

Sitzungsberichte

der

mathematisch-
naturwissenschaftlichen Abteilung

der

Bayerischen Akademie der Wissenschaften

zu München

1924. Heft I

Januar- bis Junisitzung

München 1924

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

Über ein neues Verhalten diamagnetischer Gase bei tiefen Drucken.

Vorläufige Mitteilung der Ergebnisse einer im physikalischen Institut der Universität ausgeführten Arbeit.

Von A. Glaser.

Vorgetragen von W. Wien in der Sitzung am 10. Mai 1924.

A. Die Methode.

Da die Empfindlichkeit der bisher angewandten Methoden zur Messung der Suszeptibilität diamagnetischer Gase für die vorliegende Untersuchung bei Drucken unterhalb einer Atmosphäre nicht ausreicht, wurde eine neue ausgearbeitet, welche in ihren Grundzügen zur Untersuchung von festen und flüssigen Körpern ursprünglich von Faraday¹⁾, später von Bequerel²⁾, Rowland und Jaques³⁾ und zuletzt von Schulmeister⁴⁾ angewandt wurde. Sie benützt die ponderomotorische Wirkung des Magnetfeldes auf ein zylindrisches, im Schwerpunkt an einem Quarzfaden aufgehängtes, also in der Horizontalebene drehbares Stäbchen von der Suszeptibilität κ_0 , welches von einem Gase von der Suszeptibilität κ_r umgeben ist. Das Moment der am Stäbchen angreifenden Kraft berechnet sich zu:

$$\begin{aligned} \mathfrak{M} &= (\kappa_0 - \kappa_r) \int_v [\tfrac{1}{2} \text{ grad } H^2, r] dr \\ &= (\kappa_0 - \kappa_r) \mathfrak{A}, \end{aligned} \quad (1)$$

wobei κ_0 und κ_r von der Stärke $\mathfrak{H}$ und der Inhomogenität $\frac{\partial H}{\partial s}$ des Feldes unabhängig angenommen werden. r bedeutet den

¹⁾ Exp. Res. Ser. 20, 1845; Ser. 25, 1850.

²⁾ Ann. de Chim. et Phys. (3) 28, 283, 1850; 32, 68, 1851; 44, 209, 1855.

³⁾ Amer. Journ. of Sc. 18, 360, 1879.

⁴⁾ Wien. Ber. 83, 45, 1881.

Abstand des Volumelements von der Drehachse. Durch das Einschalten des Feldes wird das Stäbchen aus seiner Ruhelage gedreht. Mit Hilfe eines Torsionskopfes wird es sodann in seine alte Lage retordiert. Der Retorsionswinkel bildet ein Maß für das Moment;

$$\mathfrak{M} = - \mathfrak{B} a_r, \quad (2)$$

wo $\mathfrak{B}$ das Torsionsmoment des Quarzfadens für 1° Drehung ist. Wäre $\mathfrak{M}$ und $\mathfrak{B}$ bekannt, so könnte man ohne weiteres, da z_0 aus einer Messung im Vakuum, wo $z_r = 0$ ist, bestimmt werden kann, die Suszeptibilität des betreffenden Gases zu

$$z_r = z_0 + a_r \mathfrak{B} \quad (3)$$

berechnen. $\mathfrak{B}$ ließe sich leicht bestimmen. Dagegen ist eine der sonstigen Genauigkeit der Methode entsprechende Bestimmung von $\mathfrak{M}$ durch topographische Ausmessung des Feldes unmöglich. Die Methode ist also lediglich für relative Messungen zu gebrauchen, was für unsere Zwecke auch vollauf genügt, da für eine Reihe von Gasen die Absolutwerte der Suszeptibilitäten bei Atmosphärendruck aus neueren Messungen von Také Soné¹⁾ und Wills und Hector²⁾ mit hinreichender Genauigkeit bekannt sind. Kennt man nämlich die Suszeptibilität z_1 eines Vergleichsgases, so kann man mit Hilfe der Retorsionswinkel a_0, a_1, a_2 im Vakuum, im Vergleichsgase und im zu untersuchenden Gase die gewünschte Suszeptibilität bestimmen:

