29,30	29,3	29,30	29,0; 29,1
24	Fe++	5D_4	33,22	31,9	24,26	25,5—27,5
25	Co++	$^4F_{9/2}$	32,85	32,5	19,18	22—26,5
26	Ni++	3F_4	27,68	27,5	14,01	16—17
27	Cu++	$^2D_{3/2}$	17,58	17,5	8,58	9—10

In der zweiten Hälfte der Gruppe kann man dem Ion keine wohldefinierte Magnetonezahl zuschreiben. Man findet für verschiedene Substanzen verschiedene Werte. In der Tabelle sind die äussersten Zahlen angegeben worden. Die Magnetonezahlen von Cr+++ , Fe+++ und Mn++ sind gewiss viel besser definiert.

Nur für Mn++ und Fe+++ stimmen die Magnetonezahlen gut mit den HUNDSchen Werten überein.

§ 30. Die Theorien von LAPORTE-SOMMERFELD und BOSE-STONER.

Zur Erklärung der Abweichungen der experimentellen Magnetonezahlen, von den aus den HUNDSchen Regeln erhaltenen, haben LAPORTE und SOMMERFELD¹⁾ schon in 1926 bemerkt,

¹⁾ O. LAPORTE und A. SOMMERFELD, *Z. f. Phys.*, 40, 333, 1926.

Es wurden die Magnetonezahlen der meist vorkommenden der von LAPORTE angegebenen Ionen in der Figur eingezeichnet. O. LAPORTE, *Z. f. Phys.*, 47, 761, 1928.

dass, wegen der geringeren „effektiven Kernladungszahl“¹⁾ ($Z - \delta$), die Multiplettaufspaltungen in der Fe-Gruppe nicht mehr, wie die der Seltenen Erden, gross gegen kT sind. Man müsste dann, statt mit HUND an zu nehmen, dass nur der niedrigste Term besetzt sei, eine BOLZMANN-Verteilung über die verschiedenen Multiplettterme ins Auge fassen.

Die quantitative Auswertung dieses Gedanken auf Grund der ziemlich gut bekannten partiellen Abschirmungszahlen ergab, wie man aus dem Vergleich der Spalten 5 und 7 und aus Fig. 2 sieht, eine vielleicht etwas bessere, aber doch keineswegs befriedigende, Übereinstimmung mit den experimentellen Daten. LAPORTE gab eigentlich unsere „effektiven Magnetonenzahlen“ an, siehe § 33, denn er mittelte mit Rücksicht auf die statistischen Gewichte und BOLZMANN-Faktoren einfach über die p 's der einzelnen Niveaus.

Die LAPORTE-SOMMERFELDSche Auffassung musste aber völlig verlassen werden auf Grund der Messungen bei tiefen Temperaturen. DE HAAS und GORTER²⁾ haben gezeigt, dass Chromalaun bis in das Gebiet des flüssigen Heliums (wo die paramagnetische Sättigung, sich schon bemerkbar macht) sehr gut dem CURIE-schen Gesetz folgt, mit einer Magnetonenzahl von 19,07, während man nach der LAPORTE-SOMMERFELD-schen Theorie bei tiefen Temperaturen den Wert $p = 3,84$ erwarten müsste.

Andererseits hat BOSE³⁾ bemerkt, dass, wenn man annimmt, nur die Resultante der Spinvektoren könne sich im Magnetfeld einstellen, die Übereinstimmung, besonders in der ersten Hälfte der Gruppe nicht schlecht wird. Die so zu erwartenden Magnetonenzahlen sind in der Spalte 6 von Tab. II und in Fig. 2 angegeben worden.

Dieser Gedanke ist später von STONER⁴⁾ und anderen Autoren⁵⁾ ausgearbeitet worden, und man kann jetzt zu dem folgenden Bilde kommen, welches den Charakter des Paramagnetismus in der Fe-Gruppe in grossen Zügen gut wiedergibt.

¹⁾ Siehe die Paragraphen 16 und 28.

²⁾ W. J. DE HAAS und C. J. GORTER, *Comm. Leiden* 208c.

³⁾ D. M. BOSE, *Z. f. Phys.*, 43, 864, 1927.

Siehe auch A. SOMMERFELD, *Z. f. Phys.*, 19, 221, 1923.

⁴⁾ E. C. STONER, *Phil. Mag.*, 8, 250, 1929.

⁵⁾ W. J. DE HAAS und C. J. GORTER, *Comm. Leiden*, 210d.

J. H. VAN VLECK, *Phys. Rev.*, 37, 467, 1931.

C. J. GORTER, *Physica*, 11, 171, 1931.

Die Wechselwirkung zwischen dem Metallion und seiner Umgebung ist derart, dass die Energieniveaus des freien Ions hierdurch Aufspaltungen erfahren, welche gross sind gegen die ursprüngliche Multiplettaufspaltung. (Das Ion der Fe-Gruppe ist viel weniger abgeschlossen als das einer Seltenen Erde, wo die magnetischen Elektronen von den voll besetzten 5s- und 5p-Unterschalen besser gegen äussere Einflüsse abgeschirmt sind; es kommen da auch keine Komplex-Verbindungen vor).

Die Folge solcher Aufspaltungen, wenn sie z. B. von den elektrischen Feldern der Nachbaratome verursacht werden, und die Feldern nicht zu symmetrisch sind, ist, dass so zu sagen nur der resultierende Spinvektor frei bleibt sich im Magnetfelde zu orientieren.

Wie VAN VLECK angegeben hat, sind die zwei Bedingungen für dieses Verhalten:

$$\text{I} \quad kT \gg \frac{(\Delta W_M)^2}{\Delta W_{St}} \dots \dots \dots (66)$$

$$\text{II} \quad kT \ll \Delta W_{St}$$

wo ΔW_M die Multiplettaufspaltung des freien Ions ist und ΔW_{St} von die STARK-Effektaufspaltung ¹⁾.

Aus diesen zwei Bedingungen folgt:

$$\text{III} \quad \Delta W_{St} \gg \gg \Delta W_M \dots \dots \dots (67)$$

eine Bedingung, die den Vorteil hat sich nur auf die Energieaufspaltungen zu beziehen.

Wie gesagt, darf die Symmetrie des elektrischen Feldes nicht zu hoch sein, sonst besteht doch noch die Möglichkeit, dass auch der Bahnvektor sich einstellen kann. (Sieh z. B. bei KRAMERS ²⁾ den zylindrisch-symmetrischen Fall). Diese Möglichkeit ist vorhanden wenn die Symmetrie des Feldes das zur Aufspaltung der Grössenordnung ΔW_{St} führt, derartig ist, dass das Atom auf einer drei- oder vier-zähligen Symmetrieache liegt.

Trifft die Voraussetzung III zu, so hat man eine Gruppe „niedrige“ Niveaus (h, h'), wobei:

$$\frac{\sum_{(h)} \sum_{(h')} g_h |M_B(h, h')|^2}{\sum_{(h)} g_h} = 4s(s+1) \left(\frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi} \right)^2 \dots \dots (68)$$

¹⁾ Wenn in dieser Arbeit über STARK-Effekt gesprochen wird, bezieht sich das auf die Aufspaltung in einem *inhomogenen* elektrischen Felde.

²⁾ H. A. KRAMERS, *Comm. Leiden Supp.* 68b.

Bei mittleren Temperaturen, wo kT also gross ist gegen die Aufspaltungen der niedrigen Niveaus (Bed. I), aber klein zu den Abständen der hohen Niveaus (Bed. II), findet man, dass das CURIE-WEISS-sche Gesetz gilt:

$$\chi = \frac{B}{T - \theta} \dots \dots \dots (69)$$

wo $k\theta$ wieder die bekannte Differenz¹⁾ zweierenergetisch en Schwerpunkte bedeutet. Als Magnetonzahl findet man den BOSE-STONER-schen Wert:

$$p = 4,952 \sqrt{4s(s+1)} \dots \dots \dots (70)$$

Erniedrigt man die Temperatur, so wird kT von der Ordnung der niedrigen Aufspaltungen, und man bekommt Abweichungen vom CURIE-WEISS-schen Gesetz.

Ist aber die Bedingung III nicht so streng erfüllt, so kann $\sum_{(h)} \sum_{(h')} g_h |M_{\mathbf{h}}(h, h')|^2 / \sum_{(h)} g_h$ ziemlich bald beträchtliche Abweichungen von dem BOSE-STONER-schen Wert bekommen. Dies wird auftreten können, wenn ΔW_M verhältnismässig gross ist, ein Fall der verwirklicht scheint im zweiten Teil der Fe-Gruppe. Ist z. B. nach LAPORTE für die Dublettaufspaltung des freien Ti^{+++} -Ions 385 cm.^{-1} zu erwarten, für die des freien Cu^{++} -Ions ist dies (wegen der grösseren effektiven Kernladung) 2130 cm.^{-1} . Bei Erniedrigung der Temperatur wird man keine Änderung der Magnetonzahl erwarten; Abweichungen vom CURIE-WEISS-schen Gesetze werden nur auftreten, wenn kT von der Ordnung von $(\Delta W_M)^2 / \Delta W_{St}$ wird. Wohl wird die Abweichung vom BOSE-STONER-schen Wert abhängen vom Charakter der elektrischen Felder, also von der Substanz, in welcher das Ion sich befindet. In der Tat sind gerade in dem zweiten Teil der Fe-Gruppe die Magnetonzahlen variabel mit der Substanz, bisweilen sogar mit der Vorbehandlung derselben.

Die Abweichungen sind bei Co^{++} am grössten. Hier scheint bei Zimmertemperatur kT auch nicht mehr gross gegen $(\Delta W_M)^2 / \Delta W_{St}$ zu sein (Bed. I), denn es treten grosse θ -Werte auf und bei tiefen Temperaturen immer beträchtliche Abweichungen (immer im selben Sinne) vom CURIE-WEISS-schen Gesetze.

¹⁾ Sieh die Paragraphen 20 und 21.

§ 31. Die Paramagnetische Drehung der Polarisationssebene.

Wenn ein polarisierter Lichtstrahl sich in einer Substanz parallel zu magnetischen Kraftlinien fortpflanzt, wird die Polarisationssebene des Lichtes gedreht.

In diamagnetischen Substanzen hat diese Drehung immer dasselbe Vorzeichen: die Drehung, wenn das Licht sich in der Richtung der Kraftlinien fortpflanzt, ist (für den Beobachter) eine Gegenzeigerdrehung. Man sagt, dass die Drehung dann das positive Vorzeichen hat.

Die Erklärung dieser Drehung ist die Folgende: die meisten Absorbtionslinien spalten sich im Magnetfeld auf in ZEEMAN-Komponenten (wenn die höher liegenden Energieniveaus wohl magnetisch sind). Die kurzwelligeren Komponenten absorbieren Licht, das in der Richtung des Magnetstromes zirkular polarisiert ist. Nun pflanzt sich immer als Folge der anomalen Dispersion, das Licht, das die selbe Drehrichtung hat wie die langwellige zweier Komponenten, langsamer fort, als das Licht, das zur kurzwelligen Komponente gehört¹⁾. Also bekommt man, wenn das Licht sich in der Richtung der Kraftlinien fortpflanzt, eine Gegenzeigerdrehung der Polarisationssebene; geht das Licht dieser Richtung entgegen, so ist die Drehung im Sinne der Zeiger.

Diese Drehung wird von BECQUEREL und DE HAAS²⁾ die diamagnetische Drehung genannt, sie wird also durch die entgegengesetzte Verschiebung der Absorbtionslinien für verschieden polarisiertes Licht, verursacht.

In paramagnetischen Substanzen hat man aber oft das andere Vorzeichen der Drehung; und beim Passieren einer Absorbtionslinie wechselt sogar häufig das Vorzeichen.

Die Ursache dieser Drehung ist nach JEAN BECQUEREL³⁾ darin zu suchen, dass, als Folge der BOLTZMANN-Verteilung über die ZEEMAN-Komponenten des Grundzustandes, die Intensitäten der Absorbtionslinien für die beiden Drehrichtungen des Lichtes auch nicht mehr gleich sind.

¹⁾ Dies gilt nur nicht zwischen den Komponenten einer magnetischen Aufspaltung.

²⁾ JEAN BECQUEREL und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden*.

³⁾ JEAN BECQUEREL, *Le Radium*, 4, 56, 1907 und 5, 17, 1908, *Comm. Leiden*, 193^a.

Sieh auch R. LADENBURG, *Z. f. Phys.*, 34, 898, 1925 und 46, 168, 1927.

Da eine Absorptionslinie zu beiden Seiten von anomaler Dispersion begleitet ist, tritt auch Ungleichheit dieser Dispersion auf¹⁾.

Denken wir uns, dass der Grundzustand sich nur in zwei ZEEMAN-Komponenten (m) — und ($-m$) aufspaltet, und dass ein Kristall, nur aus Atomen im m -Zustand bestehend, eine Drehung der Polarisationsebene von $\varrho_m^\infty(\lambda, T)$ verursachen würde, und wenn der Kristall nur aus Atomen $-m$ bestünde, eine Drehung $\varrho_{-m}^\infty(\lambda, T)$, so ist die totale Drehung:

$$\varrho = \frac{\varrho_m^\infty e^{\frac{\mu_H H}{kT}} + \varrho_{-m}^\infty e^{-\frac{\mu_H H}{kT}}}{e^{\frac{\mu_H H}{kT}} + e^{-\frac{\mu_H H}{kT}}} \dots \dots \dots (71)$$

wenn $\mu_H H$ die Energieaufspaltung des Grundzustandes angibt.

Sind mehrere ZEEMAN-Komponenten da, so muss über alle Paare summiert werden.

Hat man nur zwei Komponenten und liegt die gebrauchte Wellenlänge des Lichtes, weit von den „drehenden“ Absorptionslinien (ist also die diamagnetische Drehung dieser Absorptionslinien zu vernachlässigen), so wird:

$$\varrho_m^\infty(\lambda, T) = -\varrho_{-m}^\infty(\lambda, T) \dots \dots \dots (72)$$

und also

$$\frac{\varrho}{\varrho_m^\infty(\lambda, T)} = \operatorname{tgh} \frac{\mu_H H}{kT} \dots \dots \dots (73)$$

ein Gesetz, welches experimentell von BECQUEREL und DE HAAS bei Tysonit- und Xenotimkristallen gefunden wurde. $\varrho_m^\infty(\lambda, T)$ ist sehr langsam mit T , aber ziemlich schnell mit λ variabel.

Wird die zweifache Entartung aber von einem elektrischen Felde aufgehoben, und zieht man immer nur die zwei, bei dieser letzten Aufhebung entstandenen Zustände in Rechnung.

¹⁾ Und da die, einer Absorptionslinie begleitende, anomale Dispersion ihr Vorzeichen ändert, wenn man die Wellenlänge der Linie passiert, ändert auch der Beitrag der Linie zur Drehung das Vorzeichen; die Änderung kann beide Vorzeichen haben. (sich § 34).

die einen energetischen Abstand von $2K$ haben mögen, so wird die Drehung nach KRAMERS¹⁾)

$$\varrho = \varrho^\infty(\lambda, T) \frac{\mu_H H}{\sqrt{K^2 + \mu_H^2 H^2}} \operatorname{tgh} \frac{\sqrt{K^2 + \mu_H^2 H^2}}{k T} \dots (74)$$

Ist K verschwindend klein gegen kT , so geht diese Formel in (73) über. Wird K von der Grössenordnung von kT , so ändert sich die Gestalt der Sättigungskurve. Ist K gross gegen kT , so hat man eine temperatur-unabhängige Drehung, welche bei den erreichbaren Feldern proportional mit H ist.

Die Formeln (73) und (74) sind analog mit den für die Magnetisierung aufzuschreibenden Formeln²⁾)

$$\bar{\mu}_H = |M_H(h, h)| \operatorname{tgh} \frac{|M_H(h, h)| H}{k T} \dots (75)$$

und

$$\mu_H = \frac{|M_H(h, h)|^2 H}{\sqrt{K^2 + (M_H(h, h))^2 H^2}} \operatorname{tgh} \frac{\sqrt{K^2 + (M_H(h, h))^2 H^2}}{k T} \dots (76)$$

die man erhält, wenn man die Polarisationsmomente als Folge der Anwesenheit höherer Niveaus vernachlässigt. Dasselbe ist eigentlich bei der Drehung vernachlässigt worden; streng genommen gehören auch zu den Polarisationsmomenten optische Drehungen; diese sind aber keineswegs proportional zu den Moduli der Polarisationsmomenten.

Dies ist die Ursache, dass, was den temperaturunabhängigen Teil anbelangt Suszeptibilität und Drehung nicht einfach proportional sind.

Wenn diese temperaturunabhängige Drehungen klein sind, und man weit genug von den Absorptionslinien entfernt bleibt, kann man aber mit Hilfe der Drehung sehr schön und schnell die Gestalt paramagnetischer Sättigungskurven bestimmen. Absolutwerte findet man natürlich nicht, aber wenn das tgh.-Gesetz gilt, kann man, wo die Messungen grosser Drehungen sehr genau sind, gut das magnetische Momente μ_H des Grundzustandes aus der Gestalt der Sättigungskurve bestimmen.

¹⁾ H. A. KRAMERS, *Comm. Leiden Supp.*

²⁾ Sieh § 32.

§ 32. Paramagnetische Kristalle.

Ansätze zu einer Theorie der paramagnetischen Erscheinungen in Kristallen sind von BETHE¹⁾ und von KRAMERS²⁾ gemacht worden.

Vernachlässigt man die Wechselwirkung der magnetischen Ionen untereinander, so geht das Problem darauf hinaus, die möglichen Energieniveaus der magnetischen Ionen im Kristall zu bestimmen und den Charakter der Aufspaltungen und Verschiebungen, welche sie unter dem Einfluss von Magnetfeldern verschiedener Richtung aufweisen.

Die beiden Autoren beschreiben den Einfluss der Nachbaratome auf die magnetischen Ionen als die eines inhomogenen elektrischen Feldes, und suchen die Aufspaltungen die hierdurch in den Niveaus der freien Ionen zustandekommen, zu ermitteln. Es werden also erstens alle homöopolaren Wechselwirkungen, und zweitens alle zeitlichen Änderungen der elektrischen Felder ausser Betracht gelassen.

Mit Hilfe gruppentheoretischer Betrachtungen hat BETHE für verschiedene Fälle die Terme angeben können, welche bei den Aufspaltungen entstehen³⁾.

Die Eigenfunktionen eines entarteten Termes (h), bestehen aus einer willkürlichen linearen Kombination von g_h Eigenfunktionen. Diese Entartung wird nun im elektrischen Felde teilweise aufgehoben. In nullter Näherung treten noch Kombinationen der nämlichen g_h Eigenfunktionen auf, aber nur solche, die der Symmetrie des elektrischen Störungspotentials genügen.

Gehört nun zu einem Eigenwert (Energieniveau) nur eine Eigenfunktion, so kann er sich in einem Magnetfeld nicht mehr aufspalten werden; $M(h, h)$ ist dann also null. Aber es kann auch vorkommen, dass noch zweifache Entartung vorliegt, dann ist $M(h, h) \neq 0$ und wird der Term sich im Magnetfeld wohl aufspalten. Auch bei mehrfacher Entartung wird dies der Fall sein, aber dieser Fall wird bei nicht zu symmetrischen Feldern nur bei S-Termen vorkommen.

¹⁾ H. BETHE, *Ann. der Phys.*, 3, 133, 1929, *Z. j. Phys.*, 60, 218, 1930.

²⁾ H. A. KRAMERS, *Comm. Leiden Supp.* 68b und *Proc. Ac. Amst.*, 33, 959, 1930.

³⁾ Ein S-Term spaltet sich z. B. überhaupt nicht auf, ein P-Term sich nicht in einem kubischen Felde (in nullter Näherung).

KRAMERS hat bewiesen, dass ein nicht entarteter Term in einem elektrostatischen Felde nur vorkommen kann, wenn die Anzahl der Elektronen im System gerade ist. Jedes Ion mit einer ungeraden Anzahl Elektronen wird also nur magnetische Terme haben können¹⁾. Auf diesem Theorem, dass auch eine experimentelle Bestätigung gefunden hat, kommen wir in § 35 noch zurück.

KRAMERS hat auch folgendes gezeigt: Wenn in den betrachteten elektrischen Feldern ein Term noch zweifach entartet bleibt, so wird die Aufspaltung des Termes im Magnetfeld gegeben durch

$$\Delta W_{Sp} = \pm \sqrt{\mu_1^2 H_x^2 + \mu_2^2 H_y^2 + \mu_3^2 H_z^2} \dots (77)$$

wenn die Koordinatachsen günstig gewählt worden sind. (Man kann durch eine Hauptachsentransformation ΔW_{Sp} auf diese einfachen Form bringen, sieh auch § 13).

Das magnetische Moment des Ions wird dann gegeben durch:

$$\left. \begin{aligned} \mu_x &= \frac{\mu_1^2 H_x}{\Delta W_{Sp}} \\ \mu_y &= \frac{\mu_2^2 H_y}{\Delta W_{Sp}} \\ \mu_z &= \frac{\mu_3^2 H_z}{\Delta W_{Sp}} \end{aligned} \right\} \dots (78)$$

Aus (75) und (76) folgt:

$$\frac{\mu_x^2}{\mu_1^2} + \frac{\mu_y^2}{\mu_2^2} + \frac{\mu_z^2}{\mu_3^2} = 1, \dots (79)$$

also wird das magnetische Moment gegeben durch den Fahrstrahl aus dem Ursprung zu einem Punkte der μ -Ellipsoids; die Normale auf der Tangentialebene in diesem Punkte gibt die Richtung des Feldes.

