

für $q < q_1$ nicht mehr. Die Ergebnisse für $T < 20^\circ \text{K}$ interessieren hier nicht, weil im allgemeinen unterhalb 20°K die thermische Konzentration der freien Ladungsträger exponentiell mit der Temperatur abnimmt und Störbandleitung einsetzt*.

Nach (39) haben die Beiträge der beiden Wellenlängen-Bereiche: $q < q_1$ und $q_1 < q < q_{\max}$ zum Korrekturglied $\delta\kappa_g$ die gleiche Größenordnung (s. geschweifte Klammer), wenn wie im Fall des Ge und Si $(l_2/l_1)^2 \sim 10^{-5}$ ist. Die geschweifte Klammer hängt nicht wesentlich von der Temperatur oder der Elektronenkonzentration ab, so daß näherungsweise gilt:

$$\delta\kappa_g \simeq \frac{1}{6} \frac{n e}{T \mu_g} (u_0 l_2)^2. \quad (39 \text{ a})$$

Im Rahmen der vorliegenden Näherung für κ_g' gilt (39 a) auch noch für $\beta \lesssim 1$, weil nach (34)

$$c_4^*(\beta = 0) \simeq c_4^*(\beta \lesssim 1) \text{ ist.}$$

* Anm. b. d. Korr.: Nach den neuen Meßergebnissen über die Wärmeleitfähigkeit von gedopten Ge- und Si-Einkristallen zwischen 200 und 300°K von J. A. CARRUTHERS, T. H. GEBALLE, H. M. ROSENBERG u. J. M. ZIMAN, Proc. Roy. Soc., Lond. **238**, 502 [1957], wird im Temperaturbereich der Störbandleitung die Isolator-Gitterleitfähigkeit durch die Streuung der thermischen Gitter-

Nach unseren Meßergebnissen am Germanium¹⁷ (T -Gradient in 100-Richtung) ist mit (39 a):

$$\delta\kappa_g \simeq 4 \cdot 10^{-10} n T^{-5}.$$

Danach muß bei 20°K die Elektronenkonzentration n im n-Germanium von der Größenordnung 10^{15} ; 10^{16} cm^{-3} sein, damit $\delta\kappa_g$ etwa 1; 10% der Gitterleitfähigkeit $\kappa_g(20^\circ \text{K}) \simeq 10 \text{ Watt/cm}^\circ \text{K}$ ausmacht. Dieses Ergebnis können wir hier nicht mit der Erfahrung vergleichen, weil uns noch keine Meßergebnisse über die Wärmeleitfähigkeit von gedopten n-Ge-Kristallen bei tiefen Temperaturen bekannt sind. Meßergebnisse von ROSENBERG²⁰ und unsere eigenen (s. Abb. 5) an sehr reinen n-Ge-Einkristallen ($n_i \simeq 10^{14} \text{ cm}^{-3}$) zeigen bei tiefen Temperaturen keinen Einfluß der Phononen – Elektronen-Stoßprozesse auf die Wärmeleitfähigkeit.

Herrn Prof. KRAUTZ bin ich für die stete Förderung dieser Arbeit dankbar. Für zahlreiche Diskussionen danke ich Herrn Prof. KRAUTZ und Herrn Dr. SCHULTZ.

wellen an den in Störatomen gebundenen Ladungsträgern erheblich reduziert. Bei höheren Temperaturen: $20 \lesssim T \lesssim 100^\circ \text{K}$ ist die Wärmeleitfähigkeit κ_g' um so kleiner, je größer die Störstellenkonzentration und damit die Konzentration der freien Ladungsträger ist.

²⁰ R. M. ROSENBERG, Proc. Phys. Soc., Lond. A **67**, 837 [1954].

Untersuchungen über die Wechselwirkung Ion-Lösungsmittel, insbesondere auf Grund von Viskositätsmessungen

VON MANFRED KAMINSKY

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg (Lahn), Theoretische Abtlg.
(Z. Naturforschg. **12 a**, 424–433 [1957]; eingegangen am 18. März 1957)

Für den Temperaturbereich von 15°C bis $42,5^\circ \text{C}$ und für verschiedene Valenztypen läßt sich der B -Koeffizient der JONES-und-DOLE-Gleichung aus einzelnen, den Ionen zukommenden Anteilen (B_{ion} -Werte) zusammensetzen. Für die Abhängigkeit der B_{ion} -Werte von der Art des Ions und der Temperatur werden zwei Regeln aufgestellt. Es läßt sich zeigen, daß die Wechselwirkung Ion – Lösungsmittel in ihrer Temperaturabhängigkeit für die Zähigkeit in gesetzmäßiger Weise bestimmend ist.

