

oben weit offenen Blechgefäß ummantelt. Dadurch wird am einfachsten verhindert, daß im Falle eines Bruches der rasch verdampfende Wasserstoff auf den Boden des Labors fließt und von dort her eine aufsteigende Knallgaswolke bildet, die Teile der Apparatur und den Experimentator einhüllt²⁶. Das Tragen anliegender Schutzbrillen schützt die Augen vor Glassplittern und heißen Stichflammen.

9. Schließlich muß der verantwortliche Leiter eines H₂-Labors dauernd mit einer psychologischen Erfahrung rechnen, die man bei fast allen Mitarbeitern früher oder später macht: Kommen dank aufmerksamer Befolgung aller Sicherheitsmaßnahmen im Betrieb keine Unfälle vor, so entwickelt sich eine zunehmende *Unterschätzung* der *Gefahrenmomente*, die zu verminderter Aufmerksamkeit und leichtsinniger Bedienung der Apparaturen führen kann. Es ist klar, daß hier auf die Dauer nur eine pedan-

²⁶ Gießt man von einem erhöhten Standpunkt, etwa vom Dach eines Hauses $\frac{1}{2}$ Liter flüssigen Wasserstoff aus, so gelangt kein Tropfen bis zum Erdboden. Dafür

tische Befolgung der Vorschriften und unnachsichtiges Einschreiten gegen ihre Übertretung die Institutsmitglieder vor Schaden bewahrt.

Die Errichtung der Anlage wurde durch einen außerordentlichen Kredit zum Ausbau des Laboratoriums und zum Ankauf des Wasserstoffkompressors durch die Erziehungsdirektion des Kantons Zürich ermöglicht. Die Eidgenössische Stiftung zur Förderung Schweizerischer Volkswirtschaft durch wissenschaftliche Forschung trug mit einer namhaften Summe zur Anschaffung der Vakuumpumpen, Gasometer und Spezialarmaturen bei. Die Firma Gebr. Sulzer-Winterthur, lieferte die Wasserstoffgasometer unter dem Selbstkostenpreis; die Firma Schweizerische Metallwerke Selve u. Co.-Thun, spendete Neusilberblech sowie Monelmetall. Allen beteiligten Stellen sei hier für ihrverständnisvolles Zusammenwirken vielmals gedankt, ebenso den Institutsmechanikern Herrn H. Gerber und Herrn E. Spalinger für ihre vorzügliche Arbeit.

bildet sich eine 2 Meter im Durchmesser betragende 5—6 m lange Knallgaswolke, die aufsteigt und dann rasch aufgelöst wird.

Die Dissoziationsenergien der gasförmigen Oxyde CrO und FeO

Von ALBIN LAGERQVIST und LENNART HULDT

Aus dem Institut für Physik der Universität Stockholm

(Z. Naturforschg. 8a, 493—498 [1953]; eingegangen am 26. Juni 1953)

Die Dissoziationsenergien von CrO und FeO sind durch Intensitätsmessungen der Cr- und Fe-Linien, die von einer Acetylen-Luftflamme emittiert werden, auf $5,3 \pm 0,4$ bzw. $4,3 \pm 0,5$ eV bestimmt worden.

In einer früheren Veröffentlichung¹ haben wir eine Methode angegeben, durch welche Dissoziationsenergien (D) zweiatomiger Metalloxyde aus spektroskopischen Intensitätsmessungen in einer Flamme bestimmt werden. Auf diese Weise wurden die folgenden Werte der Dissoziationsenergien der Erdalkalioxyde ermittelt: $D_{\text{MgO}} = 5,2$, $D_{\text{CaO}} = 5,2$, $D_{\text{SrO}} = 4,8$ und $D_{\text{BaO}} = 5,5$ eV. Die Resultate dieser Untersuchungen haben sich im Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden gut bewährt. Der Unterschied zwischen unseren Werten und denjenigen, welche kürzlich von Drummond und Bar-

row² und Brewer und Mastick³ angegeben werden sind, beträgt maximal 0,3 eV.