Für die Magnetisierung eines Systems von diesen Ionen, findet man dann, wenn nur die zwei betrachteten Niveaus besetzt sind, und die Polarisationsmomente, welche auftreten wegen der Anwesenheit der höheren Niveaus, zu vernachlässigen sind²⁾:

¹⁾ In einem System mit einem Kern wird die Entartung durch ein äusseres Magnetfeld völlig aufgehoben.

²⁾ Einige Messungen von JEAN BECQUEREL und DE HAAS über die Sättigungskurve der paramagnetischen Rotation in Tysonit-Kristallen, scheinen vorläufig mit diesem Resultat nicht zu stimmen.

JEAN BECQUEREL und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden* 211b.

$$\left. \begin{aligned} \bar{\mu}_x &= \mu_x \operatorname{tgh} \frac{\Delta W_{Sp}}{kT} \\ \bar{\mu}_y &= \mu_y \operatorname{tgh} \frac{\Delta W_{Sp}}{kT} \\ \bar{\mu}_z &= \mu_z \operatorname{tgh} \frac{\Delta W_{Sp}}{kT} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (80)$$

In erster Näherung also:

$$\left. \begin{aligned} \chi_1 &= N \frac{\mu_1^2}{kT} \\ \chi_2 &= N \frac{\mu_2^2}{kT} \\ \chi_3 &= N \frac{\mu_3^2}{kT} \end{aligned} \right\} \dots \dots \dots (81)$$

Als entarteter Term, dessen Entartung vom elektrischen Felde aufgehoben wird, muss, wenn die STARK-Effektaufspaltungen klein gegen die Multiplettaufspaltungen des freien Ions sind, das einzelne Niveau des freien Ions betrachtet werden. Ist dies aber nicht der Fall, so muss das ganze Multiplett als „entarteter Term“ angesehen werden, und macht die Koppelung zwischen Spin und Bahn sich nur in zweiter Näherung bemerkbar. Der Übergang zwischen den beiden Fällen (also allmähliche Entkoppelung von Bahn und Spin) ist, für ein magnetisches Elektron in einem zylindrisch-symmetrischen elektrischen Felde, von KRAMERS behandelt worden.

Quantitativ zu verifizierende Rechnungen über die Lage der Terme im Kristall sind leider noch kaum gemacht worden.

In der oben zitierten Abhandlung von KRAMERS finden sich einige Angaben über die Grösse der Aufspaltungen, die beim Einelektronproblem im zylindrischen Felde auftreten¹⁾. Der Vergleich mit den magnetischen Beobachtungsdaten hat nur geliefert, dass von Entkoppelung in der Gruppe der Seltenen Erden kaum die Rede sein kann. Sieh weiter § 30 für das korrespondierende Resultat in der Fe-Gruppe, wo Entkoppelung wohl auftritt.

BETHE hat einige Rechnungen angestellt über das Einelektronproblem in Feldern tetragonaler Symmetrie. Eins der wichtigen

¹⁾ Auch das Auftreten einer geringen Aufspaltung eines zweifach entarteten Niveaus, als Folge einer Abweichung der zylindrischen Symmetrie ist von KRAMERS behandelt worden.

Resultate dieser Rechnungen ist, dass die Auswahlregeln für Quantensprünge eine andere Gestalt annehmen als für das freie Atom, sodass die von JEAN BECQUEREL gefundene Ungültigkeit der Polarisationsregeln für ZEEMAN-Komponenten, ebenso wie die grossen Werte der Aufspaltungen erklärt werden.¹⁾

Da aber der Basis für Rechnungen von den zwei Autoren gelegt worden ist, wäre es sicher möglich schon jetzt, auf Grund von bekannten Kristallstrukturen eine nähere Konfrontation der theoretischen Vorstellungen mit den Beobachtungsdaten durchzuführen.

¹⁾ Jede Eigenfunktion ist in nullter Näherung eine lineare Kombination von den Eigenfunktionen mit m -Werten $m = \omega \pmod{4}$. Statt der Auswahlregel $\Delta m = 0, \pm 1$, tritt $\Delta \omega = 0, \pm 1$ auf.

Weiter kann bemerkt werden, dass die Eigenwerte mit ungeradem oder halb-zahligem ω (und m 's) zweifach entartet, die mit geradem ω einfach sind.

KAPITTEL V.

§ 33. Die Seltenen Erden; Übersicht Messmethoden und Material.

Über den Verlauf der Suszeptibilitäten als Funktion der Temperatur liegen Messungen von CABRERA und seinem Mitarbeiter DUPERIER, und von der Leidener Schule vor, ausserdem noch einige älteren Messungen von WILLIAMS und eine Messreihe von FREED.

Wegen der geringen Anzahl der Messreihen sind auch Messungen, die nur bei Zimmertemperatur durchgeführt worden sind noch keineswegs ohne Belang. Wir beschränken uns also nicht auf die obengenannten Bestimmungen der Suszeptibilitäten bei verschiedenen Temperaturen, aber betrachten auch die Messungen von ST. MEYER, ZERNIKE und JAMES, DECKER, CABRERA und WILLIAMS, welche nur bei Zimmertemperatur ausgeführt worden sind ¹⁾.

Auch brauchen wir uns nicht auf die Salze zu beschränken, weil die Oxyde sich mit diesen sehr analog benehmen, und die Seltene Erde sicher auch als ausgesprochenes Ion darin vorkommt.

Auch die Herkunft der Seltenen Erden, scheint, wegen der schwierigen Trennung, wichtig; daher geben wir auch diese immer an.

Die Messungen von CABRERA und von DUPERIER.

Diese Messungen sind im Temperaturgebiet von 293°—630° ausgeführt worden, nach der FARADAY-Methode. Die Absolutwerte beruhen auf einem Etalon von Manganpyrophosphat, welches von FOEX, FORRER, und BRUNET gemessen war. DUPERIER hat auch einige Messungen im WEISS-schen Laboratorium in Strassburg mit der dortigen Standart-Apperatur ausgeführt.

¹⁾ Wir betrachten aber nur Messungen, welche in neuerer Zeit stattgefunden haben (seit 1910).

Die gebrauchten Substanzen rührten von AUER v. WELSBACH, URBAIN und PRANDTL her. Leider ist zum Vergleich niemals eine selbe Verbindung von verschiedener Herkunft gemessen worden.

Es zeigte sich, dass nur die Suszeptibilitäten der stärksten magnetischen Ionen (die Gruppe Gd^{+++} , Tb^{+++} , Dy^{+++} , Ho^{+++} , Er^{+++}), dem CURIE-WEISS-schen Gesetz sehr genau folgen. Im gebräuchlichen $1/\chi'$: T-Diagramm ¹⁾ (wo eine gerade Linie Übereinstimmung mit dem CURIE-schen Gesetz angibt zeigen die Ionen, welche der genannten Gruppe vorangehen, einen konvexen, die welche ihr folgen, einen konkaven Verlauf.

CABRERA und DUPERIER suchen dann die Beobachtungen durch ein erweitertes CURIE-WEISS-sches Gesetz zu beschreiben, welches lautet:

$$\chi' + K = \frac{B}{T - \theta} \dots \dots \dots (82)$$

Die Messgenauigkeit lässt dann zu, die auf die gewöhnliche Weise aus B berechnete Magnetonenanzahl um 0,3-0,4 WEISS-Magneton zu variieren. CABRERA und DUPERIER wählen sie dann so, dass sie ungefähr genau einer ganzen Zahl gleich wird. Für einige Fälle weicht die dann erhaltene Kurve im Diagramm nur um etwa 1% von der geraden Linie ab; dann haben wir, der Übersichtlichkeit wegen, auch die p und θ -Werte, welche eine möglichst gut an der Kurve anschließenden geraden Linie definieren, angegeben.

Es sind meistens nicht die Messpunkte, sondern nur die erhaltenen p, K und θ Werte publiziert worden.

Die Leidener Messungen.

Das Temperaturgebiet der Leidener Messungen liegt meistens zwischen Zimmertemperatur und dem Tripelpunkt des Wasserstoffs (rund 14° — 290°). $Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$ wurde auch in dem Temperaturgebiet des flüssigen Heliums untersucht (bis $1,3^{\circ}$). Einige anhydri-schen Salze wurden auch bei 373° gemessen.

Die gebrauchte Methode war meistens die GOUY-Methode; in einzelnen Fällen ($Gd_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$; $Er_2(SO_4)_3 \cdot 8 H_2O$) die FARA-DAY-Methode. Die Magnetfelder sind ballistisch, zur Kontrolle

¹⁾ χ' ist nach Leidener Gebrauch χ , korrigiert für den diamagnetischen Beitrag des Anions und des Kristallwassers; der diamagnetische Beitrag des Kations ist wohl zu vernachlässigen.

auch einmal mit der COTTON-Wage kalibriert worden. Die Substanzen waren auf die von KAMERLINGH ONNES und PERRIER¹⁾ herrührende Quecksilber-Areometermethode aufgehängt worden.

Die meisten der gebrauchten Substanzen waren reinste Produkte von URBAIN.

Die untersuchten Verbindungen bilden nicht, wie die von CABRERA und DUPERIER gemessenen, eine abgeschlossene Reihe. Vielmehr betrifft es gesonderte Untersuchungen um ein bestimmtes Problem aufzuklären, oder sind diejenigen Verbindungen gemessen worden, die zufälligerweise zu erhalten waren.

Die auftretenden Typen der Abweichungen bei tiefen Temperaturen sind in den Figuren 3 und 4 reproduziert worden.

Für die niedrigste und die höchste Temperatur wird häufig p_{eff} , die „effektive Magnetonzahl“, aufgegeben:

$$p_{\text{eff}} = 14,057 \sqrt{\chi M T}, \dots \dots \dots (85)$$

wo M das Molekulargewicht pro magnetisches Ion bedeutet.

p_{eff} ist also die Magnetonzahl, welche man aus der Messung bei der einen Temperatur angeben würde, wenn man annähme dass $\theta = 0$ sei.

Die Messungen von WILLIAMS.

Diese beziehen sich auf einige Oxyde, deren Suszeptibilität nach der FARADAY-Methode mit einer Drehwage bestimmt wurde.

Das Temperaturgebiet lag zwischen 133° und 573°.

Die gebrauchten Substanzen rührten von HOPKINS (University of Illinois) her.

Es ist nicht angegeben worden, wie der Magnet kalibriert wurde.

Die Messungen von FREED des $\text{Sm}(\text{SO}_4)_3 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$.

Diese sind nach der GOUY-Methode ausgeführt worden mit einer Mikrowage bei Temperaturen zwischen 74° und 290°. Die Absolutwerte wurden ermittelt durch Vergleich mit einer Lösung von NiCl_2 (eine Substanz, die eingehend von BRANT und anderen Autoren untersucht worden ist²⁾). Die gebrauchte Substanz rührte von JAMES her.

¹⁾ Sieh § 11. H. KAMERLINGH ONNES und A. PERRIER, *Comm. Leiden*, 116.

²⁾ L. BRANT, *Phys. Rev.*, 17, 678, 1921.

P. WEISS und E. D. BRUINS, *Proc. Ac. Amst.*, 18, 346, 1915.

B. CABRERA, E. MOLES und J. GUZMAN, *Arch. Sc. Phys. et. Nat.*, 37, 325, 1914.

Die Messungen von ST. MEYER.

Diese sind bei Zimmertemperatur ausgeführt worden an verschiedenen Verbindungen der Seltenen Erden, meist Sulfat-Oktahydrate. Es wird angegeben, dass die Temperatur etwa 291° sei. Es wurde die FARADAY-Methode gebraucht. Die Substanzen wurden an einer empfindlichen Wage aufgehängt. Die Absolutwerte sind durch Vergleich mit einer Messung mit Quecksilber erhalten. Die Suszeptibilität des Hg ist leider nicht sehr zuverlässig bekannt, sodass der gewählte Wert ein bisschen willkürlich scheint. Es wird die mittlere Suszeptibilität pro Gramm-Ion angegeben, und nicht die für jede Substanz gesondert. Wir haben unten angenommen, dass der gegebene Mittelwert für alle untersuchten Substanzen gegolten hat, und haben eine Korrektur für den Diamagnetismus von Anion und Kristallwasser angebracht.

Die gebrauchten Substanzen waren reinste Produkte von AUER VON WELSBACH.

Die Messungen von ZERNIKE und JAMES.

Die Messungen von ZERNIKE und JAMES sind an Sulfat-Oktahydraten ausgeführt worden (für Ce^{+++} nur am Pentahydrat). Die Messungen geschahen nach der FARADAY-Methode bei 293° . Es wurde auch sehr roh die Temperaturabhängigkeit bestimmt, dieselbe scheint uns aber nicht zuverlässig.

Zur Erhaltung von Absolutwerten wurde ein Vergleich mit anhydriertem $CoSO_4$ und $MnSO_4$ (deren Suszeptibilitäten von THÉODORIDÈS bestimmt worden sind) angestellt.

Die gebrauchten Substanzen waren von JAMES und Mitarbeitern hergestellt worden.

Die Messungen von DECKER.

Diese beziehen sich auf Lösungen der Nitrate bei 290° .

Die Methode beruhte auf die Ablenkung in der Lösung eines an einer Drehwaage aufgehängten diamagnetischen Stäbchens in einem inhomogenen Felde. Da man drei Gleichungen braucht um die Konstante des Apparats und die Suszeptibilität des Stäbchens zu eliminieren, sind auch Messungen vorgenommen worden in Luft und reinem Wasser, deren Suszeptibilitäten genügend bekannt sind.

Die gefundenen Suszeptibilitäten waren unabhängig von der Konzentration. Die gebrauchten Substanzen rührten von AUER VON WELSBACH und PRANDTL her.

Andere Untersuchungen.

BRUNETTI untersuchte die Temperaturabhängigkeit von CePO_4 zwischen 290 und 985. Es wurden keine Absolutwerte angegeben. Die Substanz wurde auch nicht von anderen Autoren untersucht.

SELWOOD untersuchte die Abhängigkeit von der Konzentration der Suszeptibilität von $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ in wässriger Lösung mit der Steighöhemethode. Absolutwerte wurden durch Vergleich mit Wasser erhalten.

Die Messungen an festen Stoffen sind immer an Kristallpulver gemacht worden.

Von den untersuchten Verbindungen sind nur die Kristallstrukturen der Oxyde, und die von CeF_3 untersucht worden. Letztere Substanz kristallisiert hexagonal ¹⁾, während PrO_2 ²⁾ kubisch ist. Von den Trioxyden M_2O_3 liegen bei verschiedenen Temperaturen verschiedene Strukturen vor ³⁾. Es gibt kubische, hexagonale und monokline oder rhombische Modifikationen. Es wäre interessant den Zusammenhang zwischen Kristallstruktur und magnetischen Eigenschaften hier näher zu untersuchen.

§ 34. Die Beobachtungsdaten.

55 Elektronen; Ce^{+++}

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	p oder peff.
de Haas und Gorter ⁴⁾	Auer. Ges.	CeF_3	170-293	-62,0	12,49
Gorter, de Haas und v. d. Handel ⁵⁾	Auer Ges.	CeCl_3	137-373	-20,0	12,45
Cabrera ⁶⁾	Prandtl	$\text{Ce}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	290	—	11,89 (eff.)
Zernike und James ⁷⁾	James	„	293	—	11,74 (eff.)
Decker ⁸⁾	Prandtl	$\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ -sol.	292	—	10,5 (eff.)
Brunetti ⁹⁾	de Haen	CePO_4	290-985	—	—

¹⁾ I. OPTEDAHL, *Z. j. Phys. Chem.*, B, 5, 271, 1929 und 13, 196, 1931.

²⁾ P. P. EWALD und C. HERMANN, *Strukturbericht* S. 197.

³⁾ P. P. EWALD und C. HERMANN, *Strukturbericht* S. 262.

⁴⁾ W. J. DE HAAS und C. J. GORTER, *Comm. Leiden*, 210c.

⁵⁾ C. J. GORTER, W. J. DE HAAS und J. V. D. HANDEL, *Comm. Leiden*, 218c.

⁶⁾ B. CABRERA, *C. R.*, 180, 669, 1925.

⁷⁾ J. ZERNIKE und C. JAMES, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 48, 2827, 1926.

⁸⁾ H. DECKER, *Ann. der Physik*, 79, 324, 1926.

⁹⁾ R. BRUNETTI, *Il Nuovo Cimento*, 6, 85, 1929.

CeF_3 und $CeCl_3$ sind bis zu 14° hinunter gemessen; der Typus der Abweichung vom CURIE-WEISS-schen Gesetz war der von Fig. 4 ($Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$). $p_{eff.}$ nahm von 11,33 bis 7,55 bzw. von 12,11 bis 10,31 ab.

Nach BRUNETTI nimmt im untersuchten Temperaturgebiet $p_{eff.}$ um etwa 24% des Wertes bei 290° zu.

Als beste Magnetonenzahl nehmen wir $12,4^5$ an.

Pr^{++++} .

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10^6	p oder $p_{eff.}$
Cabrera und Duperier ¹⁾	Prandtl	$Pr O_2$	293-630	-128,8	-80	13,05
				-163,1	—	13,80
Williams ²⁾	Hopkins	„	293	—	—	11,7 (eff)

Wir geben als Magnetonenzahl 13 an.

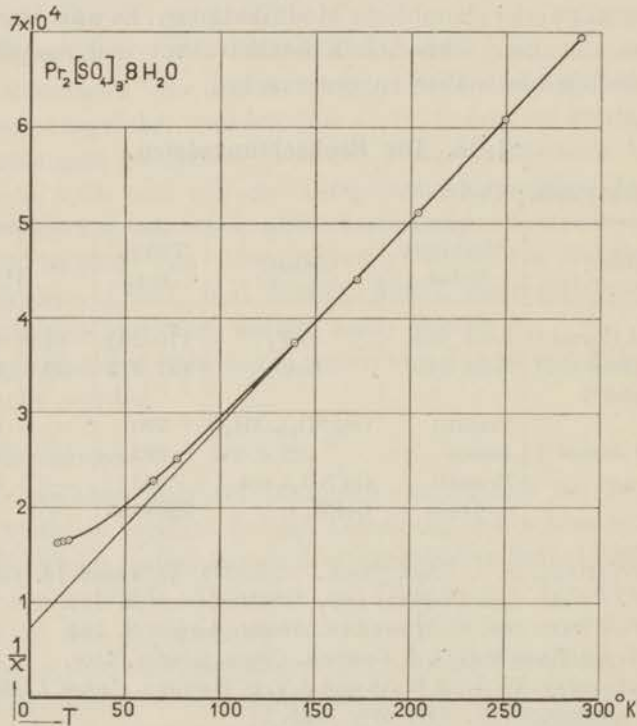


Fig. 3.

¹⁾ B. CABRERA und A. DUPERIER, *C. R.*, 188, 1640, 1929.

²⁾ E. H. WILLIAMS, *Phys. Rev.*, 27, 484, 1926.

56 Elektronen; Pr⁺⁺⁺.

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10 ⁶	p oder p _{eff.}
Cabrera und Duperier ¹⁾	Auer v. W.	Pr ₂ (SO ₄) ₃	293-630	-41,2 (-66,8)	-160	18,05 19,00
Gorter, de Haas u. v. d. Handel ¹⁾	Urbain	Pr ₂ (SO ₄) ₃	77-373	-45,0	—	17,99
Gorter und de Haas ²⁾	Urbain	Pr ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	150-289	-32,0	—	17,89
Cabrera ¹⁾	Auer v. W.	„	290	—	—	17,89 (eff.)
St. Meyer ³⁾	Auer v. W.	Pr ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O, Pr ₂ O ₃ P ₂ (SO ₄) ₃ , Pr ₂ (C ₂ O ₄) ₃	291	—	—	17,5 (eff.)
Zernike und James ¹⁾	James	Pr ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	293	—	—	17,2 (eff.)
Cabrera ¹⁾	Prandtl	Pr ₂ O ₃	293-630	-65,5 (-87,7)	-120	17,91 18,71
Decker ¹⁾	Auer v. W.	Pr(NO ₃) ₃ ·sol.	292	—	—	16,95 (eff.)

Pr₂(SO₄)₃ und Pr₂(SO₄)₃·8H₂O sind in Leiden bis zu T = 14° hinunter gemessen. Die Abweichung bei der ersten Substanz vom CURIE-WEISS-schen Gesetz war vom Typus der Fig. 4 (Nd₂(SO₄)₃·8H₂O); p_{eff.} nahm von 16,97 bis 9,43 ab. Die Kurve im 1/χ' : T-Diagramm der zweiten Substanz ist in Fig. 3 wieder gegeben worden. p_{eff.} nimmt von 16,96 bis 7,79 ab.

Als beste Magnetonezahl nehmen wir 17,9 an.

57 Elektronen; Nd⁺⁺⁺.

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10 ⁶	p oder p _{eff.}
Cabrera und Duperier ⁴⁾	Auer v. W.	Nd ₂ (SO ₄) ₃	293-630	-18,3	-460	17,19
Gorter und de Haas ⁴⁾	Urbain	Nd ₂ (SO)·8H ₂ O	77-288	-45,0	—	17,93
Cabrera ⁴⁾	Auer v. W.	„	290	—	—	18,00 (eff.)
Z. und J. ¹⁾	James	„	293	—	—	17,5 (eff.)
St. Meyer ³⁾	Auer v. W.	Nd ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O, Pr ₂ O ₃ Nd ₂ (SO ₄) ₃ ·Nd ₂ (C ₂ O ₄) ₃	291	—	—	17,6 (eff.)
Cabrera und Duperier ¹⁾	Prandtl	Nd ₂ O ₃	293-630	-26,0	-350	16,97
Williams ⁵⁾	Hopkins	„	296-556	—	—	—
Decker ¹⁾	Auer v. W.	Nd(NO ₃) ₃ ·sol.	292	—	—	17,1 (eff.)