Die B_{ion} -Werte, die scheinbaren Molwärmern C_{p0} und die scheinbaren Molvolumina Φ_0 zeigen ein fast gleiches Temperaturverhalten für die einzelnen Ionen. Aus dem Parallelismus des Temperaturganges der drei Größen läßt sich voraussagen, daß die noch nicht gemessenen Temperaturkoeffizienten der B_{ion} -Werte der Ionen Sr^{2+} , Rb^+ , Cs^+ und Br^- positiv sind. Weiterhin läßt sich aus dem Temperaturverlauf der B_{ion} -Werte voraussagen, daß ebenso wie die experimentell untersuchten Salze Li_2SO_4 , BeSO_4 und MgSO_4 (s. Anm. 7) auch die Salze BeCl_2 und BeJ_2 einen negativen Temperaturkoeffizienten des B -Wertes besitzen.

In sehr verdünnten wäßrigen Lösungen starker Elektrolyte wird eine Zähigkeitserhöhung gegenüber der Zähigkeit des Wassers auf Grund der interionischen Wechselwirkung beobachtet, die sich nach

FALKENHAGEN¹ auch gut theoretisch berechnen läßt. Dagegen ist für die Zähigkeitsänderungen wäßriger Lösungen, die bei mittleren und höheren Konzentrationen auftreten und auf der Wechselwirkung der

¹ H. FALKENHAGEN, Phys. Z. **32**, 365, 745 [1931].



gelösten Ionen mit dem Lösungsmittel beruhen (z.B. Hydratationseffekte, Strukturbrucheffekte, Polarisierungseffekte, evtl. Hydrolyse) vorläufig eine hinreichende theoretische Behandlung sehr schwierig, wie es die Untersuchungen von PITTS², FALKENHAGEN und KELBG³, GURNEY⁴, ASMUS⁵ und EUCKEN⁶ zeigen, weil bei diesen komplizierten Verhältnissen noch nicht genügend experimentelles Material, besonders in Abhängigkeit von der Temperatur vorlag. Um diese Lücke zu schließen, wurden Präzisionsmessungen der relativen Zähigkeit wäßriger, elektrolytischer Lösungen in Abhängigkeit von der Konzentration und Temperatur durchgeführt, die in den Mitteilungen I–III⁷ wiedergegeben sind.

Die relative Zähigkeit η_r wäßriger Lösungen starker Elektrolyte läßt sich in Abhängigkeit von der molaren Konzentration γ (Mol/Liter) nach JONES und DOLE⁸ darstellen durch

$$\eta_r = \frac{\eta}{\eta_0} = 1 + A \sqrt{\gamma} + B \gamma. \quad (1)$$

Diese Gl. (1) ist z. B. für binäre, starke Elektrolyte bis zu Konzentrationen von etwa 0,1 Mol/Liter gültig. Für höhere Konzentrationen wird noch ein quadratisches Glied $D \gamma^2$ hinzugefügt.

Der in Gl. (1) auftretende A -Koeffizient, der ein Maß für die Wechselwirkung der gelösten Ionen untereinander ist, kann nach FALKENHAGEN¹ theoretisch berechnet werden. Von mehreren Forschern⁹ wurde für Elektrolyte verschiedener Valenztypen gute Übereinstimmung der berechneten mit den experimentell bestimmten A -Werten gefunden (s. auch Anm. 7).

Während stets $A > 0$ ist, kann $B \leq 0$ sein, wie es z. B. unsere Messungen am KCl, KJ und NH_4Cl gezeigt haben. Der Fall $B < 0$ bedeutet, daß in diesen Fällen bei nicht zu kleinen Konzentrationen die Zähigkeit der Lösung kleiner als die des Lösungsmittels wird. Die durchgeführten systematischen Messungen⁷ der relativen Zähigkeit η_r ergeben, daß der Temperaturkoeffizient des A -Wertes in Übereinstimmung mit der Theorie stets positiv ist. Für den Temperaturkoeffizienten des B -Wertes wurde dagegen hier zum

erstenmal beobachtet⁷, daß er, entgegen der bisher allgemein vertretenen Ansicht (z. B. FALKENHAGEN¹⁰, HARNED und OWEN¹¹) auch negative Werte annehmen kann.