Das erwähnte Verfahren erfordert die Kenntnis der absoluten Übergangswahrscheinlichkeiten oder der f -Werte der für die Messung ausgewählten Atomlinien. Solche Werte sind nur für eine kleine Anzahl Linien bekannt, z. B. für die Erdalkaliatome; für die Spektren der meisten Elemente sind jedoch die absoluten f -Werte noch unbekannt. Um unsere Methode auch in solchen Fällen anwenden zu können, haben wir⁴ sie so abgeändert, daß die f -Werte eliminiert werden. Dieses wird durch Messungen bei zwei

¹ L. Huldt u. A. Lagerqvist, Ark. Fysik 2, 333 [1950].

² G. Drummond u. R. F. Barrow, Trans. Faraday Soc. 47, 1275 [1951].

³ L. Brewer u. D. F. Mastick, J. Amer. chem. Soc. 73, 2045 [1951].

⁴ L. Huldt u. A. Lagerqvist, Ark. Fysik 3, 525 [1951].



verschiedenen Temperaturen der Flamme erreicht, wodurch außerdem eine rohe Schätzung der f -Werte möglich ist.

Diese abgeänderte Methode haben wir für die Oxyde CrO und MnO benutzt. Mit den so erhaltenen Werten der Dissoziationsenergien, $D_{\text{CrO}} = 4,4 \text{ eV}$ und $D_{\text{MnO}} = 4,0 \text{ eV}$, haben wir die absoluten f -Werte einiger Atomlinien von Cr und Mn geschätzt^{5,6}. Unsere Werte für Chrom sind aber nur ungefähr ein Zwölftel derjenigen, welche Estabrook⁷ mit dem Absorptionsverfahren nach King und Stockbarger⁸ erhielt. Später hat Estabrook⁹ seine Werte mit einem Faktor 7 erhöht, wodurch sie etwa neunzigmal höher werden, als die von uns angegebenen. In seiner Zusammenstellung der Dissoziationsenergien der Metalloxyde hat Brewer¹⁰ darauf hingewiesen, daß die neunzigfache Erhöhung unserer f -Werte eine Erhöhung unseres D_{CrO} -Wertes von ungefähr 1 eV bedeutet. Da es jetzt direkte f -Bestimmungen des Chroms gibt, haben wir eine erneute Messung der Dissoziationsenergien von CrO nach der ursprünglichen Methode vorgenommen. Unter den Oxyden der benachbarten Elemente ist auch D_{FeO} bestimmt, weil die f -Werte von Fe bekannt sind und außerdem die experimentellen Anordnungen dafür geeignet waren.

wird

$$\log K_{\text{MO}}(T) = -5040 \frac{D_{\text{MO}}}{T} + \frac{3}{2} \log T - \log v_{\text{MO}}(T) + i_{\text{M}} + i_{\text{O}} - i_{\text{MO}}, \quad (3)$$

wo i_{M} , i_{O} und i_{MO} die sogenannten chemischen Konstanten sind. Das Glied

$$v_{\text{MO}}(T) = \sum e^{\frac{\hbar c \frac{G(v) - G(o)}{kT}}{kT}} \approx \sum e^{\frac{\hbar c \omega_e v}{kT}} = \left(1 - e^{-\frac{\hbar c \omega_e}{kT}}\right)^{-1} \quad (3a)$$

stellt den kernschwingungsabhängigen Teil der Zustandssumme des Moleküls dar (\hbar Plancksche Konstante, c Lichtgeschwindigkeit, $G(v)$ Kernschwingungsenergie der Quantenzahl, v und ω_e Kernschwingungsfrequenz). D ist in eV und die Partialdrucke in (1) sind in Atmosphären zu berechnen.

Für ein zweiatomiges Molekül MO gilt folgender Ausdruck für die chemische Konstante

$$i_{\text{MO}} = -1,738 + \frac{3}{2} \log(MO) - \log B + \log g_0 \quad (4)$$

unter der Voraussetzung, daß nur das niedrigste Elektronen-Niveau mit dem Entartungsgrad g_0 be-

⁵ L. Huldt u. A. Lagerqvist, Ark. Fysik **5**, 91 [1952].

⁶ L. Huldt u. A. Lagerqvist, J. opt. Soc. America **42**, 142 [1952].

⁷ F. B. Estabrook, Astrophysic. J. **113**, 684 [1951].