¹⁾ I. c.

²⁾ C. J. GORTER und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden*, 218b.

³⁾ ST. MEYER, *Phys. Z.schr.*, 26, 51 und 478, 1925.

⁴⁾ C. J. GORTER und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden*, 218b.

⁵⁾ E. H. WILLIAMS, *Phys. Rev.*, 12, 158, 1918.

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10^6	p oder p _{eff.}
Selwood ¹⁾	Hopkins	Nd(NO ₃) ₃ .sol.	293	—	—	17,1–16,9

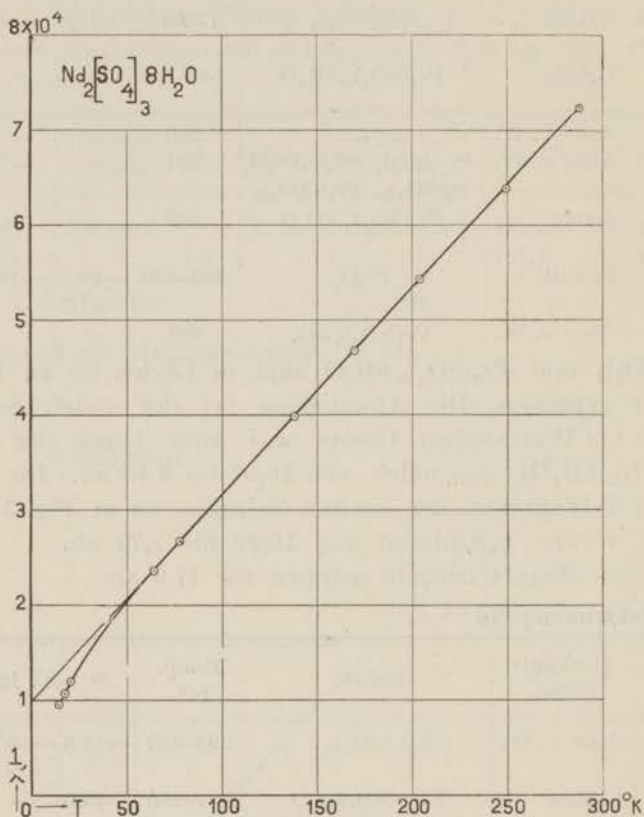


Fig. 4.

$\text{Nd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ wurde in Leiden bis zu $T = 14^\circ$ hinunter gemessen. Die Resultate sind in Fig. 4 reproduziert; $p_{\text{eff.}}$ nahm von 16,68 bis 10,26 ab.

WILLIAMS gibt an, dass besonders bei tiefen Temperaturen die Kurve im $1/\chi' : T$ -Diagramm sehr konvex verläuft.

SELWOOD gibt an das bei Verdünnung von 0,3 bis 3 mol. pro Liter $p_{\text{eff.}}$ von 17,1 bis 16,9 abnimmt.

Als beste Magnetonezahl geben wir 18,1 an.

¹⁾ P. SELWOOD, *Journ. Am. Chem. Soc.* 53, 1799, 1931.

58 Elektronen; II^{+++} , Sa^{++++} .

Keine Messungen.

59 Elektronen; Sm^{+++} .

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10^6	p oder p _{eff.}
Cabrera ¹⁾	Auer v. W.	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$	293-630	—	975	~ 2
			293	—	—	7,9 (eff.)
Freed ²⁾	James	$\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	74-291	—	—	—
Z. und J. ¹⁾	James	„	293	—	—	7,6 (eff.)
Cabrera ¹⁾	Auer v. W.	„	290	—	—	7,64 (eff.)
St. Meyer ¹⁾	Auer v. W.	„	291	—	—	7,5 (eff.)
Cabrera und Duperier ¹⁾	Prandtl	Sm_2O_3	293-630	—	935	~ 1
			293	—	—	7,57 (eff.)
Williams ¹⁾	Hopkins	Sm_2O_3	295-343	—	105	—
			295	—	—	7,8 (eff.)
Decker ¹⁾	Auer v. W.	$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{sol.}$	292	—	—	8,08 (eff.)

FREED findet, dass bei Zimmertemperatur die Suszeptibilität fast unabhängig von der Temperatur ist; bei tieferen Temperaturen nimmt sie aber ziemlich stark zu; p_{eff.} variiert von 7,76 bis 4,53.

Wir geben keine Magnetonzahl an.

60 Elektronen; Eu^{+++}

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10^6	p oder p _{eff.}
Cabrera und Duperier ¹⁾	Auer v. W.	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3$	293-630	-101,9	1116	18,6
Cabrera ¹⁾	Auer v. W.	$\text{Eu}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	290	—	—	17,92 (eff.)
St. Meyer ¹⁾	Auer v. W.	„	291	—	—	18,1 (eff.)
Cabrera und Duperier ¹⁾	Urbain	Eu_2O_3	293-630	-135,3	848	18,04
Decker ¹⁾	Auer v. W.	$\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot \text{sol.}$	292	—	—	19,68 (eff.)

Wir geben keine Magnetonzahl an.

¹⁾ l. e.

²⁾ S. FREED, *Journ. Am. Chem. Soc.* 52, 2702, 1930.

61 Elektronen; Gd⁺⁺⁺

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10 ⁶	p oder peff.
Cabrera und Duperier ¹⁾	Auer v. W.	Gd ₂ (SO ₄) ₃	293-630	0,6	—	39,14
Z. und J. ¹⁾	James	„	293	—	—	38,65 (eff.)
Woltjer und K. Onnes ²⁾	Urbain	Gd ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	1,3-294	0,0	—	38,6
Cabrera ¹⁾	Auer v. W.	„	290	—	—	40,07 (eff.)
St. Meyer ¹⁾	Auer v. W.	„	291	—	—	40,3 (eff.)
Z. und J. ¹⁾	James	„	293	—	—	38,73 (eff.)
Jackson und K. Onnes ³⁾	Urbain	Gd(C ₂ H ₅ ·SO ₄) ₃ ·9H ₂ O	14-290	0,0	—	37,3
Cabrera und Duperier ¹⁾	Urbain	Gd ₂ O ₃	293-630	-13,3	—	39,09
Williams ⁴⁾	Hopkins	„	133-573	-9	—	37,5
Decker ¹⁾	Auer v. W.	Gd(NO ₃) ₃ ·sol.	292	—	—	39,08 (eff.)

In Leiden wurde die paramagnetische Sättigungskurve des Gd₂(SO₄)₃·8H₂O bestimmt. Die gefundene Kurve stimmt gut mit derjenigen, welche theoretisch zu erwarten wäre überein. Sieh den nächsten Paragraphen. Es wurde auch gefunden dass Kristalle von Gd.(C₂H₅·SO₄)₃·9H₂O bis im Wasserstoffgebiet magnetisch isotrop sind.

Als beste Magnetonenanzahl geben wir 39,1 an.

62 Elektronen; Tb⁺⁺⁺

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10 ⁶	p oder peff.
Cabrera und Duperier ¹⁾	Auer v. W.	Tb ₂ (SO ₄) ₃	293-630	-2,3	—	47,83
Cabrera ¹⁾	Auer v. W.	Tb ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	290	—	—	47,92 (eff.)
Z. und J. ¹⁾	James	„	293	—	—	46,5 (eff.)
St. Meyer ¹⁾	Auer v. W.	Tb ₂ O ₃	291	—	—	44,8 (eff.)
Decker ¹⁾	Auer v. W.	Tb(NO ₃) ₃ ·sol.	292	—	—	48,52 (eff.)

CABRERA hat noch das höhere Oxyd von Tb : Tb₄O₇ gemessen und berichtet $\theta = -23,2$.

Als beste Magnetonenanzahl geben wir 47,9 an.

¹⁾ l. c.

²⁾ H. R. WOLTJER und H. KAMERLINGH ONNES, *Comm. Leiden*, 167c. Die weniger zuverlässige Messung eines andern Preparats ergab p = 39,8

³⁾ L. C. JACKSON und H. KAMERLINGH ONNES, *Comm. Leiden*, 168b.

⁴⁾ E. H. WILLIAMS, *Phys. Rev.*, 14, 348, 1920.

63 Elektronen; Dy⁺⁺⁺

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10 ⁶	p oder peff.
Cabrera und Duperier ¹⁾	Auer v. W.	Dy ₂ (SO ₄) ₃	293-630	-10,8	—	52,04
Cabrera ¹⁾	Auer v. W.	Dy ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	290	—	—	52,25 (eff.)
St. Meyer ¹⁾	Auer v. W.	„	291	—	—	53,1 (eff.)
Cabrera und Duperier	Urbain	Dy ₂ O ₃	293-630	-19,0	—	58,95
K. Onnes und Oosterhuis ²⁾	Urbain	„	14-294	-16	—	50,6
Williams ³⁾	Hopkins	„	133-573	-14	—	53,5
Decker ¹⁾	Auer v. W.	Dy(NO ₃) ₃ ·sol.	292	—	—	53,95 (eff.)

SUCKSMITH hat an Dy₂O₃ den EINSTEIN-DE-HAAS-Effekt bestimmt. Sieh den nächsten Paragraphen.

Als beste Magnetonenanzahl geben wir 52 an.

64 Elektronen; Ho⁺⁺⁺

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10 ⁶	p oder peff.
Cabrera und Duperier ¹⁾	Auer v. W.	Ho ₂ (SO ₄) ₃	293-630	-8,1	—	52,27
Cabrera ¹⁾	Auer v. W.	Ho ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	290	—	—	52,00 (eff.)
St. Meyer ¹⁾	Auer v. W.	„	291	—	—	52,0 (eff.)
Z. und J. ¹⁾	James	Ho ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	293	—	—	51,4 (eff.)
Cabrera und Duperier ¹⁾	Auer v. W.	Ho ₂ O ₃	293-630	-13,9	—	51,85
Williams ¹⁾	Hopkins	„	293	—	—	53,0 (eff.)

Als beste Magnetonenanzahl geben wir 52,0 an.

65 Elektronen; Er⁺⁺⁺

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10 ⁶	p oder peff.
Cabrera und Duperier ¹⁾	Auer v. W.	Er ₂ (SO ₄) ₃	293-630	-10,8	—	47,32
de Haas, Wiersma und Capel ⁴⁾	Auer v. W.	Er ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	14-285	-1,9	—	44,82

¹⁾ l. c.

²⁾ H. KAMERLINGH ONNES und A. PERRIER, *Comm. Leiden*, 122a.

H. KAMERLINGH ONNES und E. OOSTERHUIS, *Comm. Leiden*, 132e, 139e.

Nur wenig Messpunkte; die Kurve scheint im $1/\chi'$: T-Diagramm etwas konvex zu verlaufen.

³⁾ Die Kurve verläuft wieder etwas konvex im $1/\chi'$: T-Diagramm. l. c.

⁴⁾ W. J. DE HAAS, E. C. WIERSMA und W. H. CAPEL, *Comm. Leiden*, 201b.

Beobachter.	Herkunft Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10 ⁶	p oder peff.
Cabrera ¹⁾	Auer v. W.	Er ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	290	—	—	46,98 (eff.)
St. Meyer ¹⁾	Auer v. W.	„	291	—	—	46,8 (eff.)
Z. und J. ¹⁾	James	„	293	—	—	47,7 (eff.)
Cabrera und Duperier ¹⁾	Auer v. W.	Er ₂ O ₃	293-630	-15,0	—	47,24
Williams ²⁾	Hopkins	„	133-553	-12	—	46,7

Er₂(SO₄)₃·8H₂O folgt bis T = 14° gut dem CURIE-WEISS-schen Gesetz; der Absolutwert scheint, mit Rücksicht auf die übereinstimmende Resultate anderer Forscher (es wurde nach der FARADAY-Methode gemessen, im Gegensatz zu den meisten anderen Leidener Untersuchungen) nicht sehr zuverlässig. ³⁾

Wir geben als beste Magnetonzahl 47,3 an.

66 Elektronen; Tu⁺⁺⁺

Beobachter.	Herkunft. Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10 ⁶	p oder peff.
Cabrera und Duperier ¹⁾	Auer v. W.	Tu ₂ (SO ₄) ₃	293-630	-42,6	867	37,95
Duperier ⁴⁾	Auer v. W.	„	293-677	-11,1	—	35,66
Cabrera und Duperier ⁵⁾	Auer v. W.	Tu ₂ O ₃	293-630	-11,7	—	35,38
St. Meyer ¹⁾	Auer v. W.	„	291	-41,6	257	36,16
				-31,2	—	35,45
				—	—	37,5 (eff.)

Als beste Magnetonzahl nehmen wir 36 an.

67 Elektronen; Yb⁺⁺⁺

Beobachter.	Herkunft. Subst.	Subst.	Temp. Int.	θ	K. 10 ⁶	p oder peff.
Cabrera und Duperier ¹⁾	Auer v. W.	Yb ₂ (SO ₄) ₃	293-630	-82,1	323	23,98
Duperier ⁴⁾	Auer v. W.	„	293-705	(-48	—	22,4)
				-88,1	335	24,21
				(-48	—	22,4)
Cabrera ¹⁾	Auer v. W.	Yb ₂ (SO ₄) ₃ ·8H ₂ O	290	—	—	21,64 (eff.)
St. Meyer ¹⁾	Auer v. W.	„	291	—	—	22,7 (eff.)
Z. und J. ¹⁾	James	„	293	—	—	22,0 (eff.)
Cabrera und Duperier ⁶⁾	Urbain	Yb ₂ O ₃	293-630	-104,5	160	22,86
				-84,5	—	22,1

Als beste Magnetonzahl geben wir 22,5 an.

¹⁾ l. c. ²⁾ Die Kurve verläuft wieder etwas konvex, l. c.

³⁾ Eine Wiederholung dieser Messungen im Leidener Laboratorium ist in Vorbereitung.

⁴⁾ A. DUPERIER. *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.* 28, 47, 1930.

⁵⁾ Verunreinigt durch Karbonat, l. c.

⁶⁾ Verunreinigt mit Lu, l. c.

§ 35. Interpretation der Beobachtungsdaten.

Es ist auffallend, dass nach den Untersuchungen CABRERA'S über die Oxyde und die anhydrischen Sulfaten, nur die Verbindungen der Ionen Gd^{+++} , Tb^{+++} , Dy^{+++} , Ho^{+++} und Er^{+++} , dem CURIE-WEISS-schen Gesetz innerhalb der Messgenauigkeit gehorchen. Wie in § 33 schon bemerkt worden ist sind die Kurven der Verbindungen von Tu^{+++} und Yb^{+++} im $1/\chi' : T$ -Diagramm ein wenig konkav, und die Kurven der Verbindungen von Pr^{++++} , Pr^{+++} , Nd^{+++} , Sm^{+++} und Eu^{+++} dagegen mehr oder weniger konvex. Auch WILLIAMS beobachtete bei Nd_2O_3 eine stark konvex verlaufende Kurve (allerdings glaubte er das auch in geringerem Masse bei Gd_2O_3 , Dy_2O_3 , und Er_2O_3 zu finden).

Es liegt vor der Hand anzunehmen, dass man hier mit dem VAN VLECK-schen temperaturunabhängigen Paramagnetismus zu tun hat.

Man würde dann auch theoretisch genau die von CABRERA und DUPERIER aufgestellte Formel erwarten müssen. Nur sind die aus den aufgegebenen Zahlen folgenden temperaturunabhängigen Terme für die ersten Ionen etwa zweimal so gross wie diejenigen, welche aus der Annahme, dass die „partielle Abschirmungskonstante 34 ist, folgen¹⁾. Man hat einerseits den Eindruck, dass die von CABRERA und DUPERIER angegebenen K-Werte (besonders bei Nd^{+++}) etwas zu gross sind; andererseits ist es keineswegs ausgeschlossen, dass die partielle Abschirmungskonstante um einige Einheiten von dem Wert 34 abweicht²⁾.

In § 28 ist schon betont worden, dass es nicht gelingt den von FREED beobachteten Verlauf der Suszeptibilität von $Sm_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ aus der mit freien Ionen arbeitenden Vorstellung zu verstehen. Man muss wohl, um den Verlauf zu verstehen dem STARK-Effekt-aufspaltungen unbedingt Rechnung tragen.

Das nämliche gilt wohl auch für Eu^{+++} ; dass die Suszeptibilität noch so stark mit der Temperatur variiert, kann man aber schon für das freie Ion so verstehen, dass auch der zweitniedrigste Term des Multipletts bei höherer Temperatur stärker besetzt wird. Dieses Niveau hat zwar eine Magnetonzahl von $p = 10,5$, aber auch

¹⁾ Man errechnet so bezw. für Ce^{+++} und Pr^{++++} : $39 \cdot 10^{-6}$, und $33 \cdot 10^{-6}$, für Pr^{+++} : $96 \cdot 10^{-6}$, für Nd^{+++} : $220 \cdot 10^{-6}$ pro Grammion.

²⁾ ($Z-d$) tritt in Gl. (65) in der vierten Potenz auf!

einen nicht unbedeutenden temperaturabhängigen Diamagnetismus; sodass er in das betreffende Temperaturgebiet viel schwächer magnetisch ist als der Grundterm¹⁾.

Was nun den Tu^{+++} - und Yb^{+++} -Verbindungen anbelangt, scheint kein Grund vorzuliegen um hier irgend einen temperaturunabhängigen Diamagnetismus zu erwarten. Die Abweichungen von dem CURIE-WEISS-schen Gesetz sind aber nur sehr klein (höchstens $\frac{1}{2}\%$). In einem Falle ($Tu_2(SO_4)_3$) findet DUPERIER sogar bei nachheriger Messung mit anderer Apparatur wieder genau das CURIE-WEISS-sche Gesetz. Die Substanzen sind auch oft verunreinigt, die Autoren geben dies selbst für die Oxyde an.

Es scheint plausibel, dass die sehr kleinen Abweichungen daher rühren, dass kT nicht mehr sehr gross gegen die STARK-Effekt aufspaltungen ist. ($k\theta$ ist hier auch grösser als in der Mittelgruppe). Man wird dann sehr oft gerade eine konkave Kurve im $1/\chi' : T$ -Diagramm erwarten müssen. Es scheint denn auch besser, für die Ermittlung der Magnetonenzahl eine gerade Linie im Diagramm durch die Messpunkten zu ziehen, wie wir gemacht haben, als die Zahl nach der Methode von CABRERA und DUPERIER abzuleiten.

Es sind noch wenig Messungen bei tiefen Temperaturen ausgeführt worden. Bei denjenigen über die wir jetzt verfügen, fällt es aber auf dass, sobald T von der Ordnung von $|\theta|$ wird, Abweichungen vom CURIE-WEISS-schen Gesetze auftreten. Dies wäre in Übereinstimmung mit der in § 22 angegebenen Möglichkeit, dass θ vom Aufspaltung des Grundniveaus durch STARK-Effekte herrührt. θ ist immer negativ, was dann bedeuten sollte dass der magnetische Schwerpunkt energetisch höher liege als der statistische. Ein theoretischer Grund hierfür ist noch nicht angegeben worden.

Es ist schon längst bekannt, dass die Salze mit viel Kristallwasser kleinere $|\theta|$ Werte haben als die anhydrische. Aber dass $|\theta|$ dennoch beträchtliche Werte haben kann, zeigen die Beispiele von $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ und $Nd_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$, wo θ : $-32,0$ bzw. $-45,0$ ist.

Dass der $|\theta|$ -Wert von CeF_3 grösser ist als der welcher bei $CeCl_3$

¹⁾ Setzt man wieder $\delta = 34$, so findet man für den Energieunterschied zwischen den beiden Termen 255 cm^{-1} , für den niedrigsten einen temperaturunabhängigen Paramagnetismus von $7950 \cdot 10^{-6}$ für den nächsten einen Diamagnetismus von $490 \cdot 10^{-6}$ pro Grammion. Der Beitrag der $10,5 \text{ W.M.}$ beträgt bei $400^\circ : 1300 \cdot 10^{-6}$.

auftritt, wäre nach der obigen Auffassung auch zu erwarten, da F^- wegen seines kleineren Radius im allgemeinen zu grösseren Aufspaltungen Anlass geben wird als Cl^- .

Weiter ist es auffallend, dass bei 9 von den 10 bei tiefen Temperaturen untersuchten Stoffen, die Kurve im $1/\chi' : T$ -Diagramm konvex nach der T-Achse gekrümmt ist oder gerade bleibt; nur bei $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ ist die Kurve konkav, und scheint die Suszeptibilität bei sehr tiefen Temperaturen unabhängig von der Temperatur zu werden.

Dann müsste sich also der Grundterm im Magnetfeld nicht aufspalten, also nicht entartet sein (denn eine BOLTZMANN-Verteilung über die Komponenten einer ZEEMAN-Aufspaltung gibt Anlass zu einem temperaturabhängigen Glied).

Wie in § 34 schon bemerkt worden ist, ist ein nicht entarteter Term nur möglich, wenn die Anzahl der Elektronen gerade ist. Unser Ergebnis steht hiermit im Einklang, denn Pr^{+++} hat 2 Elektronen in der 4f-Unterschale. Alle anderen bei tiefer Temperatur untersuchten Ionen haben ungerade Elektronenzahl, die Ursache davon ist wohl, dass die Atome mit gerader Atomnummer am häufigsten vorkommen und also leichter zu erhalten sind.

Dass $Pr_2(SO_4)_3$ bei tiefen Temperaturen sich anders benimmt, ist so zu verstehen dass der niedrigste Term bei gerader Elektronenzahl nicht-entartet sein kann, es aber nicht zu sein braucht. Es ist indessen auch nicht ausgeschlossen, dass auch hier der niedrigste Term nicht-entartet ist, die Aufspaltung aber zu klein ist um sich schon bei den erreichten Temperaturen bemerkbar zu machen in der Suszeptibilität.

