

sich je nach Art des stofflichen Feldes um eine jeweils bestimmte Wechselwirkung zwischen Kristall und seiner Umgebung handelt. Recht anschaulich zeigt das eine Arbeit von Burckhardt am Anhydrit; das Mineral liefert je nach dem Lösungsmittel verschiedene Lösungskörper. Die gerichtete Wechselwirkung zwischen Kristall und dem ihn umgebenden und von außen nach innen zerstörenden Medium führt zu einem Gleichgewichtskörper bestimmter kristallographischer Form, die sich bei Weiteraflösung bis zur Unsichtbarkeit konform verkleinert.

Ganz entsprechend vollziehen sich die chemischen Umsetzungen als Akte anisotroper und nach Gleichgewicht strebender Kräfte bei kristallinen Systemen, wie z. B. die mikroskopische Betrachtung beim Aufschluß von Silikaten, wie Turmalin, an jedem Kristallindividuum zeigt, wenn es in die schickliche Kugelform gebracht wird. In besonders beachtenswerten Fällen vollziehen sich chemische Umsetzungen an kristallinen Systemen unter Erhaltung ihres feinbaulichen Charakters (Kristallab- und -umbau). Es lassen sich dann, so bei Brucit, Zeolithen, Glimmern u. a., die Kristalle förmlich wie Organismen chemisch-anatomisch präparieren, indem z. B. ohne Einsturz des Kristallgebäudes Wasser aus $Mg(OH)_2$ oder dem Hydrosilikat des Zeoliths oder sogar sämtliche basische Stoffe entfernt werden. Ausschlaggebend für solche und andere chemische Änderungen ist die feinbauliche Konstruktion, die mehr oder minder abschirmend wirken kann und so die Erhaltung von geometrischen Radikalen im Kristallbau begünstigt.

Einen Analogieanhalt für den Feinverlauf chemischer Reaktionen an Kristallen geben die Beobachtungen des Umbaus von Modifikationen, etwa am Quarz. Man erkennt an der Veränderung der Brechungsexponenten des β -Quarzes einen besonders kräftigen Absturz der Zahlenkurve nahe vor dem Umschlage, wohl zum Zeichen, daß sich zunächst ein Spannungszustand feinbaulicher Deformation einstellt, der sich mehr und mehr verstärkt und schließlich durch die nun schnell verlaufende Reaktion aufgelöst wird.

Nach solchen und manchen anderen Erfahrungen an kristallinen Stoffen wird man sich vorstellen dürfen, daß auch die chemischen Reaktionen zwischen Einzelmolekülen durch das Vorspiel eines mehr oder minder entwickelten prächemischen Aktes eingeleitet werden, der sich als Spannungsdeformation des Baues der Partikel kennzeichnet; ihm folgt die ruckweise Auslösung und Einstellung zu neuer chemischer Stabilität. Eine schwer prächemisch deformierbar leptonische Art, wie sie z. B. bei rund um einen Atomkern wohl nach kristallographischer

Isodynamostasie verteilten Elektronen anzunehmen ist, macht eine Nichtgeneigtheit zu chemischen Umsetzungen verständlich, so bei Edelgasen die Nullwertigkeit. Körper, welche zwar prächemisch kräftig auf andere einwirken, aber wegen zu geringer eigener feinbaulicher Beeinflussbarkeit sich nicht chemisch umsetzen, spielen die Rolle von Katalysatoren.

Diskussion.

Kohlschütter weist auf von ihm erhaltenes Beobachtungsmaterial hin, in welchem eine weitere Stufe im gesetzmäßigen Ab- bzw. Umbau von Kristallen zutage tritt. Sie ist dadurch gekennzeichnet, daß die chemische Reaktion zu dispersen Produkten regelmäßiger Beschaffenheit führt deren Teilchen in der Form des ursprünglichen Kristalls zusammengehalten werden, aber bereits soweit voneinander gelockert sind, daß sie sich ohne weiteres zu kolloiden Lösungen entsprechender Dispersität zerteilen lassen. Eine derartige Pseudomorphose entspricht Zuständen, die umgekehrt als Vorstufen bei der Sammelkristallisation entstehen können. Teilchen sind orientiert, ohne dem Raumgitterverband eingefügt zu sein.