1. Theoretisches

Unsere Methode stellt im Prinzip ein Studium des chemischen Gleichgewichtes zwischen Metall (M), Sauerstoff (O) und Metalloxyd (MO) in Gasform dar. Um die erforderlichen hohen Temperaturen zu erreichen, spritzten wir in eine Acetylenflamme eine wäßrige Lösung eines Salzes des in Frage kommenden Metalles hinein. Das Gleichgewicht $M + O \rightleftharpoons MO$ bei der absoluten Temperatur T wird von dem Massenwirkungsgesetz geregelt:

$$\frac{p_M \cdot p_O}{p_{\text{MO}}} = K_{\text{MO}}(T), \quad (1)$$

wo p_M , p_O und p_{MO} die Partialdrücke von Metalldampf, atomarem Sauerstoff und Metalloxyddampf sind. $K_{\text{MO}}(T)$ stellt die Gleichgewichtsfunktion dar. Diese können wir durch folgende Gleichung ausdrücken:

$$K_{\text{MO}}(T) = F(T) e^{-D_{\text{MO}}/kT}, \quad (2)$$

wo k die Boltzmannsche Konstante und D_{MO} die Dissoziationsenergie (bei dem absoluten Nullpunkt) bedeuten. Der Faktor $F(T)$ ist im aktuellen Temperaturgebiet von der Temperatur nur wenig abhängig.

Der Briggsche Logarithmus der Funktion $K_{\text{MO}}(T)$

trägtlich besetzt ist. (MO) bedeutet das Molekulgewicht und B die Rotationskonstante, angegeben in cm^{-1} .

Der Partialdruck p_M in (1) wird, wie früher^{1, 4, 5, 11} beschrieben, durch Messung der Intensität einer von M emittierten Spektrallinie ermittelt. Diese Intensität ist pro räumlichem Winkel 1

$$I = \frac{1}{4\pi} p_M \frac{\hbar c}{k \lambda T} A g' \frac{e^{-E/kT}}{u_M(T)} l, \quad (5)$$

wo λ Wellenlänge der ausgesandten Spektrallinie, A Übergangswahrscheinlichkeit der Linie, g' stati-

⁸ R. B. King u. D. C. Stockbarger, Astrophysic. J. **91**, 488 [1940].

⁹ F. B. Estabrook, Astrophysic. J. **115**, 571 [1952].

¹⁰ L. Brewer, Chem. Reviews **52**, No. 1 [1953].

stisches Gewicht des oberen Terms, E Höhe des oberen Terms, $u_M(T) = \sum g_i e^{-E_i/kT}$ die Zustandssumme des Atoms, l Dicke der emittierenden Schicht.

Mit der Übergangswahrscheinlichkeit A steht der sogenannte f -Wert in folgender Beziehung

$$f g'' = \frac{m c \lambda^2}{8 \pi^2 e^2} A g' = 1,50 \lambda^2 A g' \quad (6)$$

(A in sec^{-1} , λ in cm); g'' ist das statistische Gewicht des unteren Terms.

Aus der Messung der Intensität I kann man aus (5) p_M berechnen, wenn $A g'$ für die Linie bekannt ist.

Der Druck p_{MO} des Oxydes kann im allgemeinen nicht auf diese Weise bestimmt werden, weil für Molekülbanden $A g'$ und oft auch E unbekannt sind. Wir haben deshalb aus der gesamten in die Flamme eingeführten Metallmenge denjenigen Druck π_M berechnet, welcher der vollständigen Dissoziation des Metalles in Atomen entspricht. Wenn wir annehmen, daß die M-Atome nur frei oder als Oxydmoleküle MO vorkommen, was bei den in der Flamme herrschenden hohen Temperaturen und der geringen Metallkonzentration plausibel erscheint, erhalten wir

$$p_M + p_{MO} = \pi_M, \quad (7)$$

wodurch p_{MO} ermittelt werden kann.

Der Druck des atomaren Sauerstoffes, p_O , ist nur durch thermochemische Berechnungen erhältlich^{4, 11}.

Nach Bestimmung der Partialdrücke p_M , p_O und p_{MO} wird aus (1) der Wert von $K_{MO}(T)$ und dann D_{MO} aus (3) errechnet. Nach der abgeänderten Methode⁴ messen wir die Linienintensitäten bei zwei verschiedenen Temperaturen T' und T'' . Nach (5) erhalten wir sodann das Verhältnis p'_M/p''_M . Mittels (1) und (7) bekommen wir

$$\frac{p'_M}{p''_M} = \frac{1 + p_O''/K_{MO}(T'')}{1 + p_O'/K_{MO}(T')}, \quad (8)$$

wenn π_M in beiden Fällen gleich ist.