$$z_2 = z_1 \frac{a_2 - a_0}{a_1 - a_0}. \quad (4)$$

Die Empfindlichkeit der Methode ist durch die Größe des Retorsionswinkels $\varphi = a_0 - a_1$ gegeben. Dieser berechnet sich für eine Änderung der Suszeptibilität des Mediums von 0 (Vakuum) bis z_1 aus

$$\begin{aligned} (z_0 - z_1) \mathfrak{M} &= - \mathfrak{B} a_1, \\ z_0 \mathfrak{M} &= - \mathfrak{B} a_1, \end{aligned} \quad (5)$$

zu

$$\varphi = z_1 \frac{\mathfrak{B}}{\mathfrak{M}}.$$

Einer Vergrößerung von $\mathfrak{M}$ ist durch die Leistungsfähigkeit des verwendeten du Bois'schen Halbringmagneten eine Grenze

¹⁾ Phil. Mag. (6), 39, 305, 1920.

²⁾ Phys. Rev. 21, 475, 1923; 23, 209, 1924.

gesetzt. Infolge der großen Betriebswärme konnte dem Magneten für Dauerbetrieb nur eine Höchstbelastung von 8 Amp. zugemutet werden. Dabei war ein Polabstand von etwa 36 mm notwendig, welcher bedingt war einerseits durch die Größe des Stäbchens, welches frei zwischen den Polen schwingen sollte, anderseits dadurch, daß zwischen dem Glasrohr, in welchem das Stäbchen hing und den Polspitzen ein genügend großer Zwischenraum (etwa 3 mm) vorhanden sein mußte, da sonst bei tiefen Drucken infolge lokaler Erwärmung der Gefäßwand durch die betriebswarmen Polspitzen leicht ein Knudsen-Manometereffekt auftritt, der den Retorsionswinkel für Vakuum beträchtlich fälschen kann. Somit bleibt nur die Möglichkeit, $\mathfrak{B}$ so klein wie möglich zu machen. Es erwies sich als notwendig, den Quarzfaden so dünn zu machen, als es seine Zerreißfestigkeit nur irgend erlaubte. Im allgemeinen kamen Fäden von 3 bis $5\ \mu$ zur Anwendung. Mit Rücksicht auf die Dünne des Quarzfadens erscheint es dann zweckmäßig, die Suszeptibilität des Stäbchens so klein wie möglich zu wählen, um nicht durch zu große Retorsionswinkel den ohnehin auf Zug stark beanspruchten Faden zu gefährden.

Es hat sich als zweckmäßig erwiesen, wenn das Stäbchen etwa so paramagnetisch ist, wie Luft. Da es feste Körper von so kleinem Paramagnetismus nicht gibt, wurde das Stäbchen durch Zusammenschmelzen von diamagnetischem Bleiglas und paramagnetischem Kobaltglas in entsprechendem Verhältnis hergestellt.

Da nun aber die paramagnetische Suszeptibilität nach dem Curieschen Gesetz

$$\chi = \frac{C}{T} \quad (7)$$

von der Temperatur abhängt, so war zu erwarten, daß das Stäbchen einen nicht geringen Temperaturkoeffizienten aufweisen würde. In der Tat machten sich Temperaturschwankungen von 0,1 Grad schon störend bemerkbar, so daß es notwendig war, einen automatisch regulierten Wasserthermostaten, dessen Temperatur nur um einige Hundertel Grad schwanken durfte, zu benutzen. Die Temperatur wurde kontrolliert mit Hilfe eines Kupferkonstantan Thermoelementes, dessen eine Lötstelle sich im Versuchsraum befand, die andere in einem Eisthermostaten. Zur Messung der Thermostrome diente ein empfindliches Spiegelgalvanometer.

Diese Anordnung hatte eine Empfindlichkeit von 0,0075 Grad pro Skalenteil.

