

Sitzungsberichte

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen
Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1925. Heft II

Juli- bis Dezembersitzung

München 1925

Verlag der Bayerischen Akademie der Wissenschaften
in Kommission des G. Franz'schen Verlags (J. Roth)



Über die beim Magnetismus der Gase beobachtete Anomalie.

Von A. Glaser.

Vorgelegt von W. Wien in der Sitzung am 7. November 1925.

In einer früheren Arbeit¹⁾ war gezeigt worden, daß bei den Gasen Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure die magnetische Suszeptibilität nicht proportional mit dem Drucke abnimmt, sondern, daß wider Erwarten bei jedem dieser 3 Gase bei einem bestimmten Drucke eine relative Vergrößerung des Diamagnetismus einsetzt, so daß bei tieferen Drucken eine Suszeptibilität erreicht wird, die nahe dreimal so groß ist wie die, welche man bei druckproportionaler Abnahme erwartet hätte.

Seitdem sind die Versuche auf Kohlenoxyd und Sauerstoff ausgedehnt worden. Die Versuchsanordnung war im Prinzip die gleiche wie früher; sie weist lediglich einige technische Vervollkommnungen auf, welche einerseits die etwas mühsamen Messungen erleichtern, andererseits Messungen bis zu 20 Atmosphären gestatten sollten.

Die Messungen am Kohlenoxyd, welches sich als diamagnetisch erwies, zeigen das analoge Bild, wie wir es bei den früheren Versuchen kennen gelernt haben. Die Resultate sind in Fig. 1 dargestellt. Große Schwierigkeiten bereitete es wirklich, reines Kohlenoxydgas herzustellen. Als Ausgangsmaterialien haben wir Oxalsäure und konzentrierte Schwefelsäure gewählt. Ein Gemisch dieser beiden Stoffe liefert, wenn man es im Sandbade erhitzt, neben dem Kohlenoxyde eine äquimolare Menge von Kohlensäure. Dies möchte an sich bedenklich erscheinen. Aber einerseits ist die Oxalsäure, da sie seit langem zur Analyse gebraucht wird,

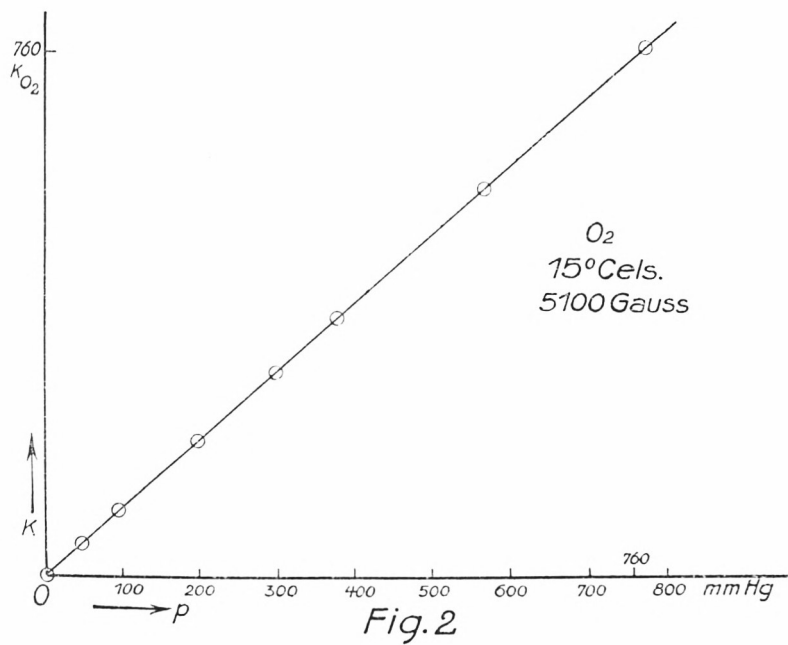
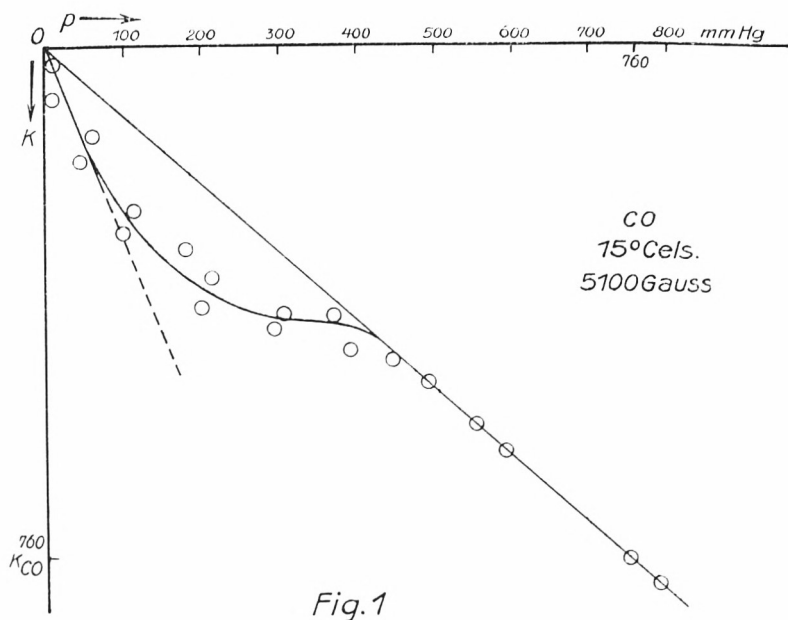
¹⁾ Sitzungsber. d. bayer. Akad. d. Wiss. 1924, S. 49. Ann. d. Phys. (4.) 75, 1924, S. 459.