Durch Messung des Quotienten I'/I'' und mit Hilfe von (8) ist es möglich, ohne Kenntnis der $A g'$ -Werte die Dissoziationsenergie D_{MO} zu berechnen.

2. Experimentelles

Die von uns benutzte Flamme war eine Acetylen-Druckluftflamme nach Lundegårdh¹². Die Metallsalzlösung wurde in diese durch einen Zerstäuber als feine Tropfen hineingespritzt. Die Strömungsgeschwindigkeiten der Luft und des Acetylens wurden mit Rotametern^{12a} gemessen. Außerdem wurde die in einer gewissen Zeit zerstäubte Lösungsmenge bestimmt.

Die Temperatur der Flamme wurde durch Umkehrmessung an den gelben Natriumlinien ermittelt. Als Hintergrund-Lichtquelle diente eine Wolframbandlampe, die mit einem optischen Pyrometer geeicht wurde. Für die Emission des Wolframs wurden die Daten von Zwicker¹³ und Hamaker¹⁴ benutzt.

Als Monochromator diente ein kleines Hilger-Glasspektrometer mit konstanter Ablenkung von 90° . Ein Sekundär-Elektronen-Vervielfacher (RCA 1P21) wurde als Empfänger verwandt. Die Stromstärke wurde ohne weitere Verstärkung mit einem Multiflex-Galvanometer gemessen.

Um die Galvanometerausschläge auf das absolute Intensitätsmaß umrechnen zu können, stellten wir nach jeder Meßreihe die oben erwähnte Bandlampe auf den Platz der Flamme. Bei unveränderter optischer und elektrischer Einrichtung wurden dann die Galvanometerausschläge für verschiedene Stromstärken der Lampe abgelesen. Die Emission des Wolframs bei diesen Stromstärken und der betreffenden Wellenlänge wurde durch Pyrometrieren der Lampe und unter Benutzung der genannten Tabellen^{13, 14} bestimmt. Für diese Eichung muß jedoch die Breite des Ausgangsspaltes bekannt sein. Für diesen Zweck wurde die Spektrallinie mittels der Wellenlängenschraube über den Ausgangsspalt, unter gleichzeitiger Beobachtung der Galvanometerausschläge, verschoben, wodurch die Spaltweite, in Å ausgedrückt, erhalten wurde.

3. Messungen und Meßergebnisse

Die Untersuchung umfaßte drei Chromlinien und vier Eisenlinien. Die Galvanometerausschläge wurden für den Hintergrund korrigiert. Die Messungen wurden bei der maximalen Flammtemperatur und, wenn möglich, auch bei zwei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Diese Temperaturen wurden aus mehreren Reihen Umkehrmessungen bestimmt. Die p_O -Werte für die in den Tabellen angegebenen Temperaturen (2431, 2334 und 2240 K) sind aus der Zusammensetzung der Flammengase und mit Hilfe der Daten von Justi¹⁵ und Zeise¹⁶ auf $5 \cdot 10^{-4}$ bzw.

¹¹ L. Huldt, Dissertation Stockholm 1948.

¹² H. Lundegårdh, Die quantitative Spektralanalyse der Elemente I u. II, Verlag Gustav Fischer, Jena 1929/1934; Lantbruks högskolans annaler 3, 49 [1936].

^{12a} Geliefert von Rotameter Manufacturing Co. Ltd., Croydon, England.

¹³ C. Zwicker, Dissertation Amsterdam 1925.

¹⁴ H. C. Hamaker, Dissertation Utrecht 1934.

¹⁵ E. Justi, Spezifische Wärme, Enthalpie, Entropie und Dissoziation technischer Gase, Springer-Verlag Berlin 1938.

¹⁶ H. Zeise, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 23 [1942].