Die Anwendung von Gleichung (4) setzt voraus, daß während der ganzen Dauer eines Versuches $\mathfrak{H}$, d. h. Feldstärke und Inhomogenität konstant bleiben. Der Betriebsstrom des Magneten, der von einer Akkumulatorenbatterie geliefert wurde, mußte daher mit Hilfe eines empfindlichen Amperemeters, das 0,01 Amp. noch zu schätzen erlaubte, konstant gehalten werden. Stromschwankungen von 0,02 Amp. störten schon ganz erheblich. Zur Kontrolle des Feldes diente eine Wismutspirale, deren Widerstandsänderung mit Hilfe einer Brückenordnung und eines Spiegelgalvanometers verfolgt werden konnte. Dies war besonders nötig bei Inbetriebnahme des Magneten zur Feststellung des Eintrittes stationärer Verhältnisse, welche sich erst dann einstellten, wenn der ganze Magnet betriebswarm war.

Zur Messung der Drucke diente ein Quecksilberbarometer mit Millimeterteilung.

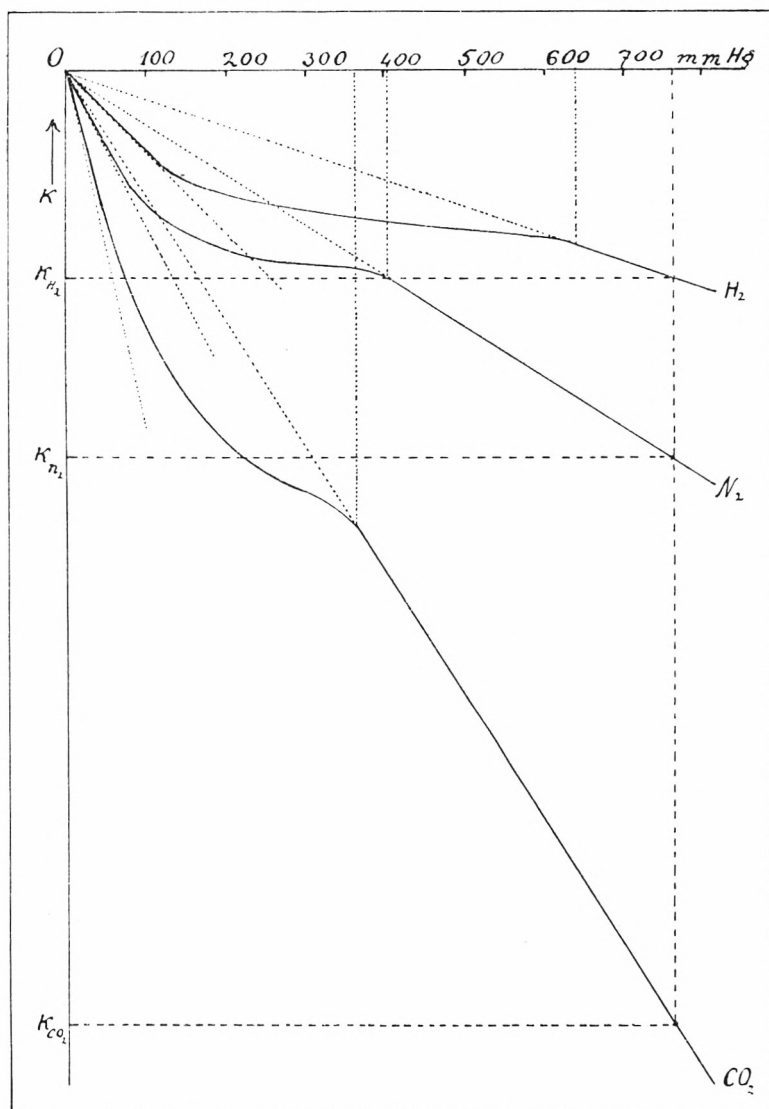
B. Ergebnisse.