praktisch vollständig rein im Handel zu erhalten, andererseits läßt sich die außer Luft als einzige Verunreinigung auftretende Kohlensäure mit Hilfe von Kalilauge und festem Ätzkali mit Sicherheit und leicht vollständig entfernen. Schwierig ist nur die Reinigung des Gases von Sauerstoff. Da der Sauerstoff bekanntlich außerordentlich stark paramagnetisch ist, muß die Beseitigung desselben möglichst weit getrieben werden.¹⁾ Ein Versuch, ihn mit alkalischer Pyrogallollösung zu absorbieren, führte zu keinem befriedigenden Resultate. Nach einem Vorschlage von Herrn Professor Hönigschmid verwandten wir neben dem Pyrogallol eine Lösung von Chromchlorür, welche selbst Spuren von Sauerstoff sehr energisch aufnimmt. Hierbei wurde folgendermaßen verfahren: eine Lösung von Kaliumdichromat, welche sich bereits in der betreffenden Waschflasche befand, wurde mit Zink und Chlorwasserstoffsäure versetzt. Der nascierende Wasserstoff reduzierte das Kaliumdichromat in etwa 2 Stunden zu Chromchlorür. Dabei wurde Zink im Überschusse zugesetzt, um die Chlorwasserstoffsäure mit Sicherheit aufzubrauchen, und so die Entwicklung saurer Dämpfe und die Nachentwicklung von Wasserstoff möglichst zu unterdrücken. Trotzdem muß damit gerechnet werden, daß Spuren von Wasserstoff in dem Gase enthalten waren. Wegen der sehr kleinen Suszeptibilität des Wasserstoffes dürfte dies jedoch nicht sehr ins Gewicht fallen.

Die Feldstärke bei diesen Versuchen war 5100 Gauss.

Für die Versuche am Sauerstoff wurde Lindesauerstoff aus einer Stahlflasche verwendet; derselbe ist fast 100%ig. Die Spuren von Verunreinigungen an schwach diamagnetischen Gasen, die er enthält, spielen neben dem außergewöhnlich starken Paramagnetismus des Sauerstoffes keine Rolle. Am Sauerstoffe wurden Versuche in einem Druckbereiche von 0 bis 15 Atm. und in einem Feldbereiche von 5100 bis herunter zu 42 Gauss gemacht. Ihr Resultat war stets das gleiche: vollkommene Druckproportionalität der paramagnetischen Suszeptibilität. Einige der erhaltenen Diagramme geben wir in Fig. 2 bis 4 wieder.