$11 \cdot 10^{-4}$ und $8 \cdot 10^{-4}$ Atm berechnet worden. Bei jeder Temperatur wurde für jede Linie Intensitätsmessungen für verschiedene, im allgemeinen vier Konzentrationen und außerdem für reines Wasser vorgenommen. In sämtlichen Fällen fanden wir eine lineare Beziehung zwischen Konzentration und Intensität, was zeigt, daß keine Selbstabsorption stattfindet und, daß der Metalldampf ungesättigt ist.

Tab. 1 enthält die Ergebnisse für die drei Chromlinien. Die f -Werte sind die von Estabrook⁹ angegebenen. Der p_{Cr} -Wert entspricht der Intensität der größten Konzentration (0,04 Mol Cr/l) der ver-

einen Mittelwert für die drei Linien verwenden. Die Intensitäten sanken so rasch mit der Temperatur, daß sie nur bei der höchsten Temperatur bestimmt werden konnten. Der in Tab. 1 angegebene Wert der Dissoziationsenergie ist unter der Voraussetzung berechnet, daß der Grundzustand von CrO ein $^5\Sigma$ -Zustand ist, was $g_0 = 5$ bedeutet. Der Wert von ω ist der von Ghosh¹⁷ mit 899 cm^{-1} errechnete. B ist auf $0,4 \text{ cm}^{-1}$ geschätzt. Die Werte dieser Konstanten haben wenig Einfluß auf den D -Wert.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse für die vier Eisenlinien zusammengeführt. Die f -Werte in der Tabelle

Übergang	$\lambda [\text{\AA}]$	$E [\text{cm}^{-1}]$	f	p_{Cr} [Atm]	D_{CrO} [eV]
a $^7S_3 - z ^7P_2^0$	4289,72	23305	0,049		
a $^7S_3 - z ^7P_3^0$	4274,80	23386	0,058	$1,5 \cdot 10^{-7}$	5,32
a $^7S_3 - z ^7P_4^0$	4254,35	23499	0,087		

Tab. 1. Chrom: Maximale Konzentration = 0,04 Mol Cr/Liter. $\pi_{Cr} = 2,33 \cdot 10^{-5}$ Atm, $T = 2431^0 \text{ K}$.

Übergang	$\lambda [\text{\AA}]$	$E [\text{cm}^{-1}]$	f	π_{Fe} [Atm]	$T [^0 \text{K}]$	p_{Fe} [Atm]	D_{FeO} [eV]
a $^5F_4 - z ^5D_3^0$	5328,04	26140	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$7,28 \cdot 10^{-6}$	2431 2334 2240	$4,3 \cdot 10^{-6}$ 2,7 3,1	4,41 4,25 4,10
a $^5F_5 - z ^5D_4^0$	5269,55	25900	$2,77 \cdot 10^{-3}$	$5,82 \cdot 10^{-6}$	2431 2334 2240	$2,3 \cdot 10^{-6}$ 1,4 1,0	4,57 4,38 4,33
a $^3F_4 - z ^5G_5^0$	4383,56	34782	0,120	$58,2 \cdot 10^{-6}$	2431 2334	$43 \cdot 10^{-6}$ 23	4,27 4,23
a $^5D_4 - z ^7F_5^0$	4375,93	22846	$9,05 \cdot 10^{-5}$	$58,2 \cdot 10^{-6}$	2431 2334	$35 \cdot 10^{-6}$ 11	4,40 4,43

Tab. 2. Eisen: $\pi_{Fe} = 5,82 \cdot 10^{-6}$ Atm entspricht 0,01 Mol Fe/Liter Lösung.
 D_{FeO} : Mittelwert und Mittelabweichung $4,34 \pm 0,04$.

wandten $K_2Cr_2O_7$ -Lösung. Aus den thermochemischen Berechnungen und der Zusammensetzung der Flamme ging hervor, daß ein Mol Cr (oder Fe) pro l Lösung $\pi_{Cr} (\pi_{Fe}) = 5,82 \cdot 10^{-4}$ Atm entspricht. Diese maximale Intensität ist mit den Intensitäten der niedrigeren Konzentrationen ausgeglichen. Da die Quotienten zwischen den drei Linienintensitäten nach Korrektion mit dem Boltzmannfaktor mit denen der f -Werte gut übereinstimmten, konnten wir

sind die von King und King^{18, 19} ermittelten. Später haben Kopfermann und Wessel²⁰ die absoluten f -Werte für Eisen neu bestimmt und erhielten dabei Werte etwa 3,3-mal größer als die Kingschen. Die Wirkung dieser Abweichung wird unten erörtert. Wie für Chrom, entsprechen die angegebenen p_{Fe} -Werte der Intensität der größten Konzentrationen der verwandten $FeCl_3$ -Lösung, wobei auch die Ergebnisse der mehr verdünnten Lösungen berück-

¹⁷ C. Ghosh, Z. Physik **78**, 521 [1932].