Sieht man vom Einfluß der teilweisen Dissoziation, der Ionenassoziation sowie von Einflüssen höherer Näherungen der FALKENHAGENSchen Theorie ab, so kann der B -Wert als ein Maß für die Wechselwirkung der gelösten Ionen mit dem Lösungsmittel aufgefaßt werden, für die man folgende Effekte heranziehen kann.

1. a) Die sogenannte Ionensolvatation, d. h. die Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen an das Ion, vergrößert das effektive Volumen des Ions. Dieser Effekt wirkt im Sinne einer Erhöhung von η_r ;

b) Eine fernordnende Wirkung der Ionenfelder auf die Wassermoleküle. Dieser Effekt wirkt ebenfalls im Sinne einer Erhöhung von η_r .

2. Die Zerstörung der Wasserstruktur durch die Ionenfelder (von FRANK und EVANS¹² als „Strukturbrucheffekt“ oder von EUCKEN⁶ als „Depolymerisationseffekt“ bezeichnet). Dieser Effekt wirkt im Sinne einer Verminderung von η_r .

3. Sterische Einflüsse (vgl. das in der vorliegenden Arbeit behandelte besondere Verhalten des NH_4 -Ions).

Ferner wäre noch zu berücksichtigen, daß der für eine bestimmte Koordinationszahl definierte „Ionenradius“ im Kristallgitter sich beim Einbringen in das Lösungsmittel dadurch ändert, daß jetzt für ein betrachtetes Ion in der Lösung die Zahl der nächsten Nachbarn und deren Natur eine andere ist als im Kristallgitter.

Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit, zu untersuchen, ob sich für das geschilderte, komplizierte Verhalten des B -Koeffizienten gewisse Gesetzmäßigkeiten in Abhängigkeit vom Elektrolyttyp und der Temperatur erkennen lassen und inwieweit sich dann diese Gesetzmäßigkeiten mit dem verschiedenen Wirken der obengenannten Effekte für die Ion-Lösungsmittel-Wechselwirkung deuten lassen.

² E. PITTS, Proc. Roy. Soc., Lond., Ser. A **217**, 43, 64 [1953].

³ H. FALKENHAGEN u. G. KELBG, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **56**, 834 [1952].

⁴ R. W. GURNEY, Ionic Processes in Solution, McGraw Hill Book Comp. New York 1953, S. 162.

⁵ E. ASMUS, Z. Naturforsch. **4a**, 589 [1949].

⁶ A. EUCKEN, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **51**, 6 [1948].

⁷ M. KAMINSKY, Z. phys. Chem. N.F. **5**, 154 [1955]; **8**, 173 [1956]; [1957], im Druck.

⁸ G. JONES u. M. DOLE, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2950 [1929].

⁹ Eine entsprechende Zusammenstellung siehe H. S. HARNED u. B. OWEN¹¹, S. 177, und H. FALKENHAGEN¹⁰, S. 198.

¹⁰ H. FALKENHAGEN, Elektrolyte, 2. Aufl., Leipzig 1953, S. 201.

¹¹ H. S. HARNED u. B. OWEN, Electrolytic Solutions, New York 1950, S. 175.

¹² H. S. FRANK u. M. W. EVANS, J. chem. Phys. **13**, 507 [1945].

Das additive Verhalten des *B*-Koeffizienten

I. Differenzbildung von *B*-Werten

Für eine Reihe von Salzen niederen Valenztyps 1–1, 1–2 haben COX und WOLFENDEN¹³ für 18 °C und 25 °C gezeigt, daß der *B*-Koeffizient eines Salzes sich etwa¹⁴ additiv aus einzelnen, den Ionen zukommenden *B*-Werten zusammensetzen läßt. Werden Differenzen zwischen den diesen Salzen zukommenden *B*-Werten in der Weise gebildet, daß man z. B. die Kationen konstant hält und nur die Anionen variiert, so läßt sich aus der Konstanz solcher Differenzen auf einen konstanten, dem Kation zukommenden Anteil an den *B*-Koeffizienten schließen.

In der Tab. 1 sind die in dieser Weise gebildeten Differenzen zwischen einigen von uns experimentell bestimmten *B*-Werten (s. Anm.⁷) für verschiedene Temperaturen eingetragen.

Aus der guten Übereinstimmung der entsprechenden Differenzen in Tab. 1 darf jetzt die Additivität der *B*-Werte für das breitere Temperaturintervall von 15 °C bis 42,5 °C, und auch für die höheren Valenztypen, als sicher bewiesen gelten.

II. Definition der *B*_{ion}-Werte

Zur Zerlegung des *B*-Koeffizienten in die Ionenanteile gibt es nicht wie bei den Äquivalentleitfähigkeiten eine der Überföhrungszahl analoge GröÙe, die die Aufschlüsselung ermöglichen würde; daher muß einer solchen Zerlegung notwendig eine gewisse Willkür anhaften.