¹⁾ Glühenden Platinasbest, was an sich möglich wäre, zu verwenden, scheitert daran, daß er bekanntlich durch das CO „vergiftet“ wird. Glühendes Kupfer kann nicht angewandt werden, da sich an ihm das CO unter Abscheidung von Kohlenstoff zu CO₂ umsetzen würde.



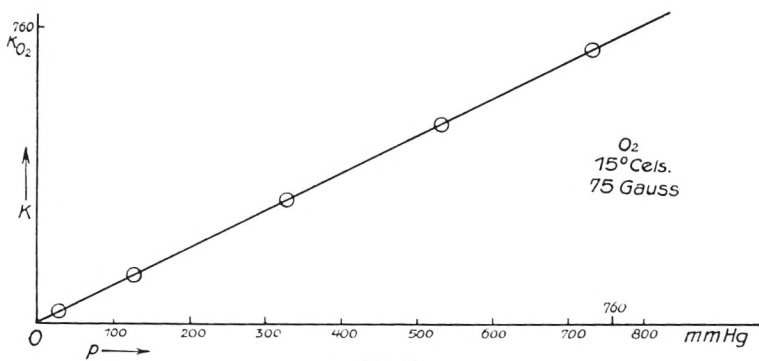


Fig. 3

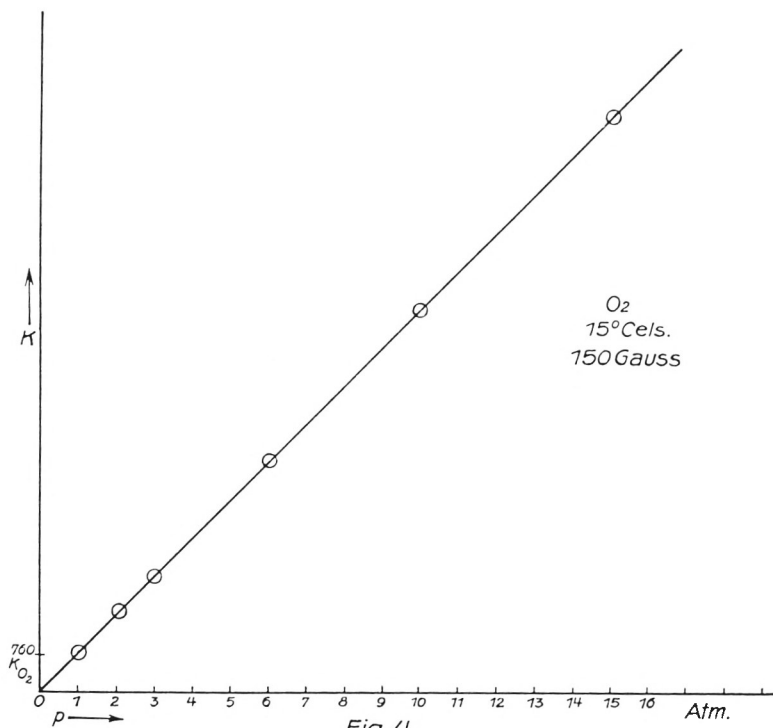


Fig. 4

Aus diesen Messungen ergeben sich folgende Absolutwerte für die Suszeptibilitäten der beiden Gase bei 15° C. und 760 mm Hg Druck:

$$\chi_{\text{CO}}^{760} = \begin{cases} 39 \cdot 10^{-11} \\ 41,1 \cdot 10^{-11} \end{cases}$$

$$\chi_{\text{O}_2}^{760} = \begin{cases} 12720 \cdot 10^{-11} \\ 13400 \cdot 10^{-11} \end{cases}$$

je nachdem wir auf die Werte für Kohlensäure¹⁾

$$\chi_{\text{CO}_2}^{760} = \begin{cases} 79,75 \cdot 10^{-11} \\ 84,0 \cdot 10^{-11} \end{cases}$$

beziehen. Der für Sauerstoff gefundene Wert liegt nahe beim Mittelwerte aus den bisherigen Messungen. Messungen an Kohlenoxyd sind bisher noch nicht ausgeführt worden.