¹⁸ R. B. King u. A. S. King, Astrophysic. J. **87**, 24 [1938].

¹⁹ R. B. King, Astrophysic. J. **95**, 78, 82 [1942].

²⁰ H. Kopfermann u. G. Wessel, Z. Physik **130**, 100 [1951].

sichtigt worden sind. Die D_{FeO} -Werte sind mit $B = 0,42$ und $\omega = 880 \text{ cm}^{-1}$ und mit ${}^3\Pi$ als Grundzustand ($g_0 = 6$) berechnet.

4. Die Genauigkeit der Methode

In Gl. (1) gehen vier Faktoren ein, deren Fehlerbeiträge zum Fehler in D_{MO} geben. Zu beachten ist jedoch, daß jeder der Faktoren noch von der Temperatur abhängig ist.

Der Partialdruck p_M wird aus (5) errechnet. Der Meßfehler in I ist unbedeutend, wenn nicht der Hintergrund von Banden des Metalloxydes herröhrt. Bei den hier gemessenen Linien war der Hintergrund sehr schwach, besonders für Fe. Ein hierdurch verursachter Fehler könnte höchstens etwa 5% sein, welches in D_{MO} einem Fehler von 0,01 eV entsprechen würde. Ein Fehler in T von 25° gibt eine Unsicherheit von 0,03 eV in D_{MO} . Ein Fehler in l von 10% bewirkt $\Delta D_{\text{MO}} = 0,02 \text{ eV}$. Die Methode setzt noch voraus, daß A bekannt ist. Die Wirkung einer Änderung von A mit einem Faktor 3,3 wird unten für D_{FeO} berechnet.

Die Größe p_{MO} stellt den Unterschied zwischen π_M und p_M dar. Der Fehler in π_M ist zu vernachlässigen. Der relative Fehler in p_{MO} ist folglich $\Delta p_M / (\pi_M - p_M)$ und beruht in hohem Grad auf $(\pi_M - p_M)$, d. h. dem Dissoziationsgrad. Wie die Tab. 1 und 2 zeigen, ist für Chrom $p_{\text{CrO}} \approx \pi_{\text{Cr}}$ und Δp_{CrO} deshalb belanglos, für Eisen dagegen, wo p_{Fe} im Mittel etwa $\frac{1}{2}\pi_{\text{Fe}}$ beträgt, wird dadurch $\Delta D_{\text{FeO}} \approx 0,10 \text{ eV}$.

Den Druck p_0 berechnet man aus der Dissoziation von O_2 , dessen Partialdruck p_{O_2} sich bei der Lösung der thermochemischen Gleichungen als die Differenz zwischen zwei großen Zahlen ergibt. Die Unsicherheit in p_{O_2} ist daher groß. Nehmen wir sie mit einem Faktor 10 an, folgt daraus $\Delta D_{\text{MO}} = 0,25 \text{ eV}$.

Wie (2) und (3) zeigen, steht in dem Ausdruck für $\log kT$ der Quotient D_{MO}/T , weshalb der relative Fehler in T unverändert in D_{MO} hereingeht. Ein Fehler in T von 1% (25°) gibt daher $\Delta D_{\text{MO}} \approx 0,05 \text{ eV}$. Die übrigen Glieder in (3) haben geringeren Einfluß auf D_{MO} . Auf die Einwirkung von g_0 in (4) kommen wir später zurück. Die Rotationskonstante B ist durch die obigen Abschätzungen für diesen Zweck hinreichend genau bestimmt.

Summieren wir die oben genannten Fehler, so erhalten wir für D_{CrO} den maximalen Fehler $0,36 \sim 0,4 \text{ eV}$ und für D_{FeO} $0,46 \sim 0,5 \text{ eV}$.