Die für das freie ¹⁾ Gd^{+++} -Ion nach § 23 zu erwartenden Sättigungskurve hat die Form:

$$\mu_H = \frac{\sum_{(n)} 2n \frac{e}{2mc} \frac{h}{2\pi} e^{-\frac{n \cdot H \cdot (e/2mc) h/2\pi}{kT}}}{\sum_{(n)} e^{-\frac{n \cdot H \cdot (e/2mc) h/2\pi}{kT}}}, \dots \dots (83)$$

wo n die Werte $-7/2, -5/2, \dots, +7/2$ hat.

¹⁾ Da ein S-Term sich in nullter Näherung nicht aufspaltet in elektrischen Feldern, muss man auch in einem Kristall diese Kurve erwarten. Auch die von JACKSON beobachtete magnetische Isotropie des Gd-Aethylsulfats, und die vorläufigen Ergebnisse des Studiums der Absorptionsspektren weisen darauf hin.

S. FREED und F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.*, 38, 670, 1931.

F. H. SPEDDING und G. C. NUTTING, *Phys. Rev.*, 38, 2294, 1931.

Um die experimentellen Resultaten hiermit zu vergleichen ist es erst notwendig die Temperaturen zu korrigieren, die seit der Publikation von WOLTJER und K. ONNES besser als Funktion vom Dampfdruck bestimmt worden sind¹⁾. Weiter scheint es angebracht eine, die Entmagnetisierungskorrektur aufhebende Korrektur für die LORENTZ-Polarisation anzubringen (siehe § 8). Durch Anbringung dieser Korrekturen kommen die Messungen wesentlich besser auf eine Kurve zu liegen. Die experimentellen Werte liegen im Gebiete der Sättigung etwa 1% über die theoretische. Die Messgenauigkeit in Betracht genommen ist die Übereinstimmung also gewiss nicht unbefriedigend.

Die Messungen stimmen aber auch ebenso gut mit der auf klassischer Basis berechneten LANGEVIN-Kurve:

$$\bar{\mu}_H = \coth \frac{\mu H}{kT} - \frac{kT}{\mu H}.$$

Es ist dann angenommen worden, dass alle Orientierungen des Momentes μ gegen das Feld möglich sind; die beide Kurven unterscheiden sich nur wenig obgleich die Sättigungswerte $7 \cdot (e/2 mc) \cdot h/2\pi$ bzw. etwa $\sqrt{63} (e/2 mc) \cdot h/2\pi$ sind. Die Messpunkte liegen im Gebiet der Sättigung auch etwa 1% unter diese Kurve. Obgleich die LANGEVIN-sche Kurve jetzt nur noch historische Bedeutung hat, kann man aus den Sättigungsmessungen also kein Argument für oder gegen sie ableiten.

SUCKSMITH²⁾ hat den DE HAAS-EINSTEIN-Effekt für Dy_2O_3 gemessen. Wie in § 14 bemerkt worden ist, bestimmt man das Verhältnis zwischen magnetischem und mechanischem Moment; also den Aufspaltungsfaktor. Theoretisch wird man für das Dy^{+++} -Ion: $g = 4/3$ erwarten. Experimentell wurde in guter Übereinstimmung hiermit $g = 1,28 \pm 0,07$ gefunden.

RAMAN und CHINCHALKAR³⁾ haben vor kurzem eine sehr schwache magnetische Doppelbrechung (COTTON-MOUTON-Effekt) an Lösungen von Salzen der Seltenen Erden beobachtet.

Im Gegensatz zu den andern Seltenen Erden, bei welchen der Magnetismus auch von der Bahnbewegung der Elektronen herührt, zeigt Gd^{+++} diesen Effekt nicht. Auch für das unmagnetische La^{+++} besteht der Effekt nicht.

¹⁾ W. H. KEESOM, S. WEBER und G. NORGAARD, *Comm. Leiden* 202b. W. H. KEESOM, S. WEBER und G. SCHMIDT, *Comm. Leiden* 202c.

²⁾ C. V. RAMAN und S. W. CHINCHALKAR, *Nature*, 128, 758, 1931.

³⁾ W. SUCKSMITH, *Proc. Roy. Soc. A*, 128, 276, 1930.

Ein Vergleich zwischen den experimentellen Ergebnissen und den aus den theoretischen Vorstellungen zu erwartenden wäre instruktiv.

Auf die Interpretation der Absorptionsspektren werden wir hier nicht näher eingehen. Es liegen noch sehr viele Probleme vor, es ist nicht einmal sicher bekannt ob die Linien Übergängen zur 5d-Unterschale zu zuschreiben sind, oder Umordnungen in der 4f-Unterschale.¹⁾

§ 36. Interpretation der Drehungsmessungen.

In § 31 haben wir betont, dass wenn die paramagnetische Drehung dem von JEAN BECQUEREL und DE HAAS aufgestellten Gesetz:

$$\varrho = \varrho^\infty (\lambda, T) \operatorname{tgh} \frac{\mu_H H}{k T}$$

folgt, man aus der Form der Sättigungskurve die Grösse des magnetischen Momentes in der Feldrichtung ableiten kann.

Bisher ist über solche Bestimmungen von μ_H in den natürlichen Kristallen Tysonit und Xenotim²⁾ berichtet³⁾ worden. Für Tysonit wurde in der Richtung der optischen Achse $1,0 \cdot (h/2\pi) \cdot e/2 mc$ gefunden; senkrecht auf diese Richtung $0,687$ bzw. $0,547 \cdot (h/2\pi) \cdot e/2 mc$ in zwei den hexagonalen Achsen nahe liegenden Richtungen. Für Xenotim $7 \cdot (h/2\pi) \cdot e/2 mc$ in der Richtung der Achse. Bei Xenotim wurde bei sehr tiefen Temperaturen eine Abweichung von dem BECQUEREL-DE HAASSchen Gesetz gefunden, die zu erst von KRAMERS und BECQUEREL⁴⁾ gedeutet wurde als die Folge einer kleinen Aufspaltung des zweifach entarteten Grundterms; später hat KRAMERS auf eine natürlichere Erklärung hingewiesen und betont, dass bei den dünnen Plättchen, die Entmagnetisierung nicht vernachlässigt werden darf. KRAMERS und

¹⁾ Vgl. S. FREED, *Phys. Rev.*, 38, 2122, 1931.

F. H. SPEDDING und G. C. NUTTING, *Phys. Rev.*, 38, 2294, 1931.

²⁾ JEAN BECQUEREL und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden*, 193a, 199a, 199b, 204a, 211b, 211c.

JEAN BECQUEREL, W. J. DE HAAS und H. A. KRAMERS, *Comm. Leiden*, 204b.

³⁾ Kürzlich auch über $2 Ce(NO_3)_3 \cdot 3 Mg(NO_3)_2 \cdot 24 H_2O$ und einige Kristalle der Fe-Gruppe.

JEAN BECQUEREL, W. J. DE HAAS und J. V. D. HANDEL, *Comm. Leiden* 218a.

⁴⁾ JEAN BECQUEREL und H. A. KRAMERS, *Comm. Leiden Supp.* 68.

BECQUEREL¹⁾ geben an, dass die Drehung im Xenotim (Y, Er, Ce, Gd, . . . PO₄) wahrscheinlich dem Gd⁺⁺⁺-Ion zugeschrieben werden muss. Es wäre nach unserer Meinung plausibeler die Drehung dem Er⁺⁺⁺ zuzuschreiben, besonders weil man bisher auf keinerlei²⁾ Weise eine Aufspaltung des achtfachen Grundterms des Gd⁺⁺⁺ in Kristallen hat beobachten können.

Zur Erklärung der Drehung bei Tysonit (La, Ce, Pr, Nd, . . . F₃), die gewiss³⁾ dem Ce⁺⁺⁺-Ion zugeschrieben werden muss, haben BECQUEREL und KRAMERS¹⁾ angenommen, dass das elektrische Feld Entkoppelung zwischen Spin und Bahn bewirkt. Ist die Entkoppelung vollständig, so könnte man in allen Richtungen $\mu_H = 1 \cdot (h/2\pi) \cdot e/2mc$ erwarten. Ist die Entkoppelung nicht vollständig, so wird man z. B. bei zylindrisch-symmetrischen Felde in der Richtung der Achse noch ungefähr den nämlichen Wert finden; in der Richtung senkrecht zur Achse aber ziemlich bald bedeutend niedrigere Werte. Dies stimmt alles gut mit den Beobachtungen, nur findet man dass die zylindrische Symmetrie nicht streng realisiert ist, sondern nur als erste Näherung gelten kann.

Der fragliche Punkt ist nur, ob die STARK-Effektaufspaltung wirklich grösser als die Dublettaufspaltung des freien Ions sein kann. Man muss erwarten, dass letztere von der Grössenordnung von 2000 cm⁻¹ ist. Die STARK-Effektaufspaltung muss also noch bedeutend grösser sein. Auf jeden Fall müsste man bei Zimmertemperatur (k T von der Ordnung von 200 cm)⁻¹ auch noch das niedrige Moment von etwa $1 \cdot (h/2\pi) \cdot e/2mc$ finden. Dies korrespondiert mit einem Absolutwert des Momentes von 8,6 WEISS-Magnetonen⁴⁾. Bei einer zur Aufklärung dieser Frage angestellten Untersuchung finden DE HAAS und GORTER⁵⁾ bei CeF₃, das die nämliche Kristallstruktur wie Tysonit⁶⁾ hat, dass zwar im Wasserstoffgebiet die effektive Magnetonenzahl sogar bis 7,55 abnimmt, dass aber die Magnetonenzahl bei Zimmertemperatur genau den

¹⁾ JEAN BECQUEREL und H. A. KRAMERS, *Comm. Leiden. Supp.* 68.

²⁾ Paramagnetische Sättigung, magnetische Isotropie, Absorbtionspektren. Sieh § 35.

³⁾ Pr⁺⁺⁺- und Nd⁺⁺⁺- Gläser geben im Gegensatz zu Ce⁺⁺⁺- Glas nur schwache magnetische Drehungen. JEAN BECQUEREL und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden.* 199a.

⁴⁾ Sieh § 16.

⁵⁾ W. J. DE HAAS und C. J. GORTER, *Comm. Leiden* 210c.

⁶⁾ I. OFTEDAHL, *Z. j. Phys., Chem. B* 5, 272, 1929 und 13, 196, 1931.

HUND-schen Wert hat (12,49 statt 12,56). Von Entkoppelung kann also nicht die Rede sein, und der Wert des Momentes in der Richtung der Achse beruht auf der „zufälligen“ Beschaffenheit der elektrischen Felder in der Umgebung des Ce^{+++} -Ions ¹⁾.

Es scheint, dass nur vielleicht in den Fällen von Sm^{+++} und Eu^{+++} die Aufspaltungen des STARK-Effektes vergleichbar werden können mit den Multiplettaufspaltungen des freien Ions.

§ 37. Die Fe-Gruppe; Übersicht über die Messungen.

In der Fe-Gruppe werden wir fast ausschliesslich achtgeben auf die Untersuchungen, wobei χ als Funktion der Temperatur untersucht wurde. Die anderen Untersuchungen, welche seit 1910 noch angestellt worden sind, hatten mehr einen besonderen Zweck.

So untersuchten FINKE ²⁾ und RABI ³⁾ Kristalle, BRANT ⁴⁾ und einige Forscher aus der Schule von WEISS und CABRERA ⁵⁾ den Einfluss der Verdünnung von Lösungen auf die Suszeptibilität, VEIL ⁶⁾ versuchte chemische Änderungen auf magnetischem Wege zu demonstrieren und FALKENBERG ⁷⁾ und BELZ ⁸⁾ probierten neue induktive Messmethoden aus.

Die Bedingung der chemischen Reinheit der gebrauchten Substanzen spielt eine geringe Rolle, da im Gegensatz zur Gruppe

¹⁾ Für Parisit [(Ce, La, Nd, Pr . .) $CaF_2(CO_3)_3$] wurde in der Achsenrichtung auch etwa $1 (h/2\pi) \cdot e/2 mc$ gefunden; für $2Ce(NO_3)_3 \cdot 3Mg(NO_3)_2 \cdot 24H_2O$ kürzlich aber ein Moment $< 0,2 (h/2\pi) \cdot e/2 mc$.

²⁾ W. FINKE, *Ann. der Phys.*, 31, 149, 1910.

³⁾ I. I. RABI, *Phys. Rev.*, 29, 174, 1927.

⁴⁾ L. BRANT, *Phys. Rev.*, 17, 678, 1921.

⁵⁾ B. CABRERA und E. MOLES, *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, 40, 284, 1915.

B. CABRERA und M. MARQUINA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, 15, 199, 1917.

B. CABRERA, E. MOLES und J. GUZMAN, *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, 37, 325, 1914.

B. CABRERA, J. JIMENO und M. MARQUINA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quím.*, 14, 367, 1916.

P. WEISS und C. A. FRANKAMP, *Proc. Ac. Amst.*, 18, 254, 1915.

P. WEISS und E. D. BRUINS, *Proc. Ac. Amst.*, 18, 246, 1915.

A. PICCARD und E. CHARBULIEZ, *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, 42, 324, 1916.

A. TRUMPLER, *Diss. Zurich*, 1917.

⁶⁾ S. VEIL, *C. R.*, 183, 1286, 1926 und 186, 80, 1928.

⁷⁾ G. FALKENBERG, *Z. f. Phys.*, 5, 70, 1921.

⁸⁾ M. H. BELZ, *Phil. Mag.*, 44, 479, 1922.

der Seltenen Erden, die Reinheit der von den grossen chemischen Firmen gelieferten „Reinstpräparate“ für magnetische Messungen vollkommen genügt.

Schwerer war bisweilen (bei Lösungen) die Bestimmung der Wertigkeit der Ionen, welche bei der Messung vorlagen, somit die Erhaltung dieser Lösungen.

Die Messungen sind ausgeführt worden von den Japanischen Forschern HONDA und ISHIWARA, von der WEISS-schen Schule, von der spanischen Schule und von der Leidener Schule; auch WELO hat eine Reihe Messungen ausgeführt.

Die Messungen von HONDA und ISHIWARA sind die ältesten. Sie sind besonders für ein Übersicht über das Gebiet sehr wertvoll gewesen. Es wurde mit einer Torsionswaage nach der FARADAY-Methode gemessen. Die Magnetfelder wurden ballistisch kalibriert. Das Messgebiet lag zwischen 80° und 1000° .

Die Messungen der WEISS-schen Schule, von der wir als Vertreter FOEX, BRUNS, FRANKAMP, JACOBSON, COLLET, SERRES, KESSLER, TRÜMLER, THÉODORIDÈS, CHATILLON, PERRAKIS, BIRCH nennen, beziehen sich auf feste Stoffe (meist in Pulverform) und Lösungen. Es wurde fast immer nach der FARADAY-Methode gemessen, oft mit derselben Apparatur; die Beschreibung derer findet man bei FOEX und FORRER¹⁾ (beweglicher Wagen).

Die Magnetfelder wurden sehr genau kalibriert auf ballistischer Methode und mit einer COTTON-Balanz. Der Gradient der Feldstärke wurde bestimmt durch Vergleich von Steighöhemessungen mit Messungen nach der Faraday-Methode an derselben Lösung.

Für Lösungen wurde auch bisweilen die Steighöhemethode nach PICCARD²⁾ gebraucht.

Die gebrauchten Temperaturen lagen meist über Zimmertemperatur (bis 850°); in einigen Fällen ging man bis 190° hinunter.

Als Vertreter der Leidener Schule nennen wir: KAMERLINGH ONNES, OOSTERHUIS, WOLTJER, JACKSON, DE HAAS, WIERSMA, GORTER, V. D. HANDEL. Die Untersuchungen beziehen sich besonders auf die Suszeptibilitäten bei tiefen Temperaturen. Die Messmethoden sind schon in den Paragraphen 11 und 33 angegeben worden. Nur bei Messungen an Kristallen und bei feldabhängiger

1) G. FOEX und R. FORRER, *J. de Phys.*, VI, 7, 180, 1926.

2) A. PICCARD, *Diss. Zürich*, 1913.

Suszeptibilität wurde nach der FARADAY-Methode gemessen.

CABRERA und seine Mitarbeiter (MOLES, MARQUINA, GUZMAN, JIMENO, PINA, DUPERIER) haben sich mit den Suszeptibilitäten von Lösungen beschäftigt. Es wurde sowohl die Steighöhemethode als die FARADAY-Methode (mit einer Drehwaage) gebraucht. Als Vergleichssubstanz wurde die von BAUER und PICCARD und anderen Forschern sehr genau gemessene Suszeptibilität des Wassers gebraucht.

WELO hat eine lange Reihe organischer Salze und Komplexsalze gemessen bei 3 Temperaturen (203° , 275° und 390°). Er gebrauchte die Methode von WEISS, FOEX und FORRER. Das Feld wurde mit Präparaten von $\text{FeSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2 \cdot \text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, welche Substanzen von FOEX und in Leiden genau gemessen worden sind, kalibriert. Weiter hat er noch vorläufige Untersuchungen angestellt über dem Verhalten der Suszeptibilität beim Schmelzen der Substanz¹⁾.

In § 29 wurde angegeben auf welche Weise die Auswahl der Messungen welche die angegebene experimentelle Magnetonenzahlen bestimmen, statt fand.

Von den magnetisch untersuchten Salzen sind röntgenographisch die Kristallstrukturen einiger anhydrischen Chloriden, die einiger Sulfat-Heptahydrate und die der Alaunen untersucht worden.

CrCl_3 ist hexagonal²⁾; MnCl_2 und NiCl_2 sind rhomboëdrisch³⁾ $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sind monoklin⁴⁾, während $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ rhombisch ist⁴⁾. Die Alaune sind kubisch⁵⁾.

1) L. A. WELO, *Nature*, 124, 575, 1929.

2) N. WOOSTER, *Z. f. Kryst.*, 74, 363, 1930.

G. NATTA, *Rend. Ac. d. Lincei*, 5, 592, 1927.

3) P. PAULING, *Proc. Nat. Ac.*, 15, 709, 1929.

G. BRUNI und A. FERRARI, *Rend. Ac. d. Lincei*, 2, 457 und 6, 56, 1927.

A. FERRARI, *Rend. Ac. d. Lincei*, 6, 56, 1927.

4) H. G. K. WESTENBRINK, *Proc. Ac. Amst.*, 29, 1223 und 1374, 1926.

5) R. W. G. WYKOFF, *Z. f. Kryst.* 57, 595, 1923.

L. VEGARD und E. ESP, *Ann. der Phys.*, 85, 1152, 1928.

Siehe auch P. P. EWALD und C. HERMANN, *Strukturbericht* S. 390.

§ 38. Die Beobachtungsdaten¹⁾.

19. Elektronen; V++++

Beobachter.	Substanz.	Temperaturintervall.	θ	p
Perrakis ²⁾	V ₂ O ₂ Cl ₄ .5H ₂ O	194-305	-29--45	7,94
Perrakis ²⁾	VO.SO ₄ .3 ¹ / ₂ H ₂ O	194-339	-25--38	8,96
Perrakis ²⁾	V ₂ O ₄	194-320	-400	8
Freed ³⁾	VO(ClO ₄) ₃ .sol.	293	—	8,6 (eff.)

Bei den Untersuchungen von PERRAKIS zeigten sich Variationen mit der Zeit. Die gebrauchten Temperaturintervalle waren klein.

Bei der Untersuchung von FREED war die Suszeptibilität unabhängig von der Verdünnung und vollkommen reproduzierbar. (sich § 29).

Als beste Magnetonenanzahl geben wir 8,6 an.

22 Elektronen; V+++

Beobachter.	Substanz.	Temperaturintervall.	θ	p
Perrakis ²⁾	V ₂ O ₃	194-317	-500--600	9,5
Bose und Bhar ⁴⁾	V ₂ (SO ₄) ₃ .H ₂ SO ₄ .12H ₂ O	293	—	12,6 (eff.)
Freed ³⁾	(VO) ₂ SO ₄ .sol.	293	—	14,0 (eff.)
Freed ³⁾	V ₂ (SO ₄) ₃ .sol.	293	—	13,7 (eff.)

Als beste Magnetonenanzahl geben wir 14 an.

21 Elektronen; V++

Beobachter.	Substanz.	Temperaturintervall.	θ	p
Freed ³⁾	V ₂ SO ₄ .sol.	293	—	19,0 (eff.)

Wir geben als beste Magnetonenanzahl 19,0 an.

¹⁾ Es muss ausdrücklich hervorgehoben werden, dass wir häufig Gebrauch gemacht haben von den Zahlen, welche in einer, in der spanischen Sprache erschienenen Zusammenfassung CABRERA's enthalten sind: B. CABRERA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 28, 431, 1930.

²⁾ N. PERRAKIS, *J. de Phys.*, VI, 8, 473, 1927.

³⁾ S. FREED, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 49, 2456, 1927.

⁴⁾ D. M. BOSE und H. G. BHAR, *Z. f. Phys.*, 48, 716, 1928.