Um zusammenfassende Betrachtungen über die Lage desjenigen Druckes, bei dem die Abweichung der Suszeptibilität beginnt, anstellen zu können, wollen wir die bisher gewonnenen Resultate in folgender Tabelle zusammenstellen:

Stoff	$\Theta \cdot 10^{40}$	Z	H	P
H_2	0,143	2	5100*	615
			3700*	600
N_2	14,7	14	5100*	415
			3700*	350
CO_2	174,0? 8,6?	22	5100*	325
			4500	300
			3800	275
			2700	255
CO	14,7	14	5100	425

¹⁾ Vgl. Annalen l. c., S. 481.

In Spalte 2 dieser Tabelle sind die Trägheitsmomente Θ der betreffenden Moleküle enthalten,¹⁾ in Spalte 3 die Anzahl Z der Elektronen im Molekül, in Spalte 4 die Feldstärken H in Gauss, bei denen die Suszeptibilitäts-Druck-Diagramme aufgenommen sind, in Spalte 5 endlich die Drucke P in mm Hg, bei denen die Abweichung von der Druckproportionalität einsetzte. Die mit Stern bezeichneten Feldstärken mußten gegenüber früheren Angaben geändert werden. Die Änderung erfolgte auf Grund einer Nachprüfung der früheren Messungen, nachdem der während der Versuche schadhaft gewordene Elektromagnet repariert worden war. Was die Feststellung des Druckes anlangt, bei dem die Abweichung von der Druckproportionalität einsetzt, so ist sie infolge des flachen Verlaufes der Kurven mit keiner sehr großen Genauigkeit möglich. Immerhin glauben wir auf ihr die folgenden Schlüsse aufbauen zu können.

Wir haben früher der Meinung Ausdruck gegeben, daß es sich bei dem beobachteten Phänomen um eine Orientierung der diamagnetischen Moleküle im Magnetfelde handelt. Je mehr Zeit ein Molekül zwischen zwei Zusammenstößen zur Verfügung hat, d. h. je größer die freie Weglänge, oder, was dasselbe ist, je niedriger bei gleicher Temperatur der Druck ist, desto vollständiger wird die Orientierung aller Moleküle eines Gasvolumens im Felde sein, desto eher wird also ein Grenzwert der Suszeptibilität, der sich für diesen Fall aus der Langevinschen Theorie des Diamagnetismus ergibt, einstellen. Dieser Grenzwert ist im Maximalfalle der dreifache Betrag der Suszeptibilität, die dem Falle der vollständigen Desorientierung der Moleküle entspricht. Was die Moleküle veranlaßt, sich zu orientieren, bleibt allerdings dahingestellt, und wird es wohl auch so lange bleiben müssen, als wir keine genauere Kenntnis vom Aufbau der Moleküle haben. Wenn es sich aber um eine Orientierung handelt, so muß sie bei um so höheren Drucken einsetzen, je stärker das Feld H , je kleiner das Trägheitsmoment Θ des Moleküls, je stärker diejenige Eigenschaft des Moleküls, welche die Orientierung des Moleküls veranlaßt, und je tiefer die Temperatur ist. Rein qualitativ scheinen die bisherigen Versuche unsere Vermutungen hinsichtlich Träg-

¹⁾ Vgl. Laudolt-Börnstein, Tabelle 38, d, D; S. 123.

heitsmoment und Feldstärke zu bestätigen. Dies geht aus der obigen Tabelle offensichtlich hervor.