Der von uns durch die abgeänderte relative Methode erhaltene Wert $D_{\text{CrO}} = 4,4 \text{ eV}$ ist mit dem vorliegenden Resultat nicht zu vereinbaren. Benutzt man aber, wie Brewer¹⁰ bemerkt hat, unsere damaligen Daten^{4, 5} und Estabrooks⁹ f -Werte für eine Berechnung wie die obige, erhält man einen Wert von D_{CrO} , welcher mit unserem hier berechneten gut übereinstimmt. Diese Tatsache weist darauf hin, daß die *Relativmethode* der hier angewandten *Absolutmethode* unterlegen ist. Bei der ersten Methode wird eine Art der Clausius - Clapeyronschen Gleichung benutzt, wobei das Temperaturintervall höchstens 350° beträgt. Bei der Absolutmethode erstreckt sich das Temperaturintervall von 2400° bis ∞ , was eine bedeutend höhere Genauigkeit mit sich bringt. Von noch größerer Bedeutung kann der schwer zu schätzende Fehler in p_{O_2} und p_0 sein. Nehmen wir, wie oben, die Unsicherheit in p_{O_2} mit einem Faktor 10 an, ergibt sich mit dem Relativverfahren eine Unsicherheit in D um rund 1,5 eV.

5. Einfluß verschiedener Werte von f und g_0

Aus (1), (2) und (5) geht hervor, daß f (wie die damit proportionale Übergangswahrscheinlichkeit A) in dem Ausdruck D_{MO} in das Glied $kT \ln f \approx 0,5 \log f \text{ eV}$ eingeht. In der gleichen Weise geht g_0 nach (3) und (4) als

$$-kT \ln g_0 \approx -0,5 \log g_0$$

ein. Ersetzen wir z. B. die oben benutzten Kingschen f -Werte für Fe mit denen von Kopfermann und Wessel, ändert sich D_{FeO} von 4,34 auf 4,67 eV.

Nehmen wir an, daß der Grundzustand von CrO aus den Grundzuständen der Atome Cr und O gebildet ist, so sind dafür die folgenden Molekülterme möglich: ${}^5\Sigma$, ${}^5\Pi$, ${}^7\Sigma$, ${}^7\Pi$, ${}^9\Sigma$ und ${}^9\Pi$.

Die entsprechenden Werte der Dissoziationsenergie für CrO werden:

Molekülterme	${}^5\Sigma$	${}^5\Pi$	${}^7\Sigma$	${}^7\Pi$	${}^9\Sigma$	${}^9\Pi$
g_0	5	10	7	14	9	18
$D_{\text{CrO}} \text{ [eV]}$	5,32	5,17	5,25	5,10	5,20	5,05

Für FeO haben wir oben ein ${}^3\Pi$ -Term als Grundzustand angenommen. Die verschiedenen Alternativen ergeben mit den Kingschen f -Werten die untenstehenden D -Werte. (Die Verwendung der Werte von Kopfermann und Wessel erhöht die untenstehenden Angaben mit 0,3 bis 0,4 eV.)

Molekülterme	$^3\Sigma$	$^3\Pi, ^3\Delta, ^3\Phi$	$^5\Sigma$	$^5\Pi, ^5\Delta, ^5\Phi$	$^7\Sigma$	$^7\Pi, ^7\Delta, ^7\Phi$	$^5\Pi + ^7\Pi$
g_0	3	6	5	10	7	14	$10 + 14 = 24$
D_{FeO} [eV]	4,48	4,34	4,38	4,24	4,31	4,17	4,06

In der letzten Kolonne haben wir angedeutet, daß die zwei (oder mehrere) niedrigsten Terme des Moleküls fast zusammenfallen. Dieses kann natürlich auch für das Chromoxyd eintreffen, aber eine solche, in sich selbst unwahrscheinliche Koinzidenz ändert, wie oben hervorgeht, das Resultat nur geringfügig.