21 Elektronen; Cr⁺⁺⁺

Beobachter.	Substanz.	Temperaturintervall.	θ	p
Ishiwara ¹⁾	CrCl ₃	100-490	61,0	18,2
Woltjer ²⁾	„	135-290	32,5	17,9
Serres ³⁾	[CrCl ₂ .4H ₂ O]Cl.2H ₂ O	92-291	0,2	19,08
Honda und Ishiwara ⁴⁾	Cr ₂ (SO ₄) ₃	93-923	-10,5	19,0
Serres ³⁾	„	292-331	-16,5	19,09
Serres ³⁾	Cr ₂ (SO ₄) ₃ .15,68 H ₂ O	91-295	-2-0	19,05
Serres ³⁾	„ geschm.	273-396	-6,5	18,57
Serres ³⁾	Cr ₂ (SO ₄) ₃ .K ₂ SO ₄	289-677	-7-0	19,44
Serres ³⁾	Cr ₂ (SO ₄) ₃ .K ₂ SO ₄ .24H ₂ O	90-292	0	19,2
de Haas, Gorter und v. d. Handel ⁵⁾	„	1,3-280	0.00	19,07
Serres ³⁾	„ geschm.	291-412	-25	18,2
Ishiwara ¹⁾	Cr ₂ O ₃ .7H ₂ O	100-350	-33	18,9
Welo ⁶⁾	versch. org. Salze	203-390	versch.	18,9
Cabrera, Marquina und Piña ⁷⁾	Lösungen	293	—	19,0 (eff.)

CrCl₃ und Cr₂(SO₄)₃ · K₂(SO₄) · 24H₂O sind bis im Heliumgebiet gemessen worden. CrCl₃ bekommt schon im Wasserstoffgebiet eine feldabhängige Suszeptibilität, welche nur langsam mit der Temperatur variiert. Bei zunehmender Feldstärke nimmt die Suszeptibilität ab. Es wurde 84% der „quantenmechanischen Sättigung“ erreicht (65% derjenigen welche man nach der klassischen Formel berechnet).

Chromalaun folgt bis zu sehr tiefen Temperaturen gut das CURIESCHE Gesetz. Die Sättigungskurve stimmt gut mit der nach BOSE-STONER zu erwartenden Kurve überein; die Abweichung von einer LANGEVINKURVE ist beträchtlich.

Als beste Magnetonenanzahl geben wir 19,1 an.

¹⁾ T. ISHIWARA, *Toh. Imp. Univ. Sc. Rep.*, 3, 303, 1915.

²⁾ H. R. WOLTJER, *Comm.* 173b und c, Leiden.

³⁾ A. SERRES, *Dissertation Strassburg*, 1931.

⁴⁾ K. HONDA und T. ISHIWARA, *Toh. Imp. Univ. Sc. Rep.*, 4, 215, 1915.

⁵⁾ W. J. DE HAAS und C. J. GORTER, *Comm. Leiden*, 208c.

W. J. DE HAAS, C. J. GORTER und J. V. D. HANDEL, *unpubl. Messungen*.

⁶⁾ L. A. WELO, *Phil. Mag.*, 6, 481, 1928.

⁷⁾ B. CABRERA und M. MARQUINA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 15, 199, 1917.

B. CABRERA und S. PIÑA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 17, 149, 1919, 20, 175 und 509, 1922.

Die Suszeptibilitäten waren nicht völlig unabhängig von Konzentration und Säuregrad.

22. Elektronen ; Cr⁺⁺

Beobachter.	Substanz.	Temperaturintervall.	θ	p
Cabrera und Piña ¹⁾	CrSO ₄ .sol.	293	—	24,0 (eff.)
Cabrera und Piña ¹⁾	CrCl ₂ .sol.	293	—	23,8 (eff.)

Als beste Magnetonenanzahl geben wir 23,9 an.

23 Elektronen ; Mn⁺⁺

Beobachter.	Substanz.	Temperaturintervall.	θ	p
Honda und Ishiwara ²⁾	MnCl ₂	80–820	17	27,3
Théodoridès ³⁾	„	288–848	3	28,5
Onnes und Oosterhuis ⁴⁾	„ (nicht völlig anhydri- sch)	14–290	— 2	—
Honda und Sone ⁵⁾	MnSO ₄	100–400	—19	29,0
Théodoridès ³⁾	„	273–823	—19,0	29,1
K. Onnes und O. ⁴⁾	„	77–294	—24	29,0
Foex ⁶⁾	MnSO ₄ .4H ₂ O	224–302	0	29,1
K. Onnes und O. ⁴⁾	„	14–289	—1,1	29,2
Jackson und K. O. ⁷⁾	MnSO ₄ .(NH ₄) ₂ SO ₄ .6H ₂ O	14–290	0	29,2
Jackson und de Haas ⁸⁾	„	14–20	2,0,—4	29,4
Foex und Bruner ⁹⁾	Mn ₂ P ₂ O ₇	293–758	—23,0	30,1
Cabrera und Duperier ¹⁰⁾	MnCl ₂ .sol.	293–376	24–28	28,1
Cabr. und Dup. ¹⁰⁾	MnSO ₄ .sol.	293–372	23–27	28,1

Ein Manganammoniumsulfatkristall ist von JACKSON und DE HAAS im Wasserstoffgebiet untersucht worden. Nach KRISHNAN ¹¹⁾ folgt die Suszeptibilität ziemlich gut dem CURIE-WEISS-

¹⁾ B. CABRERA und S. PIÑA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 17, 149, 1919.

²⁾ l. c.

³⁾ PH. THÉODORIDÈS, *J. de Phys.*, VI, 3, 1, 1922.

⁴⁾ H. KAMERLINGH ONNES und E. OOSTERHUIS, *Comm. Leiden*, 129b.

⁵⁾ K. HONDA und T. SONÉ, *Toh. Imp. Univ. Sc. Rep.* 3, 139, 1914.

⁶⁾ G. FOEX, *Ann. de Phys.*, 16, 174, 1921.

⁷⁾ L. C. JACKSON und H. KAMERLINGH ONNES, *Comm. Leiden*, 168b.

⁸⁾ L. C. JACKSON und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden*, 187c.

⁹⁾ G. FOEX und A. BRUNET, *C. R.*, 184, 443, 1927.

¹⁰⁾ B. CABRERA und A. DUPÉRIER, *Journ. de Phys.*, VI, 6, 121, 1925.

¹¹⁾ K. S. KRISHNAN, *Z. f. Phys.*, 71, 137, 1931.

schen Gesetz; die Hauptsuszeptibilitäten geben dieselbe Magnetonezahl, aber θ 's von 2, 0 und -4 . Auch das Resultat von RABI¹⁾ ist hiermit in Übereinstimmung.

$MnCl_2$ scheint (obgleich das Salz nicht ganz anhydrisch vorlag) im Gegensatz zu den anderen anhydrischen Chloriden der Fe-Gruppe ziemlich gut dem CURIE-WEISSSchen Gesetz zu folgen.

$MnSO_4$ ist das klassische Beispiel der s.g. kryomagnetischen Anomalie²⁾; die Abweichung vom CURIE-WEISSSchen Gesetz ist der von $Pr_2(SO_4)_3 \cdot 8H_2O$ (Fig. 3) ähnlich.

$MnSO_4 \cdot 4H_2O$ folgt bis zu den tiefsten Temperaturen gut dem CURIE-WEISSSchen Gesetz.

Die abweichende Magnetonezahl der Lösungen wird vielleicht daher rühren, dass sekundäre Effekte einen grossen θ -Wert vortäuschen; p eff. ist 29,5.

Als beste Magnetonezahl nehmen wir 29,1 an.

23 Elektronen; Fe^{+++}

Beobachter.	Substanz.	Temperaturintervall.	θ	p
Honda und Ish. ³⁾	$FeCl_3$	99-865	$-3,0$	28,7
Honda und Ish. ³⁾	$FeCl_3 \cdot 2NH_4Cl \cdot H_2O$	99-287	$-29,0$	29,0
Honda und Ish. ³⁾	$Fe_2(SO_4)_3$	96-931	$-65,6$	28,9
Théodoridès ³⁾	„	273-823	$-79,5$	29,0
K. Onnes und O. ³⁾	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4 \cdot 24H_2O$	15-290	$-3,0$	29,2
Honda und Ish. ³⁾	$Fe_2(SO_4)_3 \cdot (NH_4)_2SO_4$	95-683	$-11,5$	28,9

Bei tiefen Temperaturen wurde nur Ferrialaun gemessen, welches nur eine kleine Abweichung vom CURIESchen Gesetz aufweist.

Die Messungen an Lösungen sind nur bei einer Temperatur geschehen; bei geringen Konzentrationen scheint die Suszeptibilität pro Grammion sich zu ändern.

Als beste Magnetonezahl geben wir 29,1 an.

¹⁾ I. I. RABI, *Phys. Rev.*, 29, 174, 1927.

²⁾ H. KAMERLINGH ONNES, *Comm. Leiden Supp.* 44a.

³⁾ l. c.

24 Elektronen ; Fe⁺⁺

Beobachter.	Substanz.	Temperaturintervall.	θ	ρ
Honda und Ish. ¹⁾	FeCl ₂	91-684	30,5	25,7
Woltjer und Wiersma ¹⁾	„	14-291	20,4	25,85
Honda und Ish. ¹⁾	FeCl ₂ ·4H ₂ O	92-292	5	26,2
Honda und Ish. ¹⁾	FeSO ₄	110-915	-11,5	25,9
K. Onnes und Oosterhuis	„	64-290	-31,0	25,56
K. Onnes, O. und J. ²⁾	FeSO ₄ ·7H ₂ O	64-290	-1,0	25,84
Foex	FeSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	223-289	22,0	26,0
Jackson	„	17-290	-3,0	27,4
Welo	versch. org. Salze	203-390	var.	26
Weiss und Frankamp	versch. Lösungen	293	—	26,5 (eff.)
Foex	versch. Lösungen	291-393	var.	26-27

Bei tiefen Temperaturen bleibt FeSO₄·(NH₄)₂SO₄·6H₂O gut dem CURIE-WEISS-schen Gesetz folgen.

FeSO₄·7H₂O zeigt eine geringe Abweichung im Wasserstoffgebiet (im Sinne der Fig. 3; konkav).

FeSO₄ wird im Wasserstoffgebiet fest unabhängig von der Temperatur (Typus Fig. 3; die Suszeptibilität scheint ein flaches Maximum aufzuweisen).

Die Suszeptibilität von FeCl₂ wird im Wasserstoffgebiet feldabhängig; mit zunehmender Feldstärke nimmt die Suszeptibilität erst zu um bei grösseren Feldstärken wieder abzunehmen.

Die Suszeptibilitäten der Lösungen variieren ziemlich stark (auch mit der Vorbehandlung; siehe VEIL ³⁾).

Wir geben an, dass die Magnetonenanzahl variabel ist; nicht so sehr weil die verschiedenen Autoren abweichende Werte finden, sondern weil derselbe Beobachter mit derselben Apparatur beträchtliche Variationen findet.

Wir geben an, dass die Magnetonenanzahl von 26,0 bis 27,4 variiert.

¹⁾ H. R. WOLTJER und E. C. WIERSMA, *Comm. Leiden* 201a.

²⁾ L. C. JACKSON, *Comm. Leiden*, 163.

²⁾ Sieh L. C. JACKSON, *Comm. Leiden*, 163.

²⁾ L. A. WELO, *Phil. Mag.*, 6, 481, 1928.

²⁾ P. WEISS und C. A. FRANKAMP, *Proc. Ac. Amst.*, 18, 254, 1915.

³⁾ S. VEIL, *C. R.*, 183, 1286, 1926 und 186, 80, 1928.

25 Elektronen; Co^{++}

Beobachter.	Substanz.	Temperatur- intervall.	θ	p
Honda und Ishiwara ¹⁾	CoCl_2	93-696	33,8	24,8
Théodoridès ¹⁾	„	288-598	47,2	25,0
Chatillon ²⁾	„	282-693	-10,0	26,05
Woltjer ³⁾	„	70-289	20,0	24,96
Chatillon ²⁾	$\text{CoCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	282-691	8	25,08
Chatillon ²⁾	CoSO_4	280-758	var.	25,0-26,0
Honda und Ish. ¹⁾	„	95-980	-20	24,0
Théodoridès ¹⁾	„	273-825	-19-30	25,0
Serres ⁴⁾	„	280-728	-47	26,0
Jackson ¹⁾	„	77-289	-44,9	25,2
Jackson ¹⁾	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	77-292	-13,7	25,19
Jackson ¹⁾	$\text{CoSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	77-292	-21	25,3
Jackson und K. O. ¹⁾	$\text{CoSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	77-292	-22	24,8
Jackson und K. O. ¹⁾	$\text{CoSO}_4 \cdot \text{Rb}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$	77-292	-24	26,4
Foex ¹⁾	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2$.sol.		var.	25,0-25,6
Chatillon ²⁾	versch. Lösungen	194-416	var.	22,0-26,0
Chatillon ²⁾	Lös. in Alkoholen	283-399	var.	23,0-24,0

CoCl_2 wurde bis $2,3^\circ$ gemessen; die Suszeptibilität variiert bei sehr tiefen Temperaturen wenig mit der Temperatur, in den Wasserstoff- und Heliumgebieten nimmt sie mitzunehmender Feldstärke zu.

CoSO_4 , $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ und die drei Doppelsulfate wurden alle bis 14° gemessen. Die Abweichungen vom CURIE-WEISSschen Gesetze hatten alle den Typus der Fig. 4. Die Suszeptibilitäten der Lösungen zeigten sich abhängig von Konzentration und Säuregrad, bisweilen auch von der Zeit und der Vorbehandlung ⁵⁾

Wir geben an, dass die Magnetonenanzahl von 22—26 variiert.

¹⁾ l. c.

²⁾ A. CHATILLON, *Ann. de Phys.*, 9, 187, 1928.

³⁾ H. R. WOLTJER, *Comm. Leiden*, 173b.

H. R. WOLTJER und H. KAMERLINGH ONNES, *Comm. Leiden*, 173c.

⁴⁾ A. SERRES, *C. R.*, 181, 714, 1928.

⁵⁾ S. VEIL, *C. R.*, 183, 1286, 1926 und 186, 80, 1928.

26 Elektronen; Ni⁺⁺

Beobachter.	Substanz.	Temperaturintervall.	ϑ	p
Woltjer ¹⁾	NiCl ₂	137-292	67	15,7
Honda und Ish. ¹⁾	"	147-633	77	16,0
Theodorides ¹⁾	"	273-410-773	78, 39	16,0, 16,9
Honda und Ish. ¹⁾	NiSO ₄			
Jackson ¹⁾	"	77-289	59	17,4
Gorter, de Haas und v. d. Handel ²⁾	NiSO ₄ ·7H ₂ O	170-292	-3,0	16,01
Jackson ¹⁾	NiSO ₄ ·(NH ₄) ₂ SO ₄ ·6H ₂ O	77-286	-4	15,9
Weiss und Bruins ³⁾	Lösungen	293	—	16,1 (eff.)
Brant ⁴⁾	NiCl ₂ .sol.	293	—	16,0 (eff.)
Foex und Kessler ⁵⁾	NiCl ₂ .sol.	—	var.	16,0-17,0

NiCl₂ wurde bis 2,2⁰ gemessen und NiSO₄, NiSO₄·7H₂O und Nickelammoniumsulfat bis 14⁰. NiCl₂ zeigt eine feldabhängige Suszeptibilität, völlig analog mit der von CoCl₂·NiSO₄ benimmt sich analog mit FeSO₄ (Fig. 3, flaches Minimum der Suszeptibilität im Wasserstoffgebiet).

27. Elektronen; Cu⁺⁺.

Beobachter.	Substanz.	Temperaturintervall.	ϑ	p
Honda und Ish.	CuCl ₂	293-775	- 90	9,8
Birch ⁶⁾	"	283-775	-60-65	9,1-10,0
de Haas und Gorter ⁷⁾	"	203-773	- 93	9,97
Birch ⁶⁾	CuCl ₂ ·2H ₂ O	195-347	- 25	9,97
Honda und Ish.	CuSO ₄	100-1000	- 67	9,9
Birch ⁶⁾	"	194-398	- 60	9,91
de Haas und Gorter ⁷⁾	"	64-289	- 77,5	9,91

¹⁾ l. c.

²⁾ C. J. GORTER, W. J. DE HAAS und J. v. D. HANDEL, *Comm. Leiden*, 218d.

Eine nach JACKSON auftretende Anomalie wurde nicht bestätigt. Die Kurve verläuft im $1/\chi'^{-1}$: T-Diagramm jedoch etwas konvex.

³⁾ P. WEISS und E. D. BRUINS, *Proc. Ac. Amst.*, 18, 246, 1915.

⁴⁾ L. BRANT, *Phys. Rev.*, 17, 678, 1921.

⁵⁾ G. FOEX und B. KESSLER, *C. R.*, 192, 1638, 1931.

⁶⁾ F. BIRCH, *J. de Phys.*, VI, 9, 136, 1928.

⁷⁾ W. J. DE HAAS und C. J. GORTER, *Comm. Leiden*, 215a.

Beobachter.	Substanz.	Temperaturintervall.	θ	p
Birch ¹⁾	CuSO ₄ .H ₂ O	90-428	var.	10,0
Birch ¹⁾	CuSO ₄ .5H ₂ O	195-273	— 24	10,0
de Haas und Gorter ²⁾	„	14-290	—0,70	9,51
Birch ¹⁾	CuCl ₂ .sol.	273-313-358	10-65	9,0-10,0

CuCl₂, CuSO₄ und CuSO₄ · 5H₂O sind bis 14⁰ gemessen worden. CuCl₂ zeigt eine gekrümmte Kurve im $1/\chi'$: T-Diagramm, bei sehr tiefen Temperaturen nimmt die Suszeptibilität beträchtlich ab. CuSO₄ zeigt im Wasserstoffgebiet Feldabhängigkeit der Suszeptibilität (abnehmende χ bei zunehmender Feldstärke). CuSO₄ · 5H₂O folgt gut dem CURIE-WEISSschen Gesetz.

Wir geben an, dass die Magnetonzahl von 9 bis 10 variiert.

Nur wenige Suszeptibilitätsmessungen an Kristallen sind bisher ausgeführt worden. FOEX ³⁾, DUPOUY ⁴⁾ und JACKSON ⁵⁾ untersuchten die Temperaturabhängigkeit der Hauptsuszeptibilitäten einiger, teils natürlicher Kristalle.

Es wurden von FOEX Siderit (Fe, MnCO₃), Diopas (CuSiO₃.H₂O), MnSO₄ · 4H₂O und FeSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O; von DUPOUY Siderit und Manganspat (MnCO₃) und von JACKSON CoSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O, MnSO₄ · (NH₄)₂SO₄ · 6H₂O, und NiSO₄ · 6H₂O gemessen. Es wurden die FARADAY-Methode und die Methode von WEISS gebraucht (sich § 13).

Messungen bei Zimmertemperatur liegen noch von FINKE ⁶⁾ und RABI ⁷⁾ vor.

Alle Messungen sind noch nicht in guter Übereinstimmung aber wohl scheint es, dass man kann behaupten, dass, wenn für das Pulver das CURIE-WEISSsche Gesetz gilt, dies auch für die Hauptsuszeptibilitäten der Fall ist; und zwar mit denselben

¹⁾ l. c.

²⁾ W. J. DE HAAS und C. J. GORTER, *Comm. Leiden*, 210d.

³⁾ G. FOEX, *Ann. de Phys.*, 16, 174, 1921.

⁴⁾ M. G. DUPOUY, *Ann. de Phys.*, 15, 494, 1931.

⁵⁾ L. C. JACKSON, *Comm. Leiden*, 163.

L. C. JACKSON und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden*, 187c.

⁶⁾ W. FINKE, *Ann. der Phys.*, 31, 149, 1910.

⁷⁾ I. I. RABI, *Phys. Rev.*, 29, 174, 1927.

p- aber verschiedenen θ -Werten¹⁾. Die Orientierung der Richtungen der Hauptsuszeptibilitäten gegen die kristallographischen Achsen ändert sich nicht mit der Temperatur. Weiter kann noch bemerkt werden, dass für die Mn^{++} -Kristalle²⁾ die Abweichungen zwischen den Suszeptibilitäten in verschiedenen Richtungen besonders gering zu sein scheinen.

§ 39. Die Interpretation der Beobachtungsdaten.

Die „Variabilität“ der Magnetonenzahl im zweiten Teil der Fe-Gruppe steht nicht im prinzipiellen Gegensatz zu völlig konstanten Zahlen im ersten Teil; auch bei V^{+++} , Cr^{+++} , Fe^{+++} und Mn^{++} , scheinen kleine Variationen aufzutreten, besonders wenn man die Substanzen mit grossen $|\theta|$ -Werten mitrechnet. Bei Co^{++} , Fe^{++} , und Cu^{++} sind die Variationen aber bedeutend grösser.

Das Problem dieser Variabilität ist schon in § 30 diskutiert worden, ebenso ist auf den Zusammenhang hingewiesen worden zwischen den Tatsachen, dass Co^{++} die grösste Abweichung vom BOSE-STONERSchen Wert der Magnetonenzahl aufweist, auch die grösste Variabilität dieser Zahl zeigt, und schliesslich auch in Salzen mit viel Kristallwasser bei tiefen Temperaturen immer grosse Abweichungen vom CURIE-WEISS-schen Gesetze gibt.

Bei Salzen mit viel Kristallwasser wird $|\theta|$ immer, den Fall des Co^{++} ausgenommen, sehr klein. Man könnte das sowohl der grossen paramagnetischen Verdünnung zuschreiben, als auch der Symmetrie der, vom Kristallwasser herrührenden elektrischen Felder. Es wäre darum interessant Messungen an Mischkristallen, welche unmagnetische Metallionen enthalten, auszuführen; man dürfte erwarten dass der Charakter der elektrischen Felder nur wenig geändert wird von der Substitution eines magnetischen Ions durch ein ähnliches nicht magnetisches Ion³⁾.