In Figur 5 und 6 ist nun der Versuch gemacht, diesen Verhältnissen auch quantitativ auf rein empirischem Wege näher zu kommen. Verschiedene Versuche, den Messungen entsprechende Druck-Feldstärke und Druck-Trägheitsmomentdiagramme zu erhalten, ergaben als einzige befriedigende Lösung, daß der Druck, bei dem die Abweichung von der Druckproportionalität erfolgt, jeweils proportional ist einerseits der Wurzel aus der Feldstärke, und andererseits der Anzahl der im Molekül vorhandenen Elektronen, dividiert durch die Wurzel aus dem Trägheitsmomente. In Symbolen also

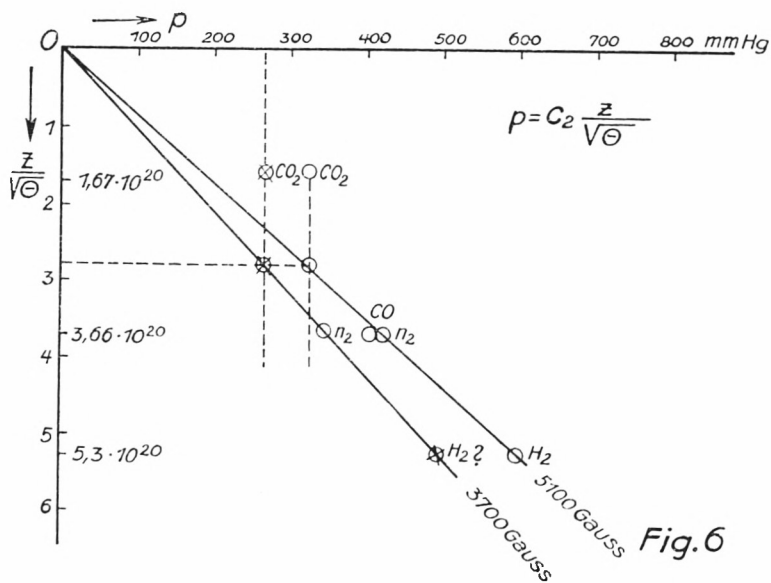
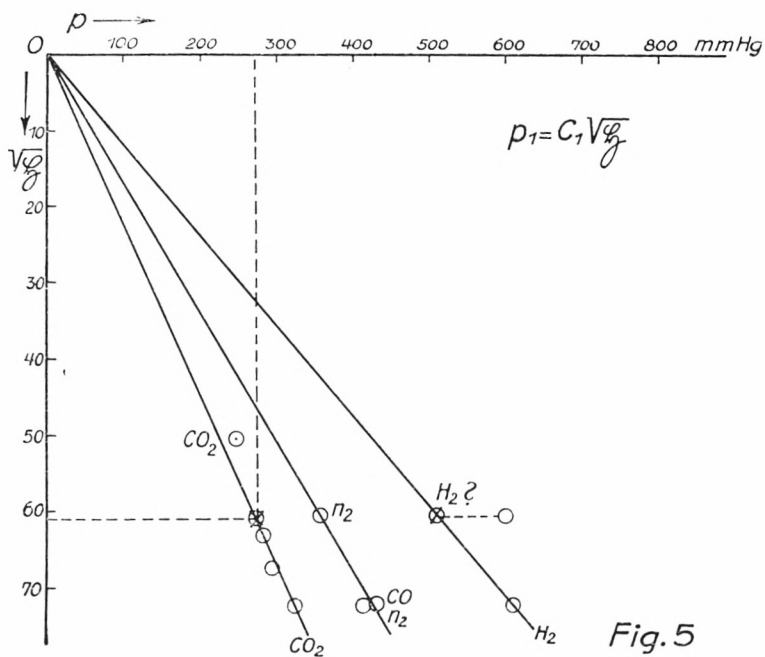
$$p = C_1 \sqrt{G} = C_2 \frac{Z}{\sqrt{\Theta}}$$