Es gibt unseres Wissens noch keine direkten Bestimmungen von D_{CrO} und D_{FeO} . Aus einer linearen Birge - Sponer - Extrapolation erhielt Ghosh¹⁷ für CrO $D = 3,8$ eV. Zeichnet man aber die $\Delta G(v)$ -Werte gegen v in einem Diagramm ein, zeigt sich die Kurve konkav nach oben, weshalb die lineare Extrapolation nicht verwendbar ist. Benutzt man die Ergebnisse von Ghoshs Analyse, um einen Aus-

druck dritten Grades für $G(v)$ zu berechnen, findet man keinen endlichen Wert der Dissoziationsenergie. Die spektroskopischen Daten sind folglich zu unzulänglich, um D ergeben zu können. Rosen²¹, der die Kernschwingungsstruktur des FeO-Spektrums analysiert hat, gibt aus einer ähnlichen Extrapolation $D_{\text{FeO}} \approx 5$ eV an.

Als wahrscheinlichste Werte der vorliegenden Untersuchung können wir angeben

für CrO ($^5\Sigma$ als Grundzustand) $D = 5,3 \pm 0,4$ eV,

für FeO ($^3\Pi$ als Grundzustand) $D = 4,3 \pm 0,5$ eV.

²¹ Tables de Constantes et Données Numeriques, 4, Paris 1951.

NOTIZEN

Zum Nachweis des Antiferromagnetismus

Von Franz Bader

Institut für theor. und angew. Physik der Technischen Hochschule und Max-Planck-Institut für Metallforschung, Abt. Prof. U. Dehlinger, Stuttgart

(Z. Naturforschg. 8a, 498—499 [1953]; eingeg. am 16. Juli 1953)

Von verschiedenen Seiten wird eine antiferromagnetische Spinanordnung für die Übergangsmetalle vorgeschlagen^{1,2,3}. Neutroneninterferenzen⁴ zeigen aber, daß bei V und W keine, bei Cr und Mn höchstens sehr kleine und unsicher als antiferromagnetisch zu deutende Streulinien auftreten. Dagegen wurde an Oxyden von Mn und Cr dieser Antiferromagnetismus nach verschiedenen Verfahren gefunden.

Nach dem zur Deutung des Antiferromagnetismus verwendeten Heitler-London-Modell ist der Zustand ψ_a , bei dem am Atom a ein Minus-Spin und am Atom b ein Plusspin sitzt, keine stationäre Lösung, sondern nur die Linearkombinationen $\psi_a \pm \psi_b$ mit dem umgekehrten Zustand. Bei der Verallgemeinerung auf den

Kristall führt diese Überlagerung zu den Spinwellen⁵. Ein Spin hält sich also nicht ständig an einem Atom auf, sondern tauscht sich mit dem mit ihm gekoppelten entgegengesetzt orientierten Nachbarspin aus. Als Frequenz für diesen Austausch wird $(\epsilon_t - \epsilon_s)/2h$ angegeben⁶, wo $(\epsilon_t - \epsilon_s)$ die Energiedifferenz zwischen Tripletts- und Singulettzustand ist, was angenähert dem Austauschintegral I entspricht. Identifiziert man nun diese beiden Zustände mit dem lockernen und bindenden Band in der in^{2,3} entwickelten Vorstellung, so kann aus der Elektronenwärme sowie aus Röntgenemissionsspektren für $(\epsilon_t - \epsilon_s)/2$ etwa 2 eV angegeben werden.

Folgerungen: 1. Diese Energiedifferenz entspricht einer Austauschfrequenz von etwa $20 \cdot 10^{13}$ Hz. Während der 10^{-13} sec, in denen nach Shull das Neutron ein Atom durchfliegt, hat der Elektronenspin bereits 20-mal sein Vorzeichen gewechselt, so daß kein magnetisches Moment angezeigt wird.

2. Der Energie 2 eV entspricht eine Néel-Temperatur von etwa 20000°, d. h. erst bei dieser Temperatur könnte die antiferromagnetische Spinanordnung aufgebrochen werden.

¹ L. Néel, Proc. phys. Soc., Sect. A **65**, 869 [1952].
² K. Ganzhorn, Dissertation Stuttgart 1952; Z. Naturforschg. **7a**, 291 [1952].

³ F. Bader, Z. Naturforschg. **8a**, 334 [1953].

⁴ C. G. Shull u. M. K. Wilkinson, Rev. mod. Physics **25**, 100 [1953].

⁵ F. Bloch, Z. Physik **61**, 206 [1930].

⁶ R. Becker u. W. Döring, Ferromagnetismus. Springer-Verlag, Berlin 1939, S. 90 u. 93.