¹⁾ Sieh für eine Erklärung z. B. § 21. Auch in der WEISS-schen Auffassung des Molekularfeldes muss man ein solches Gesetz erwarten.

²⁾ Das freie Mn^{++} -Ion hat einen S-Grundterm. Beim analogen Ion in der Gruppe der Seltenen Erden wurde magnetische Isotropie gefunden. (Sieh § 34, und für die Theorie § 32).

³⁾ Dr. SIMON FREED hat, während seines Aufenthalts in Leiden in 1931 versucht Mischkristalle der anhydriischen Chloride herzustellen für magnetische Untersuchungen. Wegen Zeitmangel ist die Sache bisher nicht weiter geführt worden.

In verschiedenen Fällen hat man den Eindruck, dass man eine reproduzierbarere Magnetonenanzahl bekommt, wenn man p_{eff} nimmt, als wenn man der Existenz eines von null verschiedenen θ -Werts Rechnung trägt¹⁾. Hat man ein kleines Messgebiet (wie bei Lösungen vorkommt), so kann man denken, dass eine Änderung in den Wechselwirkungen einen beträchtlichen $|\theta|$ -Wert nur vorgetäuscht hat. Aber auch, wenn T nicht sehr gross gegen die Aufspaltungen der „niedrigen“ Energieniveaus ist, wird der wirkliche p -Wert meistens liegen zwischen p_{eff} und dem Wert, den man aus der Tangente an der Kurve bekommt.

Was die anhydrischen Salze anbelangt, für diese scheinen sogar (besonders in der zweiten Hälfte der Gruppe) die Messungen nur zwischen bestimmten Grenzen reproduzierbar zu sein. Kleine chemische Änderungen (wahrscheinlich bestehend im Übergang zwischen homöo- und heteropolarer Bindung) haben einen wesentlichen Einfluss auf die Suszeptibilität. Es ist gewiss unmöglich für diese Salze die Wechselwirkung mit den Nachbaratomen nur durch die Betrachtung eines STARK-Effekts auf die Terme des freien Ions zu beschreiben. Man betrachte z. B. den Fall des MnSO_4 ; die bei tiefen Temperaturen auftretende Abweichung ist völlig mit der von $\text{Pr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Fig. 3) analog, und man dürfte also folgern dass ein nicht-entarteter Grundterm besteht. Ein solcher Term ist aber für das isolierte Mn^{++} -Ion nicht möglich weil dessen Elektronenzahl ungerade ist. Also wäre man gezwungen auch Elektronen oder (und) Kerne der Nachbaratome zum System zu rechnen. Es ist noch eine offene Frage, ob die Elektronen der magnetischen Ionen mit einander in Wechselwirkung treten, oder ob nur eine Wechselwirkung besteht zwischen dem magnetischen Ion und seinen unmagnetischen Nachbarn.

Bei einigen anhydrischen Salzen treten bei tiefen Temperaturen noch weitere Komplikationen auf: die Suszeptibilitäten von CrCl_3 , FeCl_2 , CoCl_2 , NiCl_2 , und CuSO_4 zeigten sich abhängig von der Feldstärke.

NiCl_2 und CoCl_2 benehmen sich ganz ähnlich; mit zunehmender Feldstärke nimmt die Suszeptibilität zu. CrCl_3 und CuSO_4 benehmen sich gerade umgekehrt während mit zunehmender Feldstärke die Suszeptibilität von FeCl_2 erst zunimmt um später wieder abzu-

¹⁾ Ungefähr dieselbe Tatsache ist von FOEX formuliert als: linearen Zusammenhang zwischen p und θ : G. FOEX, *C. R.*, 180, 919, 1925.

nehmen; das Maximum verschiebt sich im Wasserstoffgebiet noch mit der Temperatur. Bei höheren Temperaturen treten sehr beträchtliche Werte von $|\theta|$ auf; nur für CuSO_4 ist θ negativ.

Man kann diese Feldabhängigkeit nicht einfach als Ferromagnetismus betrachten. Erstens treten beide Vorzeichen der Feldabhängigkeit auf; zweitens zeigt auch eine Substanz mit negativem θ die Feldabhängigkeit; drittens ist nie eine Spur von Hysteresis beobachtet worden.

Da die Suszeptibilität nur wenig mit der Temperatur variiert, wäre man in unserem Gedankengang geneigt zu sagen, dass man es in erster Näherung mit einem nicht-entarteten Grundterm zu tun hat, und dass in zweiter Näherung Komplikationen auftreten, wenn man will als Folge homöopolarer Wechselwirkungen. Wenn dann eine Wechselwirkung zwischen den magnetischen Momenten der Ionen bestehen würde, wäre man für diese Substanzen sehr nahe am WEISS-schen Standpunkte gelangt; man würde dann auch bei der Interpretation des Auftretens von einem θ bei höheren Temperaturen dieser Wechselwirkung Rechnung tragen müssen.

Das Problem des WOLTJER-schen feldabhängigen Paramagnetismus ist also noch keineswegs gelöst; mehr Beobachtungen, besonders auch über Mischkristalle sind erwünscht.

Sieh für die Interpretation der Messungen an Kristallen den vorigen Paragraphen.

Anmerkung bei der Korrektur.

Es sind neulich noch einige Beobachtungen gemacht worden, welche hier erwähnt werden müssen.

BOSE und RAHA ¹⁾ haben beobachtet, dass bei intensiver Bestrahlung mit sichtbarem Lichte, die Suszeptibilität einer Chromchloridlösung abnimmt. Man könnte dies so interpretieren dass die drei Spinvektoren in angeregten Zuständen nicht so gekoppelt sind dass der Maximalwert von s auftritt. Die angeregten Zustände müssten dann offenbar eine hohe Lebensdauer haben.

JEAN BECQUEREL, DE HAAS und v. D. HANDEL ²⁾ haben mittels der Methode der optischen Drehung die Sättigungskurve in der Achsenrichtung von Spessartit (Mn, Al-orthosilikat) und Manganspat (MnCO_3) bestimmt. Das Gesetz, welchem die Sättigung folgt, konnte nicht sicher bestimmt werden, doch das Moment muss wohl von der Grössenordnung von $1(h/2\pi) e/2 mc$ sein.

¹⁾ D. M. BOSE und P. K. RAHA, *Nature*, 127, 528, 1931.

²⁾ JEAN BECQUEREL, W. J. de Haas und J. v. D. HANDEL, *Comm. Leiden*, 218a.

Dass man so kleine Werte findet steht nicht im Widerspruch zu den Resultaten der Suszeptibilitätsmessungen, da wir auch bei diesen gewöhnt sind bei tiefen Temperaturen Anomalien für anhydrische Verbindungen zu finden.

SUCKSMITH ¹⁾ hat eine Reihe gyromagnetischer Messungen für anhydrische Salze ausgeführt. Er findet für den LANDÉ-schen Aufspaltungsfaktor die Werte: 2,0 für Cr⁺⁺⁺, 2,0 für Mn⁺⁺, 1,9 für Fe⁺⁺ und 1,5 für Co⁺⁺, in guter Übereinstimmung mit der BOSE-STONER-schen Theorie.

§ 40. Zur Frage der Realität des WEISS-Magnetons.

Bisher haben wir die Anzahl WEISS-Magnetonen, welche eine Substanz aufweist immer nur betrachtet als ein Mass für die CURIE-Konstante, die bei der betreffenden Substanz auftritt. Bekanntlich hat aber WEISS im Jahre 1911 die Behauptung aufgestellt, dass p , die Anzahl WEISS-Magnetonen immer eine ganze Zahl sein sollte. Und WEISS' Mitarbeiter und Schüler haben bis in neuester Zeit noch diese Ansicht verteidigt ²⁾.

Wo eine Reihe von Forschern, die sich so sehr verdient gemacht haben beim Studium der paramagnetischen Erscheinungen, und die sicher die Mehrzahl aller zuverlässigen Messungen ausgeführt haben, geneigt sind die Hypothese der Ganzzahligkeit beizubehalten, ist man nach unserer Meinung keineswegs berechtigt, ihre Auffassung, auf Grund der Tatsache, dass die Physik sich in der letzten Zeit in andere Richtung zu entwickeln scheint, ohne weiteres zur Seite zu schieben.

Man kann sich der Frage der Realität des WEISS-Magnetons gegenüber auf zwei verschiedene Standpunkten stellen. Erstens kann man das Beobachtungsmaterial kritisch betrachten, und untersuchen ob die Behauptung der Ganzzahligkeit wirklich aus den experimentellen Daten folgt. Zweitens kann man nachgehen, ob die Möglichkeit besteht, in der Kette der Vorstellungen, die wir uns jetzt auf Grund der experimentellen Daten und theoretischen Betrachtungen gemacht haben, der Ganzzahligkeitshypothese

¹⁾ W. SUCKSMITH *Proc. Roy. Soc., A*, 133, 179, 1931.

²⁾ CABRERA hat in 1930 noch eine Neubestimmung des Magnetons aus paramagnetischen Daten vorgenommen. Er kommt zu 1124,9 erg gauss⁻¹ mol⁻¹ in guter Übereinstimmung mit den von WEISS und FOEX aus ferromagnetischen Daten angegebenen Wert: 1125, 6 erg. gauss⁻¹, mol⁻¹.

B. CABRERA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 28, 432, 1930. Vgl. auch die neueste Abhandlung von FOEX:

G. FOEX, *Journ. de Phys.* VII, 2, 353, 1931.

auf nicht allzu gezwungene Weise einen Platz zu gewähren; und untersuchen ob irgend ein anderer Anhaltspunkt in der Physik zu finden wäre, der mit solch einer Ganzzahligkeit zusammenhängen könnte.

Stellt man sich auf den zweiten Standpunkt, so kommt man zweifellos zu der Auffassung, dass die Ganzzahligkeitshypothese eine sehr unplausible Annahme ist. Die Theorien von HUND für die Seltenen Erden und von BOSE und STONER für die Fe-Gruppe geben in grossen Zügen den paramagnetischen Erscheinungen und besonders den Verlauf der Magnetonzahl als Funktion der Elektronenzahl vorzüglich wieder. Und man kann nicht einsehen welcher Mechanismus imstande sein würde, mit Beibehaltung dieser Übereinstimmung, die Ganzzahligkeit der Magnetonzahlen zu bewirken ¹⁾.

Wenn man sich auf den ersten, rein experimentellen Standpunkt stellt, wird die Frage viel schwieriger. Schon die Tatsache, dass häufig nicht die Messpunkte, sondern nur die (meistens ganzzahligen) Magnetonzahlen und die θ -Werte angegeben worden sind, macht es sehr schwierig davon einen Eindruck zu bekommen ²⁾, ob die behauptete Ganzzahligkeit, wie ihre Vorkämpfer angeben, wirklich unbedingt aus den Messresultaten folgt.

Betrachtet man nur die Messungen, wobei auch die individuellen Messpunkte publiziert worden sind, so kann man sich noch kaum dem Eindruck entziehen, dass ziemlich viele Magnetonzahlen ungefähr ganzzahlig sind. Andererseits treten auch deutliche Abweichungen von den ganzen Zahlen auf. Aus eigenen Messungen können wir die Beispiele von Cu^{++} in $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ und von Ce^{+++} in CeF_3 und CeCl_3 nennen, wo Magnetonzahlen von 9,50 bzw. 12,4⁵ gefunden wurden ³⁾. Auch von den Anhängern der Ganzzahligkeits-

¹⁾ Auch der Zusammenhang mit den ebenfalls ganzzahligen Sättigungsmagnetisierungen ferromagnetischer Substanzen geht nach den neueren theoretischen Ansichten verloren. Erstens hat man im Ferromagnetismus anscheinend nur mit den Elektronenspins zu tun und zweitens ist auch der Zusammenhang zwischen CURIE-Konstante und Sättigungsmagnetisierung in der Quantentheorie ein anderer als in der klassischen Theorie.

²⁾ In Einzelfällen findet nach unserer Meinung die angegebene Ganzzahligkeit keine Begründung in den Messresultaten. Dies gilt besonders von einigen der *sg.* geknickten Kurven.

³⁾ Messfehler von der Grössenordnung von 0,5 Magneton sind völlig auszuschliessen.

hypothese ist über ähnliche „Ausnahmen“ berichtet worden ¹⁾.

Wenn man also nicht die Ganzzahligkeitshypothese zu einer Halb- und Drittel-Zahligkeitshypothese ausbreiten will, so kommt man zu der Folgerung, dass sie *nicht* als allgemeine Regel aufrecht gehalten werden kann. Die Frage, ob eine Anhäufung ²⁾ der Magnetonzahlen um ganzzahlige Werte auftritt, möchten wir vorsichtshalber vorläufig offen lassen, obgleich man geneigt sein würde auf Grund der in den Paragraphen 34 und 38 angegebenen Zahlen, diese Frage zu bejahen.

Wenn wir also in dieser Arbeit nicht weiter auf die Ganzzahligkeitshypothese eingegangen sind, ist dies erstens weil sie theoretisch überhaupt keine Anhaltspunkte zu bieten scheint, und Ignorierung der Hypothese vorläufig zu guter Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment führt; zweitens weil sie auch experimentell keineswegs einwandfrei gesichert scheint.

¹⁾ Bei Chromi-Salzen von FRL. SERRES, bei Ferro-Salzen von FOEX, bei Kobaltsalzen von CHATILLON und FRL. SERRES, und bei Kuprisalzen von BIRCH. Sieh § 38.

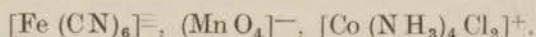
²⁾ Man erinnere sich, dass die Anhäufung der Atomgewichte um ganze Zahlen, obgleich auch markante Abweichungen auftraten, gezeigt hat doch eine tiefere Bedeutung zu haben.

KAPITTEL VI.

§ 41. Die komplexen Ionen.

Ein komplexes Ion besteht aus einem Kern (bisweilen auch aus mehreren Kernen) um welchen andere Atome oder Atomgruppen sich, fest verbunden, gruppiert haben.

In den paramagnetischen Komplexen tritt stets ein Atom mit unvollständig besetzter Unterschale als Kern auf. Typische Beispiele sind:



Es gibt natürlich auch Übergangsfälle zwischen einfachen und komplexen Ionen. So kann man z. B. ein Metallion, welches in Lösung hydratiert ist, und mit Kristallwasser auskristallisiert zusammen mit diesem Wasser als komplexes Ion auffassen.

Über die Kräfte, welche ein komplexes Ion zusammenhalten ist sehr viel geschrieben und gestritten worden. Als äusserste Typen der möglichen Bindungen gelten die heteropolare Bindung, die beruht auf der elektrostatischen Anziehung zwischen entgegengesetzt geladenen Atomen, und die homöopolare Bindung, bei welcher die Elektronenschalen der Atome nicht mehr geschieden sind, sondern die Bindung sogar von „geteilten“ Elektronen (shared electrons) zustande gebracht wird.

Man kann sich auch noch andere Bindungsarten denken, die mehr oder weniger zwischen den beiden Äussersten stehen z. B. eine Ion-Dipolbindung oder Bindungen, wo Atome sich als Quadrupole benehmen (derartige Bindungen stehen den heteropolaren nah) und eine Polarisationsbindung, die beruht auf der Polarisierung eines der Atome durch das Andere. In der Natur werden wohl immer in einer Bindung mehrere Bindungstypen eine Rolle spielen.

Die Ionen mit unvollständig besetzten Unterschalen sind besonders zur homöopolaren Komplexbildung geneigt; was auch zu

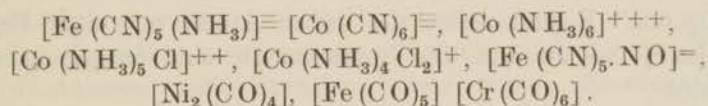
verstehen ist, da diese geeignet sind zur Aufnahme von „shared electrons“.

Für das experimentelle Material der magnetischen Messungen verweisen wir auf die Original-abhandlungen¹⁾ und die vielen Zusammenfassungen²⁾, welche schon auf diesem Gebiete erschienen sind.

Verschiedene Autoren haben bemerkt, dass man auf Grund von SIDGWICK's „effektive Elektronenzahl“ oft das magnetische Moment vorhersagen kann. Man findet diese Zahl, wenn man zu den Elektronen, welche unbedingt zum Kernatom gehören, noch zwei für jede homöopolare Bindung zählt. Das magnetische Moment ist dann dasjenige, das einem Atom mit einer Elektronenzahl, gleich der SIDGWICK-schen Zahl zukommen würde, wenn man nur mit der Resultante der Elektronen-Spins rechnet³⁾.

Für $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^-$ findet man z. B. als SIDGWICK-sche Zahl: $26 - 2 + 6 \times 2 = 36$, denn das neutrale Fe-Atom hat 26 Elektronen, von denen es 2 für die homöopolaren Bindungen abgibt. Man findet also die Anzahl der Kr-Konfiguration; tatsächlich, kommt dem Ion kein magnetisches Moment zu; die kleine paramagnetische Suszeptibilität ist temperaturunabhängig.

In den folgenden Ionen und Molekulanionen hat z. B. der Kern die effektive Elektronenzahl 36, und kein magnetisches Moment:



Es tritt auch oft ein kleiner temperaturunabhängiger Paramagnetismus auf, der analog mit dem, bei den Seltenen Erden auftretenden zu erklären ist (nicht-Diagonalterme in der Matrix des magnetischen Momentes, und dadurch Polarisierbarkeit des

¹⁾ E. ROSENBOHM, *Z. f. Phys. Chemie*, 93, 693, 1919.

L. A. WELO, *Phil. Mag.*, 6, 481, 1928, *Phys. Rev.*, 32, 320, 1928.

S. BERKMAN und H. ZOCHER, *Z. f. Phys. Chemie*, 124, 318, 1926.

W. BILZ, *Z. f. Anorg. Chemie*, 170, 179, 1928.

D. M. BOSE, *Z. f. Phys.*, 43, 864, 1927.

²⁾ B. CABRERA, *Ann. Soc. Esp. Fis. y Quim*, 27, 73, 1929.

D. M. BOSE, *Z. f. Phys.*, 35, 219, 1929 und 65, 677, 1929.

L. C. JACKSON, *Phil. Mag.*, 2, 186, 1926 und 4, 1070, 1927.

L. PAULING, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 53, 1367, 1931.

³⁾ Also wie in der Fe-Gruppe; wie im letzten Teil dieser Gruppe ist auch oft das Bahnmoment nicht vollständig „aufgehoben“, was sich äussert in Abweichungen von den nach Gl (68) berechneten Spin-Magnetonzahlen.

Atoms) und die auch wieder besonders hervortritt, wenn das magnetische Moment des Grundzustandes null ist; z. B. in $\text{Fe}(\text{CN})_6^{\equiv}$ und $(\text{WO}_4)^{-1}$.

Die Ionen $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{\equiv}$ und $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{\equiv}$ haben die effektive Elektronenzahl 35 und ein magnetisches Moment von etwa 10 WEISS-Magnetonen (aus obiger Regel würde man 8,6 W. M. erwarten); die Ionen $[\text{Mn}(\text{CN})_6]^{\equiv}$ und $[\text{Cr}(\text{CN})_6]^{\equiv}$ eine effektive Elektronenanzahl von 34 und ein magnetisches Moment von etwa 15 W. M. (man könnte 14,0 W. M. erwarten)²⁾.

Ausnahmslos scheint die Regel aber nicht gültig zu sein, denn $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{\equiv}$ zeigte sich unmagnetisch, obgleich die SIDGWICK'sche Zahl $28 - 2\delta + 4 \times 2 = 34$ ist.

§ 42. Die theoretischen Überlegungen über die komplexen Ionen.

Im Folgenden geben wir die Überlegungen an, die PAULING³⁾ auf quantenmechanischer Basis gemacht hat.

Das Wesentliche der homöopolaren Bindung scheint darin zu bestehen dass zwei Elektronen sowohl zum einen als zum anderen Atom gehören⁴⁾.

Die Eigenfunktion für die zwei Elektronen wird dann in Annäherung nullter Ordnung gegeben durch die, in den Ortskoordinaten der Elektronen, symmetrische Summe der Produkte der „sich beteiligende“ Eigenfunktion des ersten Atoms mit einer Eigenfunktion⁵⁾ des zweiten. Die Spinmomente sind entgegengesetzt gerichtet.

¹⁾ Die Tatsache, dass bei den Kobaltaminen bei Substitution von (NH_3) durch Cl^- ein kleiner paramagnetischer Term zu entstehen scheint, könnte man auch so formulieren, dass die Bindung mit Cl^- einen weniger homöopolaren Charakter hat, als die mit (NH_3) .

²⁾ Man sieht, dass die Koordinationszahl 6 (sechsfacher homöopolarer Bindung) sehr allgemein ist. Die Ferro- und Kobalti-Komplexe haben dann 36 als effektive Elektronenanzahl, und auch alle das magnetische Moment null. Die Chromi-Komplexe haben dann 3 freie Spins, genau wie bei heteropolarer Bindung; das wird vielleicht auch ein Grund sein für die Konstanz der Magnetonenzahl für Cr^{+++} .

³⁾ L. PAULING, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 53, 1367, 1931.

Sieh für eine andere Behandlung der Probleme besonders: F. HUND, *Z. f. Phys.*, 73, 1 und 565, 1932.

⁴⁾ Sieh für die ein- und drei-Elektronenbindung L. PAULING, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 53, 3225, 1931.

⁵⁾ Unter Eigenfunktionen verstehen wir immer die der Ortskoordinaten der Elektronen.

Die „sich beteiligende“ Eigenfunktion kann z. B. in der Fe-Gruppe eine 3d-Eigenfunktion sein. Oft wird sie aber, besonders wenn ein Atom mehrere homöopolare Bindungen mit anderen Atomen hat, aus einer linearen Kombination von 3d-, 4s- und 4p-Eigenfunktionen zusammengesetzt sein.