Mit dieser Anordnung wurde nun die Druckabhängigkeit der diamagnetischen Suszeptibilität untersucht. Die Messungen wurden zunächst ausgeführt an Wasserstoff, Stickstoff und Kohlensäure¹⁾. Besonderes Augenmerk wurde auf die Reinigung der Gase, vor allem von Sauerstoff, gerichtet. Ihre Reinheit wurde festgestellt durch die Konstanz der Retorsionswinkel für mehrere Füllungen mit verschiedenen Einströmungsgeschwindigkeiten. Die Gase wurden meist bis etwa Atmosphärendruck oder etwas darüber eingefüllt, dann sukzessive abgepumpt und jeweils die Retorsionswinkel gemessen. Doch wurden die Versuche gelegentlich auch umgekehrt ausgeführt, um die Umkehrbarkeit der erhaltenen Druckkurve sicher zu stellen. Von großer Wichtigkeit ist hierbei, daß man — besonders bei tiefen Drucken — nach einer Druckänderung längere Zeit bis zur Bestimmung des Retorsionswinkels verstreichen läßt, da sonst die erhaltenen Werte gefälscht sind

¹⁾ Wasserstoff: Moser, Die Reindarstellung von Gasen, p. 39, III.

Stickstoff: ebenda, p. 79, II.

Kohlensäure: ebenda, p. 115, IV.



durch die sich infolge des Joule-Thomson-Effektes beim Ein- bzw. Ausströmen ändernden Temperaturen, welche noch nicht wieder ausgeglichen sind, was naturgemäß beim Glasstäbchen längere Zeit dauert.

Die gewonnenen Resultate sind in beiliegendem Druck-Suszeptibilität-Diagramm dargestellt.

Für 760 mm Druck ergeben sich hieraus, wenn man nach Také Soné

$$\chi_{CO_2} = -0,000840 \cdot 10^{-6}$$

zu Grunde legt, die Werte

$$\chi_{N_2} = -0,000327 \cdot 10^{-6}$$

$$\chi_{H_2} = -0,000178 \cdot 10^{-6}$$

in guter Übereinstimmung mit den Messungen von Také Soné und Wills und Hector. Wir bemerken noch, daß jeder Kurve eine Anzahl von Versuchsreihen, zum Teil mit verschiedenen Empfindlichkeiten und anderen Stäbchen zu Grunde liegen. Die Versuchstemperatur war 15 Grad C.

Nach der klassischen Theorie würde man einen geradlinigen Verlauf der Kurven erwartet haben. Statt dessen biegen sie, jede bei einem anderen Drucke, von der Geraden ab, so daß die absoluten Beträge der Suszeptibilitäten größer werden und sich so dem dreifachen Betrage der jeweils nach der Theorie zu erwartenden Werte nähern. Dies weist auf eine Deutungsmöglichkeit dieses Phänomens hin, die wir noch kurz anfügen wollen.

Die Vergrößerung der Suszeptibilität auf den etwa dreifachen Betrag kann kaum anders gedeutet werden als dadurch, daß eine Orientierung der Moleküle in die Feldrichtung eintritt. Durch die klassische Theorie, nach der die Moleküle lediglich eine Präzessionsbewegung um die Feldrichtung ausführen würden, ist das beobachtete Verhalten nicht zu erklären. Wie weit die Quantentheorie eine solche Möglichkeit ergibt, läßt sich nicht ohne weiteres sagen. Da es sich um diamagnetische Moleküle handelt, so müßte für eine solche Einstellung das Entstehen eines magnetischen Moments angenommen werden.

Daß die durch eine Orientierung der Moleküle hervorgerufene Erhöhung der Suszeptibilität erst bei niedrigen Drucken beginnt, kann kaum anders als durch die Zusammenstöße der Moleküle

erklärt werden. Bei niedrigen Drucken sind diese selten und die Moleküle haben Zeit, sich ungestört einzustellen. Bei höheren Drucken stören die Zusammenstöße die Einstellung der Moleküle. Da die Einstellungszeit jedenfalls vom Trägheitsmoment der Moleküle abhängt, so ist es auch verständlich, daß die schwereren, die längere Zeit zur Einstellung brauchen, erst bei niedrigen Drucken, bei denen die Moleküle längere Zeit ungestört bleiben, die beginnende Einstellung in eine bestimmte Richtung zeigen. Nach diesen Anschauungen ist eine Abhängigkeit der Kurven von der Stärke des Feldes zu erwarten. Für diese haben vorläufige Versuche bereits eine Andeutung ergeben, doch werden erst künftige, mit einem größeren Elektromagneten ausgeführte näheren Aufschluß geben.