W. Lenz (Rostock), Beitrag zum Verständnis der magnetischen Erscheinungen in festen Körpern.

Die festen paramagnetischen Salze zeigen überraschenderweise die gleiche Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität X wie die paramagnetischen Gase, d. h. es gilt das Curie'sche Gesetz $X \cdot T = \text{const.}$ Kamerlingh-Onnes und Oosterhuis haben die Gültigkeit dieses Gesetzes bis zur Temperatur des flüssigen Wasserstoffs an einer Reihe von Salzen hohen Kristallwassergehalts mit großer Genauigkeit bestätigt gefunden. Wir haben es zweifellos dabei mit einer ganz elementaren Gesetzmäßigkeit zu tun, und es dürfte hier der Schlüssel zum Verständnis der viel verwickelteren ferromagnetischen Erscheinungen liegen, für die das sogen. Weiss'sche Eigenfeld ja immerhin nur rein phänomenologische Fingerzeige bietet.

Die beiden bisherigen auf Weiss zurückgehenden Erklärungsversuche des Curie'schen Gesetzes bei festen paramagnetischen Körpern müssen als durchaus unzulänglich bezeichnet werden. Der eine geht bekanntlich von der gänzlich verfehlten Vorstellung aus, daß die Moleküle im Kristall ebenso frei drehbar seien wie im Gas, und es muß in Verwunderung versetzen, daß dieser Gedanke, an

gesichts unserer heutigen Kenntnis des Kristallbaues bis in die letzte Zeit in der Literatur hat diskutiert werden können. Bei dem zweiten beachtenswerteren Erklärungsversuch geht Weiss¹⁾ von der Vorstellung aus, daß die Elementarmagnete nur Schwingungen um feste Gleichgewichtslagen ausführen. Er gelangt so zwar tatsächlich zum Curieschen Gesetz, doch zeigte Stern²⁾ kürzlich, daß das Ergebnis seiner Rechnung mit seinen Voraussetzungen nicht im Einklang ist, wie dies auch ohne Rechnung leicht eingesehen werden kann; es ist damit nur eine schwach temperaturabhängige Suszeptibilität verträglich.

Zum Zustandekommen des Curieschen Gesetzes scheint also die Annahme freier Drehbarkeit der Magnete unerläßlich zu sein; und da das Kristallgefüge eine freie Drehung der Moleküle verbietet, so wird man eine freie Drehbarkeit der Atome denken. Aber auch diese Annahme ist mit unserer Auffassung der Kristallstruktur unverträglich, indem wir mit Born annehmen müssen, daß die Symmetrie des Kristalls schon in derjenigen des Atoms seiner Struktur und räumlichen Lage nach vorgebildet ist.

Daher möchte ich dem Begriff der freien Drehbarkeit eine abgeänderte Fassung geben, die mir durch die Weiss'schen Beobachtungen an Magnetit und Pyrrhotin nahegelegt scheint, und die den Erfordernissen der Kristallstruktur angepaßt ist. Bekanntlich gehört es zum Kristallzustand der genannten Mineralien, daß sie spontan gesättigt magnetisiert sind. Durch angelegte äußere Felder ist es praktisch zwar nicht möglich, diese Magnetisierung dem Betrage nach merklich zu verändern, doch kann ihre Richtung geändert werden, indem bei Magnetit der Kristallsymmetrie entsprechend ein Umklappen um je 90° , bei Pyrrhotin um je 60° beobachtet wird³⁾. Für die Richtung der elementaren Magnete gibt es also jeweils mehrere kristallsymmetrisch bestimmte gleichwertige Lagen⁴⁾, und man wird annehmen dürfen, daß im allgemeinen zu jeder Lage zumindest noch die entgegengesetzte gleichberechtigt ist. Wenn man also auch die freie Drehbarkeit der Elementarmagnete leugnen muß, so ist aus Obigem doch zu entnehmen, daß sie die Fähigkeit besitzen, umzuklappen. Ich möchte zeigen, daß diese Voraussetzung genügt, um das Curiesche Gesetz zu erklären.

1) C. R. 156, 1674, 1913.

2) Zeitschr. f. Physik I, 147, 1920; vgl. insbesondere auch die dort befindlichen Literaturangaben.