Nach dem PAULI-Verbot (sich § 15) können im Atom maximal nur zwei Elektronen zur gleichen Eigenfunktion gehören (mit entgegengesetzter Spinrichtung). Da es 5 unabhängige d-Eigenfunktionen ($l_1 = 2$) gibt, können in der 3d-Unterschale nur 10 Elektronen Platz finden. Sind nun homöopolare Bindungen vorhanden, bei welchen einige unabhängige d-Eigenfunktionen beteiligt sind, so gelten diese als besetzt, für das, auf den Fall homöopolarer Bindungen erweiterte, PAULI-Verbot. Es kommt also darauf hinaus, dass jede homöopolare Bindung den Platz von 2 Elektronen besetzt.

Liegen nun z. B. vier homöopolare Bindungen vor, wobei nur d-Eigenfunktionen beteiligt sind, so sind von den 5 Eigenfunktionen 4 besetzt. In dieser d-Unterschale können sich nur noch 2 Elektronen befinden. Es kann sich also maximal nur ein ungepaartes Elektron in der Unterschale befinden, sodass wenn die anderen Unterschalen alle voll-besetzt oder leer sind, das Atom ein Spinmoment von 8,6 Magnetonen aufweisen wird.

Stärkere Bindungen können aber wie gesagt, entstehen, bei Mitbeteiligung von 4s- und 4p-Eigenfunktionen.

Bei sechsfacher homöopolarer Bindung sind die beteiligten Eigenfunktionen nach PAULING immer lineare Kombinationen von zwei 3d-, einer 4s- und drei 4p-Eigenfunktionen. Hierdurch sind dann also, obgleich 6 Bindungen vorliegen nur zwei 3d-Eigenfunktionen besetzt; in der 3d-Unterschale können also noch 6 andere Elektronen Platz finden. Der maximale Spinmoment der Schale beträgt bei dieser Bindungsart also 19,2 W. M. (wenn sich drei ungepaarte Elektronen in der Unterschale befinden)¹⁾.

Die bei der Fe-Gruppe auftretenden homöopolaren Bindungsarten sind:

die, wo eine 3d-, eine 4s-, und zwei 4p-;

die wo eine 4s- und drei 4p-;

die, wo zwei 3d-, eine 4s-, und drei 4p-;

und die wo vier 3d-, eine 4s-, und drei 4p-Eigenfunktionen beteiligt sind.

¹⁾ Für mehrere Elektronen bleibt die zweite HUNDSche Regel (sich § 26) gültig (Maximalwert von s).

In den letzten drei Typen sind die 4s- und 4p-Eigenfunktionen völlig besetzt, und wenn nun auch die 3d-Unterschale vollständig (mit homöopolaren Bindungen oder einzelnen Elektronen) besetzt ist, findet man als effektive Elektronenanzahl nach der SIDGWICKSchen Vorschrift 36 und kein magnetisches Moment. Fehlen in der 3d-Unterschale einige Elektronen, so werden diese leeren Plätze nach der 2-ten HUNDSchen Regel, dem Atom ein Spinmoment von einer oder zwei Einheiten geben (bezw. 8,6 und 14,0 W. M.)

Wir finden in diesem Fall also die oben angegebene Regel zurück; aber sehen auch, dass sie nicht gültig sein wird, wenn die 3d-Unterschale weniger als halb besetzt ist, oder wenn der zuerst angegebene Typus der Bindung, wobei nur zwei 4p-Funktionen beteiligt sind, vorliegt.

Der erste Fall tritt z. B. bei einigen magnetisch noch nicht untersuchten Vanadin-Komplexen auf.

Der zweite Fall tritt z. B. bei $\text{Ni}(\text{CN})_4^-$ auf. Man wird dann nicht eine tetraedrische, sondern eine ebene kwadratische Struktur des Ions erwarten müssen, was nach kristallographischen und chemischen Betrachtungen zuzutreffen scheint. Ist die 3d-Unterschale vollständig besetzt, so findet man 34 als effektive Elektronenanzahl, aber kein magnetisches Moment, weil die beiden leeren Plätze in der 4p-Unterschale entgegengesetzte Spinorientierung haben.

Rühren die homöopolaren Bindungen nur von 4s- und 4p-Eigenfunktionen her, so kann man, wie im Fall der Ionen- oder Ion-Dipol-Bindung die Tatsache der Komplexbildung ausser Betracht lassen: alle Plätze in der 3d-Unterschale sind noch frei. So ist es auf magnetischen Wege unmöglich, zwischen einer solchen Bindung und z. B. einer Ion-Dipolbindung (Wasser!) eine Entscheidung zu treffen.

Das Resultat ist also, dass man den Typus der Bindung kennen muss, bevor man das magnetische Moment vorhersagen kann. Umgekehrt kann aber auch die Bestimmung dieses Momentes ein Hilfsmittel sein um den Charakter noch unbekannter Bindungen aufzuklären. Für die Komplexe, in welchen NO-Gruppen vorkommen ist dies mit Hilfe der homöopolaren 2-Elektronenbindungen nicht gelungen¹⁾.

Auch die Atome der Pd- und Pt- und U-Gruppen treten als

¹⁾ Man muss zur Erklärung die 3-Elektronenbindung heranziehen.
L. PAULING, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 53, 3225, 1931.

Kerne von Komplexen auf. Man kann, weil es in diesem Fall auch eine unvollständig besetzte d-Unterschale betrifft, und auch die 5s- und 5p-, die 6s- und 6p-, bzw. die 7s- und 7p-Eigenfunktionen sich an der Bindung beteiligen können, völlig analoge Betrachtungen anstellen. Man findet dann für das magnetische Moment in den bekannten Verbindungen stets null, was auch zuzutreffen scheint¹⁾.

Die Gruppe der Seltenen Erden, wo die unvollständig besetzten Unterschale tiefer im Atom liegt, gibt zu keinen typischen Komplexbindungen Anlass.

§ 43. Die Pd-, Pt- und U-Gruppen.

Auch in den Pd-, Pt- und U-Gruppen ist eine Unterschale des Atoms unvollständig besetzt (bzw. die 4f-, 5f-, und 6f-Unterschale) und weil dies die Bedingung ist für das Auftreten paramagnetischer Erscheinungen, dürfte man solche Erscheinungen auch in diesen Gruppen erwarten.

Dies trifft einerseits zu: es treten paramagnetische Erscheinungen auf; andererseits sind diese viel schwächer und weniger allgemein als in der Fe-Gruppe und in der Gruppe der Seltenen Erden.

BOSE hat²⁾ dabei bemerkt, dass in den Pd-, Pt-, und U-Gruppen eigentlich keine typischen Ionen vorkommen; die Bindungen mit der Umgebung scheinen vielmehr einen homöopolaren Charakter zu haben. Und es ist eine bekannte Tatsache, dass bei homöopolarer Bindung vorzugsweise Komplexe auftreten, dessen magnetisches Moment null ist.

Es sind leider nur noch wenige Messungen in diesem Gebiet ausgeführt worden. Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten der folgenden Substanzen wurde (über Zimmertemperatur) untersucht³⁾: RuO_2 , RuCl_3 , RhCl_3 , Rh_2O_3 , PdCl_2 , OsCl_2 , IrCl_3 , IrO_2 und PtCl_2 . Von diesen folgte nur RuCl_3 ungefähr dem CURIE-WEISS-schen Gesetz.; mit $\theta = -37$ und $p = 9,8$. Weiter zeigten auch RuO_2 und IrO_2 nicht allzu kleine Suszeptibilitäten; diese variierten aber nur langsam mit der Temperatur. Nur bei Zimmertemperatur wurden ausserdem noch untersucht:⁴⁾

¹⁾ Wohl tritt oft ein temperaturunabhängiger Paramagnetismus auf.

²⁾ D. M. BOSE, *Z. f. Phys.*, 65, 677, 1930.

³⁾ B. CABRERA und A. DUPERIER, *C. R.*, 185, 414, 1927.

A. N. GUTHRIE und L. T. BOURLAND, *Phys. Rev.*, 37, 303, 1931.

⁴⁾ D. M. BOSE und H. G. BHAR, *Z. f. Phys.*, 48, 716, 1928.

G. T. MORGAN und S. SUGDEN, *Nature*, 128, 31, 1931.

$K_3MoCl_6 \cdot 12H_2O$, $Mo(SCN)_6(NH_3)_4 \cdot 4H_2O$, $[Ag_3(C_{10}H_8N_2)](ClO_3)_2$,
 $K_3W_2Cl_9$, $K_2W(OH)Cl_5$, $IrCl_4$, $IrCl_3 \cdot 3/2H_2O$, $PtCl_4$, $U(C_2O_4)_2$.
 Von diesen zeigten nur die Molybdän-Verbindungen, die zweiwertige Silberverbindung und die vierwertigen Wolfram-, Iridium- und Uran-Verbindungen einen beträchtlichen Paramagnetismus. Vor allem müsste die Temperaturabhängigkeit für diese Substanzen untersucht werden. Eine sechswertige U-, eine vierwertige Th- und eine fünfwertige Ta-Verbindung, für welche man eine abgeschlossene Konfiguration annehmen muss, zeigten sich in der Tat diamagnetisch.

Es muss bevor man etwas bestimmtes über diese Gruppen sagen kann, mehr experimentelles Material gesammelt werden ¹⁾. Man kann aber schon sehen, dass die einfache Anwendung der HUNDSCHEN Regeln, ebenso wenig wie die der BOSE-STONERSCHEN Auffassung (ausgenommen vielleicht für den Fall des dreiwertigen Mo) zu richtigen Resultaten führt.

¹⁾ Auch zwischen den Angaben der verschiedenen Autoren bestehen noch Unstimmigkeiten.

KAPITTEL VII.

§ 44. Schlussbemerkungen.

Im Vorhergehenden haben wir versucht eine kurze Zusammenfassung der experimentellen Daten und der Theorien im betrachteten Gebiet zu geben. Wir haben betont, dass die Deutung der Tatsachen keine prinzipielle Schwierigkeiten mehr zu liefern scheint.

Hier möge noch kurz wiederholt werden, welche Probleme, nach unserer Meinung, für nähere Studierung an erster Stelle in Betracht kommen.

Für die Seltenen Erden und die Fe-Gruppe liegt schon sehr viel experimentelles Material über Kristallpulver vor. Nähere interessante Untersuchungen wären in der Gruppe der Seltenen Erden bei tiefen Temperaturen noch anzustellen über die Rolle der Ionen mit gerader Elektronenanzahl (§ 32, 35), über das Benehmen von Sm^{+++} und Eu^{+++} (§ 28, 35) über die Ionen am Ende der Gruppe (Tm^{+++} und Yb^{+++}) und über anhydrische Salze (besonders von Gd).

Bei der Fe-Gruppe tritt namentlich das Problem der anhydrischen Salze und der, bei denselben auftretenden feldabhängigen Suszeptibilität in den Vordergrund, Messungen an Mischkristallen scheinen wichtig in diesem Gebiet. Ausserdem wäre es interessant zu untersuchen, ob Co^{++} -Verbindungen auch bei grösster paramagnetischen Verdünnung grosse θ -Werte aufweisen (§ 30, 39).

In den Pd-, Pt- und U-Gruppen muss noch viel experimentelles Material gesammelt werden, besonders bei verschiedenen Temperaturen bevor man sich eine richtige Vorstellung der paramagnetischen Eigenschaften dieser Gruppe bilden kann (§ 43).

Auch für die komplexen Ionen ist das Studium der Temperaturabhängigkeiten wichtig (§ 41, 42). In diesem Gebiet liegen noch mehrere Spezialprobleme vor, wobei die Erforschung der magnetischen Eigenschaften auch nützlich sein kann zur Aufklärung des Charakters der Verbindungen.

Die Entwicklung der Messmethoden bei hohen Feldern im

Laboratorium KAPITZAS wird vielleicht auch zu wichtigen Ergebnissen führen (§ 11,21).

Die Anwendung einer ballistischen Umklappungsmethode könnte in vielen Fällen die Suszeptibilitätsmessungen vereinfachen und beschleunigen (§ 12).

Nähere Beobachtungen über die magnetische Doppelbrechung (§ 35) über den Einfluss der Bestrahlung auf die Suszeptibilität und besonders alle gyromagnetische Messungen wären sehr zu begrüßen (§ 14, 35, 39). Vielleicht wäre es möglich durch Ausführung von gyromagnetischen Messungen bei sehr tiefen Temperaturen Näheres über einen magnetischen Kernspin zu erfahren.

Die Suszeptibilitäten paramagnetischer Einkristalle sind noch sehr wenig untersucht worden (§ 32, 38). Das Problem der definitiven Deutung von θ , und die vielseitigen Probleme welche mit der paramagnetischen Sättigung zusammenhängen, sollten vorzugsweise ¹⁾ an Kristallen studiert werden ²⁾. Der grosse Vorteil der Studierung von Kristallen ist, dass ein genauerer Vergleich einerseits mit theoretischen Vorstellungen, andererseits auch mit den Ergebnissen der Absorbtionspektren und der magneto-optischen Drehungen (§ 31, 36) möglich wird.

Die Untersuchungen über die Absorbtionspektren, auch in Magnetfeldern versprechen sehr interessant zu werden. Obwohl schon ziemlich viele Messungen von FREED und von SPEDDING vorliegen, ist von der Deutung dieser Spektren noch wenig Sicheres bekannt. Es wäre wichtig auch Messungen der Intensitäten der Absorbtionsbanden anzustellen, und nach einen Zusammenhang mit dem Raman-Effekt zu suchen.

Auch theoretisch scheint noch ein grosses Arbeitsfeld vorzuliegen. Es ist ein Hauptzweck dieser Arbeit das Interesse der Theoretiker mehr auf dieses Gebiet zu lenken. Rechnungen über den Einfluss der elektrischen Felder auf die Terme des freien Ions scheinen für Salze der Seltenen Erden mit viel Kristallwasser und für verschiedene Salze der Fe-Gruppe mit bekannten Strukturen schon durchführbar zu sein. Es wäre auch der Mühe wert einmal nachzugehen, wie man einer geringen homöopolaren Wechselwirkung zwischen dem magnetischen Ion und seiner Umgebung Rechnung tragen soll.

¹⁾ Mit Ausnahme vielleicht von kalorischen Messungen.

²⁾ Magnetische Messungen an Kristallen der Seltenen Erden, welche zu ziemlich unerwarteten Ergebnissen zu führen scheinen werden jetzt bei tiefen Temperaturen im Leidener Laboratorium ausgeführt.

§ 45. Litteraturverzeichnis.

Die fettgedruckten Zahlen beziehen sich auf die Paragraphen, in denen die betreffende Abhandlung zitiert wird. Nach Abschliessung der Arbeit sind in das Verzeichnis noch einige wichtige Arbeiten eingetragen, welche nicht im Text zitiert worden sind.

P. M. VAN ALPHEN, <i>sieh: W. J. DE HAAS und —.</i>	
G. ARVIDSSON, <i>Phys. Z.schr.</i> 21, 88, 1920.	14
G. ATHANASIADIS, <i>Ann. der Phys.</i> 66, 415, 1922.	
L. J. H. BARNETT, <i>sieh: S. J. BARNETT und —.</i>	
S. J. BARNETT, <i>Phys. Rev.</i> 6, 339, 1915 und 10, 7, 1917.	14
——— und L. J. H. BARNETT, <i>Phys. Rev.</i> 17, 104, 1921..	14
——— und L. J. H. BARNETT, <i>Phys. Rev.</i> , 20, 90, 1922.	14
——— und L. J. H. BARNETT, <i>Phys. Z.schr.</i> , 24, 14, 1923.	14
L. F. BATES, <i>sieh: A. P. CHATTOCK und —.</i>	14
———, <i>sieh: W. SUCKSMITH und —.</i>	
E. BAUER und A. PICCARD, <i>J. de Phys.</i> 1, 97, 1920.	11
G. BECK, <i>Ann. der Phys.</i> 60, 109, 1919.	14
JEAN BECQUEREL, <i>Le Radium</i> , 4, 56, 1907 und 5, 17, 1908.	14, 31
——— und W. J. DE HAAS, <i>Comm. Leiden</i> , 193a, 199a, 199b, 204a, 211b, 211c.	14, 31, 32, 36
———, W. J. DE HAAS und J. v. D. HANDEL, <i>Comm. Leiden</i> , 218a.	36, 39
———, W. J. DE HAAS und H. A. KRAMERS, <i>Comm. Leiden</i> , 204b.	36
——— und H. KAMERLINGH ONNES, <i>Comm. Leiden</i> . 103.	14
———, H. KAMERLINGH ONNES und W. J. DE HAAS, <i>Comm. Leiden</i> , 177.	14
——— und H. A. KRAMERS, <i>Comm. Leiden, Supp.</i> 68.	36
M. H. BELZ, <i>Phil. Mag.</i> , 44, 479, 1922.	12, 37
S. BERKMAN und H. ZOCHER, <i>Z. f. Phys. Chemie</i> , 124, 318, 1926.	41
H. BETHE, <i>Ann. der Phys.</i> , 3, 133, 1929.	32
———, <i>Z. f. Phys.</i> , 60, 218, 1930.	32
H. G. BHAR, <i>sieh: D. M. BOSE und —.</i>	
R. T. BIRGE, <i>Phys. Rev. Supp.</i> , 1, 1929.	27
W. BILZ, <i>Z. f. Anorg. Chemie</i> , 170, 179, 1928.	41
F. BIRCH, <i>J. de Phys.</i> , VI, 9, 136, 1928.	38
D. M. BOSE, <i>Z. f. Phys.</i> , 35, 219, 1929.	41
———, <i>Z. f. Phys.</i> , 43, 864, 1927.	30, 41
———, <i>Z. f. Phys.</i> , 65, 677, 1930.	41, 43
——— und H. G. BHAR, <i>Z. f. Phys.</i> , 48, 716, 1928.	38, 43
——— und P. K. RAHA, <i>Nature</i> , 127, 528, 1931.	39
M. BORN, <i>Atommechanik</i> .	6
———, W. HEISENBERG und P. JORDAN, <i>Z. f. Phys.</i> , 35, 557, 1926.	22
——— und P. JORDAN, <i>Elem. Quantenmechanik</i> .	22
L. T. BOURLAND, <i>sieh: A. N. GUTHRIE und —.</i>	
L. BRANT, <i>Phys. Rev.</i> , 17, 678, 1921.	33, 37, 38
G. BREIT, <i>Comm. Leiden, Supp.</i> 46.	8
——— und H. KAMERLINGH ONNES, <i>Comm. Leiden</i> , 168b.	
L. BRILLOUIN, <i>Journ. de Phys.</i> , 8, 74, 1927.	23
E. D. BRUNS, <i>sieh: P. WEISS und —.</i>	

- A. BRUNET, *sieh*: G. FOEX und —.
- R. BRUNETTI, *Il Nuovo Cimento*, 6, 85, 1929. 34
- G. BRUNI und A. FERRARI, *Rend. Ac. d. Lincei*, 2, 457 und 6, 56, 1927. 37
- B. CABRERA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 28, 432, 1920. 40
- , *C. R.*, 180, 669, 1925. 27, 34
- , *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 27, 73, 1929. 41
- , *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 28, 431, 1930. 38
- und A. DUPERIER, *J. de Phys.*, VI, 6, 121, 1925. 38
- und A. DUPERIER, *C. R.*, 185, 414, 1927. 43
- und A. DUPERIER, *C. R.*, 188, 1640, 1929. 27, 34
- und M. MARQUINA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 15, 199, 1917. 37, 38
- , J. JIMENO und M. MARQUINA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 14, 367, 1916. 37
- und E. MOLES, *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, 40, 284, 1915. 37
- , E. MOLES und J. GUZMAN, *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, 37, 325, 1914. 33, 37
- und S. PIÑA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 17, 149, 1919. 38
- und S. PIÑA, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 20, 175 und 509, 1922. 38
- W. H. CAPEL, *sieh*: W. J. DE HAAS, E. C. WIERSMA und —.
- E. L. CHAFFÉE, *sieh*: C. T. PERRY und —.
- E. CHARBULIEZ, *sieh*: A. PICCARD und —.
- A. CHATILLON, *Ann. de Phys.*, 9, 187, 1928. 38
- A. P. CHATTOCK und L. F. BATES, *Phil. Trans. A* 223, 257, 1923. 14
- C. W. COPPOOLSE, *sieh*: H. R. WOLTJER, — und E. C. WIERSMA.
- P. DEBLJE, *Ann. der Phys.*, 81, 1124, 1926. 4, 23
- , *Hb. für Radiologie*, 1925.
- H. DECKER, *Ann. der Phys.*, 79, 324, 1926. 12, 27, 34
- P. DRAPIER, *sieh*: W. J. DE HAAS und —.
- H. DUBOIS, *Phil. Mag.* 29, 263, 1890. 14
- A. DUPERIER, *An. Soc. Esp. Fis. y Quim.*, 28, 47, 1930. 34
- , *sieh*: B. CABRERA und —.
- M. G. DUPOUY, *Ann. de Phys.*, 15, 494, 1931. 38
- P. EHRENFEST, *Z. f. Phys.*, 58, 719, 1930. 24
- , *Comm. Leiden. Supp.* 44b.
- A. EINSTEIN und W. J. DE HAAS, *Verh. d. D. Phys. Ges.* 17, 152, 1915. 14
- und W. J. DE HAAS, *Verh. d. D. Phys. Ges.*, 18, 173, 1916. 14
- E. ESP, *sieh*: L. VEGARD und —.
- P. P. EWALD und C. HERMANN, *Strukturbericht*. 33, 37
- G. FALKENBERG, *Z. f. Phys.*, 5, 70, 1921. 12, 37
- A. FERRARI, *Rend. Ac. d. Lincei*, 6, 56, 1927. 37
- , *sieh*: G. BRUNI und —.
- W. FINKE, *Ann. der Phys.*, 31, 149, 1910. 37, 38
- G. FOEX, *Ann. de Phys.*, 16, 174, 1921. 38
- , *C. R.*, 180, 919, 1925. 39
- , *Journ. de Phys.* VII, 2, 353, 1931. 40
- und A. BRUNET, *C. R.*, 184, 443, 1927. 38
- und R. FORRER, *J. de Phys.*, VI, 7, 180, 1926. 37