oder zusammengefaßt

$$p = C_3 \frac{Z\sqrt{G}}{\sqrt{\Theta}}$$

Zu den beiden Figuren ist nun noch folgendes zu sagen: zunächst stimmt anscheinend der Druck, bei dem die Abweichung beim Wasserstoff bei 3700 Gauß erfolgt, nicht. Hier ist jedoch ein Messungsfehler sehr leicht möglich, da die damalige Empfindlichkeit der Versuchsanordnung kaum ausgereicht hat, bei so schwachen Feldern noch Messungen am Wasserstoffe auszuführen. Korrigiert man aber P in diesem Falle, daß der betreffende Punkt auf die Stelle zu liegen kommt, an der er nach unserer Annahme liegen sollte, so ergibt sich in Fig. 6 für 3400 Gauss ebenfalls eine nach dem 0-Punkte zielende Gerade. Das Trägheitsmoment des Kohlendioxidmoleküls ist, wie aus der Tabelle hervorgeht, nicht genau bekannt. Aus der Messung bei 5100 Gauß würde sich $\Theta_{\text{CO}_2} = 59,5 \cdot 10^{-40}$ ergeben. Dieser Wert liegt zwischen den beiden in der Tabelle angegeben. Entnimmt man der CO Kurve in Fig. 5 den Druck P , bei dem die Abweichung erfolgt wäre, wenn die Versuchsfeldstärke 3700 Gauss gewesen wäre, so ergibt sich aus Fig. 6 der nämliche Wert für das Trägheitsmoment von CO_2 .

Wider Erwarten sehen wir, daß der Druck, bei dem die Abweichung erfolgt, nicht allein vom Trägheitsmomente abhängt, insoferne wir nur Moleküleigenschaften in Betracht ziehen, son-



dern, daß auch die Zahl der Elektronen im Molekül mit in die Formel eingeht. Es mag hierin vielleicht ein Hinweis darauf liegen, daß es ein irgend wie geartetes Moment ist, das die Veranlassung zur Orientierung gibt. Aus diesem Grunde wurden die Versuche am Sauerstoffe unternommen. Da angenommen werden muß, daß das ev. in Betracht kommende Moment höchstens die Größe des diamagnetischen Momentes haben kann, das des Sauerstoffes aber ein vielfaches hievon ist, so wäre beim Sauerstoffe unter den gleichen Versuchsbedingungen eine Abweichung von der Druckproportionalität erst bei sehr hohen Drucken zu erwarten gewesen. Je schwächer man aber die Felder nimmt, bei desto tieferen Drucken wird die Abweichung erfolgen, wie wir oben sahen. Trotzdem die Versuche bei weniger als 100 Gauss bis zu 15 Atm. ausgedehnt wurden, konnten wir nichts finden. Daraus kann man den Schluß ziehen, daß die Moleküleigenschaft, die die Orientierung der diamagnetischen Moleküle veranlaßt, sehr viel schwächer ist, als wir oben annahmen, oder in ihrer Wirkungsweise gänzlich anders geartet ist als das paramagnetische Moment.

Die bisherigen Versuche haben somit immer noch nicht die wünschenswerte Klarheit über die Angelegenheit gebracht. In kommenden Versuchen soll zunächst die Frage der Abhängigkeit vom Trägheitsmomente an den Edelgasen untersucht werden, die wegen ihres verschwindend kleinen Trägheitsmomentes von Interesse sind. Ferner soll die Frage der Temperaturabhängigkeit durch Messungen bei hohen Temperaturen untersucht werden. Endlich soll die gefundene Feldabhängigkeit in einem größeren Feldbereiche geprüft werden.

Am Schlusse dieser Arbeit danke ich Herrn Geheimrat W. Wien für das große Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte und für die vielfache Förderung, die er mir während derselben angedeihen ließ.

München, Physikalisches Institut der Universität,
November 1925.