3) P. Weiss, Journ. de Phys. S. 435, 1896 und S. 469 u. 829, 1905.

4) Man denke z. B. an die kubischen Atome.

Zu diesem Zweck denken wir uns zunächst idealisierend einen Stabmagneten vom magnetischen Moment μ an eine Gleichgewichtslage derart gebunden, daß seine potentielle Energie W für die Winkel α und $\pi - \alpha$ der Abweichung von der Nulllage denselben Wert hat. Der in thermischer Wechselwirkung mit seiner Umgebung gedachte Magnet wird dann Schwingungs- und Umklappbewegungen ausführen und unabhängig von der Form von $W(\alpha)$ wegen der vorausgesetzten Symmetrie der Bindung die Lagen α und $\pi - \alpha$ gleich oft anzunehmen, d. h. einen verschwindenden zeitlichen Mittelwert des magnetischen Moments ergeben. In quantenmäßiger Behandlungsweise werden bestimmte Winkel α ausgezeichnet sein, unter ihnen auf jeden Fall $\alpha = 0$ und $\alpha = \pi$. Besitzt W in den Zwischenlagen große Werte, wie man im Hinblick auf die Kristallstruktur annehmen muß, so werden diese Lagen sehr selten erreicht, die Umklappung geschieht also sehr selten, und der Magnet befindet sich fast ausschließlich in den beiden ausgezeichneten Lagen, und zwar durchschnittlich gleich lange in jeder derselben. Mit Anlegung eines äußeren Magnetfeldes H , das der Einfachheit halber die Richtung der Nulllage haben möge, verschwindet jedoch diese Gleichberechtigung, und man hat nach dem Boltzmann'schen Satz bei der Temperatur T ein resultierendes mittleres magnetisches Moment $\bar{\mu}$ des Stabmagneten:

$$\bar{\mu} = \mu \cdot \frac{e^a - e^{-a}}{e^a + e^{-a}}; \quad a = \frac{\mu H}{kT}.$$

Für hinreichend kleine Werte von a geht dies über in

$$\bar{\mu} = \frac{\mu^2 H}{kT},$$

d. h. wir erhalten das Curiesche Gesetz. Offenbar wird hierin nur der Zahlenfaktor geändert, wenn man den Kristallsymmetrien entsprechend 6 (Würfel) oder mehr gleichberechtigte Lagen zuläßt. Es möge nochmals darauf hingewiesen werden, daß unser Ergebnis unabhängig von der Häufigkeit der Umklappungen ist und nur voraussetzt, daß die mittlere Verweilzeit des Atoms, mit dem ja ein Elementarmagnet fest verbunden zu denken ist, in jeder der Lagen klein ist gegenüber der Beobachtungszeit.

Daß überhaupt Umklappbewegungen der Atome im festen Körper stattfinden, ergibt sich aus der bei der Selbst- und Fremddiffusion beobachteten Tatsache des Platzwechsels benachbarter Atome. Wir müssen uns die Auffassung bilden, daß im festen Körper bei jeder Temperatur partielle Schmelzvorgänge stattfinden, davon herrührend, daß zufällig an

einer Stelle eine große Energieanhäufung entsteht. Indessen sind diese Vorgänge sehr stark temperaturabhängig und können bei den in Frage kommenden tiefen Temperaturen wohl praktisch als verschwunden angesehen werden. Doch wird beim Platzwechsel offenbar das Schmelzen eines ganzen Elementargebiets verlangt¹⁾, und es ist nicht unwahrscheinlich, daß die viel einfacheren Umklappvorgänge selbst bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes in den untersuchten Salzen hohen Kristallwassergehalts noch in genügender Häufigkeit auftreten. Bei zunehmender Verlangsamung der Umklappungen muß eine Verzögerung in der Einstellung des mittleren magnetischen Moments, also der Suszeptibilität, erfolgen, und es wäre interessant zu wissen, ob bei den tiefsten Temperaturen der Versuche von Kamerlingh-Onnes und Oosterhuis nicht schon Andeutungen solcher Verzögerungen beobachtet werden können.