- G. FOEX und B. KESSLER, *C. R.*, 192, 1638, 1931. 38
 ———, sieh: P. WEISS und —.
- R. FORRER, sieh: G. FOEX und —.
- A. FRANK, *Phys. Rev.* 37, 467, 1931. 28
 ———, *Phys. Rev.*, 39, 119, 1932.
 ———, sieh: J. H. VAN VLECK und —.
- C. A. FRANKAMP, sieh: P. WEISS und —.
- S. FREED, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 49, 2456, 1927. 12, 29, 38
 ———, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 52, 2702, 1930. 34
 ———, *Phys. Rev.*, 38, 2122, 1931. 35
 ——— und C. KASPER, *Phys. Rev.*, 36, 1002, 1930. 11
 ——— und F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.* 34, 945, 1929. 14
 ——— und F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.*, 38, 670, 1931. 14, 35
- E. C. FRITTS, sieh: J. KUNZ und —.
- W. L. GIAUQUE, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 49, 1864, 1927.
- C. J. GORTER, *Nature*, 128, 68, 1931. 27
 ———, *Vlaamsch W. en N. Tijdschrift*, 5, 103, 1931. 27
 ———, *Physica*, 11, 171, 1931. 30
 ——— und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden*, 218b. 28, 34
 ———, W. J. DE HAAS und J. v. D. HANDEL, *Comm. Leiden*, 218c. 34
 ———, W. J. DE HAAS und J. v. D. HANDEL, *Comm. Leiden*, 218d. 38
 ———, sieh: W. J. DE HAAS und —.
 ———, sieh: W. J. DE HAAS, —, und J. v. D. HANDEL.
- S. GOUDSMIT, *Phys. Rev.*, 31, 946, 1928. 28
 ———, sieh: L. PAULING und —.
 ———, sieh: G. E. UHLENBECK und —.
- E. GUMLICH, *Hdb. der Phys.* 16. 10
- A. N. GUTHRIE und L. T. BOURLAND, *Phys. Rev.*, 37, 303, 1931. 43
- W. J. DE HAAS, *Rapport du Conseil de Physique Solvay*, 1923. 14
 ———, *Nature*, 127, 335, 1931. 24
 ——— und P. M. VAN ALPHEN, *Comm. Leiden*, 208d, 212a. 11, 24
 ——— und P. DRAPIER, *Ann. der Phys.* 62, 673, 1913. 11
 ——— und C. J. GORTER, *Comm. Leiden*, 208c. 30, 38
 ——— und C. J. GORTER, *Comm. Leiden*, 210c. 34, 36
 ——— und C. J. GORTER, *Comm. Leiden*, 210d. 30, 38
 ——— und C. J. GORTER, *Comm. Leiden*, 215a. 11, 38
 ———, C. J. GORTER und J. v. D. HANDEL, *unpubl. Messungen*. 38
 ———, E. C. WIERSMA und W. H. CAPEL, *Comm. Leiden*, 201b. 11, 34
 ———, sieh: JEAN BECQUEREL und —.
 ———, sieh: JEAN BECQUEREL, — und J. v. D. HANDEL.
 ———, sieh: JEAN BECQUEREL, —, und H. A. KRAMERS.
- W. J. DE HAAS, sieh: JEAN BECQUEREL, H. KAMERLINGH ONNES, und —.
 ———, sieh: A. EINSTEIN und —.
 ———, sieh: C. J. GORTER und —.
 ———, sieh: C. J. GORTER, —, und J. v. D. HANDEL.
 ———, sieh: L. C. JACKSON und —.
 ———, sieh: H. R. WOLTJER und —.
- O. HALPERN, *Ann. der Phys.*, 12, 169, 1932. 23
- J. v. D. HANDEL, sieh JEAN BECQUEREL, W. J. DE HAAS und —.

- J. v. D. HANDEL, *sich* C. J. GORTER, W. J. DE HAAS und —.
 ———, *sich*: W. J. DE HAAS, C. J. GORTER und —. 17
- W. HEISENBERG, *Z. f. Phys.*, 41, 239, 1927. 17
 ———, *sich*: M. BORN, —, und P. JORDAN.
- K. HONDA und T. ISHIWARA, *Toh. Imp. Univ. Sc. Rep.*, 4, 215, 1915. 38
 ——— und T. SONÉ, *Toh. Imp. Univ. Sc. Rep.* 3, 139, 1914. 38
- T. ISHIWARA, *Toh. Imp. Univ. Sc. Rep.*, 3, 303, 1915. 38
 ———, *sich*: K. HONDA und —.
- L. C. JACKSON, *Phil. Mag.* 2, 186, 1926. 41
 ———, *Phil. Mag.*, 4, 1070, 1927.
 ———, *Comm. Leiden*, 163. 13, 38
 ——— und W. J. DE HAAS, *Comm. Leiden*, 187c. 38
 ——— und H. KAMERLINGH ONNES, *Comm. Leiden*, 168b. 34, 38
- J. JIMENO, *sich*: B. CABRERA, — und M. MARQUINA.
 C. JAMES, *sich*: J. ZERNIKE und —.
- P. JORDAN, *sich*: M. BORN, W. HEISENBERG und —.
- H. KAMERLINGH ONNES, *Comm. Leiden, Supp.* 44a. 38
 ——— und E. OOSTERHUIS, *Comm. Leiden*, 129b. 38
 ——— und E. OOSTERHUIS, *Comm. Leiden*, 132e. 34
 ——— und E. OOSTERHUIS, *Comm. Leiden*, 139e. 34
 ——— und A. PERRIER, *Comm. Leiden*, 122a. 34
 ———, *sich*: JEAN BECQUEREL und —.
 ———, *sich*: JEAN BECQUEREL, —, und W. J. DE HAAS.
 ———, *sich*: G. BREIT und —.
 ———, *sich*: L. C. JACKSON und —.
 ———, *sich*: P. WEISS und —.
 ———, *sich*: H. R. WOLTJER und —.
- P. KAPITZA, *Proc. Roy. Soc., A* 131, 224, 1931. 11
 ——— und W. L. WEBSTER, *Proc. Roy. Soc., A*, 132, 442, 1931. 10
- C. KASPER, *sich*: S. FREED und —.
- W. H. KEESOM, *Comm. Leiden, Supp.* 32. 4
 ———, *Comm. Leiden, Supp.* 36a.
 ———, S. WEBER und G. NORGGAARD, *Comm. Leiden*, 202b. 35
 ———, S. WEBER und G. SCHMIDT, *Comm. Leiden*, 202c. 35
- B. KESSLER, *sich* G. FOEX und —.
- H. A. KRAMERS, *Proc. Acad. Amst.*, 33, 959, 1930. 32
 ———, *Comm. Leiden Supp.*, 68b. 23, 30, 31, 32
 ——— und JEAN BECQUEREL, *Comm. Leiden, Supp.* 68c. 36
 ———, *sich*: JEAN BECQUEREL, W. J. DE HAAS und —.
- K. S. KRISHNAN, *Z. f. Phys.*, 71, 137, 1931. 38
- J. KUNZ und E. C. FRITS, *Phys. Rev.*, 19, 425, 1922. 13
- R. LADENBURG, *Naturw.*, 8, 5, 1920. 25
 ———, *Z. f. Phys.*, 30, 898, 1925 und 46, 168, 1927. 31
- A. LANDÉ, *Z. f. Phys.*, 5, 231, 1921. 16
- O. LAPORTE, *Z. f. Phys.* 47, 761, 1928. 30
- O. LAPORTE und A. SOMMERFELD, *Z. f. Phys.* 40, 333, 1926 30
- J. VAN LEEUWEN, *Dissertation Leiden*, 1919. 5
- H. A. LORENTZ, *Theory of Electrons*, 1909. 8
 ———, *Hb. für Radiologie*, 1925. 3

- M. MARQUINA, *sieh: B. CABRERA und —.*
- ST. MEYER, *Phys. Z.schr.*, 26, 51 und 478, 1925. 34
- E. MOLES, *sieh: B. CABRERA und —.*
- , *sieh: B. CABRERA, — und J. GUZMAN.*
- G. T. MORGAN und S. SUGDEN, *Nature*, 128, 31, 1931. 43
- G. NATTA, *Rend. Ac. d. Lincei*, 5, 592, 1927. 37
- K. F. NIESSEN, *Phys. Rev.*, 34, 253, 1929. 23
- G. NORGAARD, *sieh: W. H. KEESOM, S. WEBER und —.*
- I. OFTEDAHL, *Z. f. Phys. Chem. B*, 5, 271, 1929 und 13, 196, 1931. 33, 36
- E. OOSTERHUIS, *Comm. Leiden, Supp.* 31.
- , *sieh: H. KAMERLINGH ONNES und —.*
- L. PAULING, *Proc. Roy. Soc., A*, 114, 181, 1927. 24
- , *Proc. Nat. Ac.*, 15, 709, 1929. 37
- , *Journ. Am. Chem. Soc.*, 53, 322, 1931. 41, 42
- , *Journ. Am. Chem. Soc.*, 53, 1367, 1931. 41, 42
- und S. GOUDSMIT, *Linespectra.* 16
- N. PERRAKIS, *J. de Phys.*, VI, 8, 473, 1927. 38
- A. PERRIER, *sieh: H. KAMERLINGH ONNES und —.*
- C. T. PERRY und E. L. CHAFFÉE, *Phys. Rev.* 36, 904, 1930. 27
- A. PICCARD, *Diss. Zürich*, 1913. 11, 37
- und E. CHARBULIEZ, *Arch. Sc. Phys. et Nat.*, 42, 324, 1916. 37
- , *sieh: E. BAUER und —.*
- S. PIÑA, *sieh: B. CABRERA und —.*
- I. I. RABI, *Phys. Rev.*, 29, 174, 1927. 12, 13, 37, 38
- P. K. RAHA, *sieh: D. M. BOSE und —.*
- C. V. RAMAN und S. W. CHINCHALKAR, *Nature*, 128, 758, 1931. 35
- E. ROSENBOHM, *Z. f. Phys. Chemie*, 93, 693, 1919. 41
- A. E. RUARK und H. C. UREY, *Atoms, Molecules, Quanta*, 1930. 28
- G. SCHMIDT, *sieh: W. H. KEESOM, S. WEBER und —.*
- P. SELWOOD, *Journ. Am. Chem. Soc.*, 53, 1799, 1931. 34
- A. SERRES, *Dissertation Strassburg*, 1931. 28, 38
- , *C. R.*, 181, 714, 1928. 38
- J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, 34, 1239, 1929. 26
- A. SOMMERFELD, *Z. f. Phys.*, 19, 221, 1923. 30
- , *sieh: O. LAPORTE und —.*
- T. SONÉ, *sieh: K. HONDA und —.*
- F. H. SPEDDING, *Phys. Rev.*, 37, 777, 1931. 35
- und G. C. NUTTING, *Phys. Rev.*, 38, 2294, 1931. 35
- , *sieh: S. FREED und —.*
- J. Q. STEWARD, *Phys. Rev.* II, 100, 1918. 14
- E. C. STONER, *Phil. Mag.*, 8, 250, 1929. 30
- , *Magnetism and Atomic Structure*, 1926.
- , *Magnetism*, 1930.
- M. J. O. STRUTT, *Z. f. Phys.*, 68, 632, 1931. 14
- S. SUGDEN, *sieh: G. T. MORGAN und —.*
- W. SUCKSMITH, *Proc. Roy. Soc. A*, 128, 276, 1930. 14, 35
- , *Proc. Roy. Soc. A* 133, 179, 1931. 14, 39
- und L. F. BATES, *Proc. Roy. Soc. A* 104, 499, 1923. 14
- PH. THÉODORIDÈS, *J. de Phys.*, VI, 3, 1, 1922. 38

A. TRÜMLER, <i>Diss. Zurich</i> , 1917.	37
G. E. UHLENBECK, <i>Dissertation Leiden</i> , 1927.	5
— und S. GOUDSMIT, <i>Naturw.</i> , 13, 953, 1925.	16
H. C. UREY, <i>sieh: A. E. RUARK und —.</i>	
L. VEGARD und E. ESP, <i>Ann. der Phys.</i> , 85, 1152, 1928.	37
S. VEIL, <i>C. R.</i> , 183, 1287, 1926 und 186, 80, 1928.	37, 38
J. H. VAN VLECK, <i>Phys. Rev.</i> , 31, 587, 1928.	24, 28
—, <i>Phys., Rev.</i> , 29, 727, 1927.	22
—, <i>Phys. Rev.</i> , 37, 467, 1931.	30
— und A. FRANK, <i>Phys. Rev.</i> 34, 1494, 1929.	28
S. WEBER, <i>sieh: W. H. KEESOM, —, und G. NORGAARD.</i>	
—, <i>sieh: W. H. KEESOM, —, und G. SCHMIDT.</i>	
W. L. WEBSTER, <i>sieh: P. KAPITZA und —.</i>	
P. WEISS, <i>J. de Phys.</i> , IV, 6, 55, 1907.	13
—, <i>J. de Phys.</i> , IV, 6, 661, 1907.	22
—, <i>J. de Phys.</i> VII, I, 1, 1930.	5, 22
—, <i>J. de Phys.</i> , V, 1, 900, 965, 1911.	
—, <i>J. de Phys.</i> , VI, 5, 129, 1924.	
—, <i>C. R.</i> , 184, 417, 1927.	
—, <i>J. de Phys.</i> , VII, 1, 185, 1930.	24
— und E. D. BRUINS, <i>Proc. Ac. Amst.</i> , 18, 246, 1915.	33, 37, 38
— und G. FOEX, <i>J. de Phys.</i> , V, 1, 475, 744 und 895, 1911.	11
— und C. A. FRANKAMP, <i>Proc. Ac. Amst.</i> , 18, 254, 1915.	37, 38
— und H. KAMERLINGH ONNES, <i>Comm. Leiden</i> , 114.	13
L. A. WELO, <i>Phil. Mag.</i> , 6, 481, 1928.	38, 41
—, <i>Phys. Rev.</i> 32, 320, 1928.	38, 41
—, <i>Nature</i> , 124, 575, 1929	37
G. WENZEL, <i>Z. f. Phys.</i> , 16, 51, 1922.	28
H. G. K. WESTENBRINK, <i>Proc. Ac. Amst.</i> , 29, 1223 und 1374, 1926.	37
E. C. WIERSMA, <i>Diss. Leiden</i> , 1932.	11
—, <i>Vlaamsch W. en N. Tijdschr.</i> 5, 1, 1930.	
—, <i>sieh: W. J. DE HAAS, — und W. H. CAPEL.</i>	
—, <i>sieh: H. R. WOLTJER und —.</i>	
—, <i>sieh: H. R. WOLTJER, C. W. COPPVALSE und —.</i>	
E. H. WILLIAMS, <i>Phys. Rev.</i> , 14, 348, 1920.	34
—, <i>Phys. Rev.</i> , 12, 158, 1918.	34
—, <i>Phys. Rev.</i> , 27, 484, 1926.	34
H. R. WOLTJER, <i>Comm. Leiden</i> , 173b.	38
— und W. J. DE HAAS, <i>Comm. Leiden, Supp.</i> 66b.	
— und H. KAMERLINGH ONNES, <i>Comm. Leiden</i> , 167b.c.	8, 34
— und H. KAMERLINGH ONNES, <i>Comm. Leiden</i> , 173c.	38
— und E. C. WIERSMA, <i>Comm. Leiden</i> , 201a.	38
—, C. W. COPPOOLSE und E. C. WIERSMA, <i>Comm. Leiden</i> , 201d.	11
N. WOOSTER, <i>Z. f. Kryst.</i> , 74, 363, 1930.	37
R. W. G. WYKOFF, <i>Z. f. Kryst.</i> , 57, 595, 1923.	37
J. ZERNIKE und C. JAMES, <i>Journ. Am. Chem. Soc.</i> , 48, 2827, 1926.	34
H. ZOCHER, <i>sieh: S. BERKMAN und —.</i>	

STELLINGEN.

I.

Er zijn aanwijzingen, dat Chromoxyde in verschillende modificaties voorkomt.

II.

Een onderzoek naar de magnetische eigenschappen van vanadylcomplexen zou een toetsing opleveren van Pauling's theorie voor complexverbindingen.

Zie § 42 van dit proefschrift.

III.

Volgens de electronentheorie van Pauli en Sommerfeld moet de gemiddelde electrostatische potentiaal in een metaal, wanneer dit in een magneetveld wordt gebracht aanzienlijk toenemen. Dit effect is principieel niet waar te nemen.

IV.

Het is zeer wel mogelijk, dat men door gyromagnetische metingen in het temperatuurgebied van vloeibaar helium, magnetische kernspinnen zal kunnen aantoonen.

V.

De oorzaak van het verschil tusschen de golflengtebepalingen van Röntgenstralen met gewone roosters en met kristallen is nog niet bevredigend opgehelderd.

Zie b.v. R. A. Millikan, *Phys. Rev.*, 35, 1231, 1930.
C. J. Gorter, *Vlaamsch W. en N. Tijdschr.*, 5, 103, 1931.

VI.

Het zou belangwekkend zijn om na te gaan of geringe energievverschillen tusschen optische energieniveaux waar te nemen zijn in het gebied der korte radiogolven. De fijnstructuur der 2S- en P-niveaux van waterstof, eventueel in een magneetveld zou hiervoor in aanmerking komen.

VII.

Het gebruik van kathodestralen bij onderzoekingen naar de structuur van kristallen, vloeistoffen en geïsoleerde moleculen heeft een principieel voordeel boven dat van Röntgenstralen, wanneer men zich in het bijzonder voor de plaats der kernen interesseert.

VIII.

Op grond van de theorie van het vrije electronengas volgens Pauli en Sommerfeld kan men niet op bevredigende wijze het paramagnetisme der alkali- en alkali-aardmetalen verklaren.

IX.

De tabellen van Landolt-Börnstein zijn, wat betreft het dia- en het paramagnetisme, zeer verouderd.

X.

Wellicht vertoonen de absorptielijnen van praseodymzouten geen lineair Zeeman-effect.

XI.

De methode een met substantie gevuld en een leeg spoeltje tezamen in een magneetveld om te klappen is de eenige ballistische methode die voor susceptibiliteitsmetingen bij lage temperaturen in aanmerking komt.

Zie § 12 van dit proefschrift.

XII.

Ontkoppeling van spin en baan vindt in de zouten der Zeldzame Aarden niet plaats.

Zie § 36 van dit proefschrift.

XIII.

De conclusies, die Vogt trekt omtrent de leeftijden van verschillende groepen van sterren uit de massaverhoudingen van visueele dubbelsterren zijn ongerechtvaardigd. Dit is o. a. van belang in verband met de speculaties, door Eddington en anderen gemaakt, over de noodzakelijke energiebronnen in sterren.

H. Vogt, *Z. f. Phys.*, 26, 139, 1924.

A. S. Eddington, *Internal constitution of the stars*.

XIV.

Ook in: v a n d e r W a e r d e n, *Moderne Algebra* is de definitie van „groep” nog overcompleet. Het schijnt niet eenvoudig te zijn een complete definitie te geven, die niet overcompleet is.

XV.

Men kan bij plausibele veronderstellingen bewijzen, dat combinatie van verticale en horizontale vertrusting van productie en distributie, voordeeler is voor producent en consument, en dus een doelmatiger organisatievorm der maatschappij is, dan zuiver horizontale vertrusting. Ook bij beperkte markt biedt verticale vertrusting een voordeel.

XVI.

Het vraagstuk, hoe het contact tusschen de studenten zou kunnen worden verbeterd, en de samenhoorigheid versterkt, is ook uit zuiver studie-oogpunt meer belangstelling waard, dan er gewoonlijk aan wordt geschonken.

1871

The first of the year was a very dry one, and the crops were much injured. The weather was very hot, and the ground was very hard. The crops were much injured, and the yield was very small. The weather was very hot, and the ground was very hard. The crops were much injured, and the yield was very small.

The second of the year was a very wet one, and the crops were much injured. The weather was very cold, and the ground was very soft. The crops were much injured, and the yield was very small. The weather was very cold, and the ground was very soft. The crops were much injured, and the yield was very small.

The third of the year was a very dry one, and the crops were much injured. The weather was very hot, and the ground was very hard. The crops were much injured, and the yield was very small. The weather was very hot, and the ground was very hard. The crops were much injured, and the yield was very small.

The fourth of the year was a very wet one, and the crops were much injured. The weather was very cold, and the ground was very soft. The crops were much injured, and the yield was very small. The weather was very cold, and the ground was very soft. The crops were much injured, and the yield was very small.

The fifth of the year was a very dry one, and the crops were much injured. The weather was very hot, and the ground was very hard. The crops were much injured, and the yield was very small. The weather was very hot, and the ground was very hard. The crops were much injured, and the yield was very small.

The sixth of the year was a very wet one, and the crops were much injured. The weather was very cold, and the ground was very soft. The crops were much injured, and the yield was very small. The weather was very cold, and the ground was very soft. The crops were much injured, and the yield was very small.