Bei den ferromagnetischen Körpern ist neben der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität vor allem die Tatsache der spontanen Magnetisierung zu erklären, wie sie bei Magnetit und Pyrrhotin beobachtet wird. (Der unmagnetische Zustand gewöhnlichen Eisens ist nach Weiss durch mikrokristalline Unordnung vorgetäuscht.) Nimmt man an, daß im ferromagnetischen Körper die potentielle Energie eines Atoms (Elementarmagnets) gegenüber seinen Nachbarn in der Nulllage eine andere ist als in der π -Lage, so entsteht eine natürliche zum Kristallzustand gehörige Gerichtetheit der Atome und daher spontane Magnetisierung. Die magnetischen Eigenschaften der Ferromagnetika werden dadurch auf nichtmagnetische Kräfte zurückgeführt in Übereinstimmung mit der Auffassung von Weiss, der durch Rechnung und Versuch überzeugend dargetan hat, daß das von ihm eingeführte und die Verhältnisse in großen Zügen gut darstellende Eigenfeld nichtmagnetischer Natur ist. Es ist zu hoffen, daß es gelingt, auf dem angedeuteten Weg die Eigenschaften der Ferromagnetika zu erklären.

1) Der Temperaturverlauf der Platzwechselkonstante scheint hierfür zu sprechen.

W. Pauli jr. (München), Quantentheorie und Magnetron.

§ 1. Bohrsches und Weißsches Magnetron.

Wie schon seit langem bekannt, besteht zwischen der Quantentheorie des Magnetismus und den Beobachtungen die folgende Diskrepanz.

Theoretisch ist zu fordern, daß das gesamte Impulsmoment \mathfrak{M} der Elektronen eines Atoms oder Moleküls ein Multiplum von $\frac{h}{2\pi}$ ist:

$$\mathfrak{M} = \frac{nh}{2\pi}. \quad (1)$$

Das magnetische Moment μ ergibt sich daraus durch Multiplikation mit der halben spezifischen Ladung η des Elektrons:

$$\mu = \frac{1}{2} \eta \mathfrak{M} = n \cdot \frac{\eta h}{4\pi}. \quad (2)$$

Die magnetischen Momente pro Mol bzw. Grammatom müssen deshalb für alle Substanzen Multipla einer bestimmten Einheit sein, die wir Bohrsches Magnetron nennen wollen. Sie ist gegeben durch

$$\mu_B = \frac{\eta h}{4\pi} L \quad (3)$$

(L = Loschmidtsche Zahl für das Mol). Ihr numerischer Wert ist 5584 C.G.S.-Einheiten. Weiß¹⁾ dagegen faßte seine Versuchsergebnisse dahin zusammen, daß zwar tatsächlich alle magnetischen Momente Multipla einer bestimmten Einheit seien, diese aber den Betrag habe 1123,5; das „Weißsche Magnetron“ hat hiernach einen fast genau fünfmal kleineren Wert als das Bohrsche Magnetron.

Zur Beurteilung dieses Ergebnisses möchten wir zunächst die Aufmerksamkeit auf folgende Umstände lenken. Erstens haben sich Unterschreitungen des Bohrschen Magnetrons nur bei ferromagnetischen festen Körpern und tiefen Temperaturen gezeigt. Gerade in diesem Fall sind solche Unterschreitungen aber leicht verständlich, wenn man entgegen Weiß annimmt, daß bei der Sättigungsmagnetisierung die magnetischen Achsen im Gitter nicht alle parallel gerichtet sind. Zweitens treten in Lösungen oft sehr große Abweichungen von der Ganzzahligkeit auf, und drittens scheint die Meßgenauigkeit nicht genügend groß zu sein, um die Ganzzahligkeit der Magnetronenzahl sicher nachzuweisen, wenn diese, wie bei den meisten Substanzen, Werte zwischen 10 und 30 annimmt. Wir sind deshalb sehr geneigt, dem Weißschen Magnetron keine Realität zuzuschreiben.

Wenn man aber die größere Bohrsche Einheit zugrunde legt, ist die Meßgenauigkeit vollständig ausreichend, um die Frage nach der Ganzzahligkeit der Magnetronenzahlen zu entscheiden und es bleibt die Frage bestehen: Warum sind die gemessenen Zahlen nicht Multipla des Bohrschen Magnetrons? Nun erfordert der Magnetismus des festen Aggregat-

1) Diese Zeitschr. 12, 935, 1911.