COX und WOLFENDEN sowie EUCKEN haben unter verschiedenen Voraussetzungen Zerlegungen des *B*-Koeffizienten in die Ionenanteile vorgenommen, wobei die von ihnen erhaltenen *B*_{ion}-Werte voneinander abweichen. Eine Zusammenstellung solcher Werte für 25 °C kann man bei COX und WOLFENDEN¹³, ASMUS⁵ und GURNEY⁴ finden.

COX und WOLFENDEN führten die Zerlegung unter der Voraussetzung aus, daß beim LiJO₃ die Ionen-*B*-Werte vom Li und JO₃ den Ionenvolumina proportional und diese wiederum der 3. Potenz der Ionenbeweglichkeiten umgekehrt proportional seien. Da sich hiernach das Volumen des hydratisierten Li-Ions als 10% größer als das des JO₃-Ions ergibt, wurde der Wert von *B*_{LiJO₃} = 0,283 (bei 18 °C) in zwei Anteile *B*_{Li} = 0,147 und *B*_{JO₃} = 0,136 aufgeteilt.

Für die von uns durchgeführte Zerlegung in die Ionenanteile soll nicht die COX- und WOLFENDENsche Methode unter Verwendung des LiJO₃ benutzt werden, sondern, wie es schon für 25 °C GURNEY tat, das KCl gewählt werden, dessen *B*-Werte wegen der guten Übereinstimmung unserer Meßwerte mit denen anderer Autoren besonders auch in ihrer Temperaturabhängigkeit als sicher bestimmt anzusehen sind. — Beim LiJO₃ fehlen u. a. Messungen in Abhängigkeit von der Temperatur. — Die Wahl des KCl erschien auch deshalb sinnvoll, weil es in dem von uns untersuchten Temperaturbereich Ionenbeweglichkeiten für die Kationen und Anionen besitzt, die sich weniger als 3% voneinander unterscheiden, und sein Einfluß auf die Zähigkeiten wäßriger Lösungen besonders in den Temperaturbereichen von 25 °C bis 35 °C nur wenig von Null verschieden ist. Vergleicht man die erst im nächsten Kapitel näher beschriebenen Zusammenhänge der Ionen-*B*-Werte mit anderen GröÙen, z. B. den Hydratationsentropien (für die die Aufteilung auch nicht willkürfrei ist), so sieht man, daß deren Werte für das K⁺ und das Cl[–] fast zusammenfallen. Man kann also für die beiden Ionen auch einen annähernd gleichen Einfluß auf die Zähigkeiten wäßriger Lösungen vermuten.

Unter der Annahme, daß für jede Temperatur *B*_{K⁺} = *B*_{Cl[–]} ist, können dann die *B*_{ion}-Werte der anderen Ionen bestimmt werden.

<i>t</i> °C	<i>B</i> _{NaCl} – <i>B</i> _{KCl}	(<i>B</i> _{Na₂SO₄} – <i>B</i> _{K₂SO₄}) · ½	<i>B</i> _{MgCl₂} – 2 <i>B</i> _{NaCl}	<i>B</i> _{MgSO₄} – <i>B</i> _{Na₂SO₄}
15	0,106	0,107	0,237	0,237
25	0,093	0,093	0,212	0,213
35	0,080	0,079	0,192	0,195
42,5	0,074	0,074	0,175	0,175

Tab. 1.

¹³ W. M. COX u. J. H. WOLFENDEN, Proc. Roy. Soc., Lond., Ser. A 145, 475 [1934].

¹⁴ Da die von COX und WOLFENDEN der Differenzbildung zugrunde gelegten *B*-Werte in mehreren Fällen um ca. 15%

unsicher sind, bestand eine entsprechende Unsicherheit in der Differenzbildung, und es konnte die Additivität daher bisher als nicht exakt bewiesen gelten.

$t\text{ }^{\circ}\text{C}$	Li^+	Na^+	K^+	Rb^+	Cs^+	NH_4^+
15	0,1615	0,0860	-0,0200			-0,0074
25	0,1495	0,0863	-0,0070	(-0,030)	(-0,045)	-0,0137
35	0,1385	0,0851	+0,0049			-0,0027
42,5	0,1310	0,0861	+0,0121			+0,0018

$t\text{ }^{\circ}\text{C}$	Be^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Sr^{2+}	Ba^{2+}	Fe^{2+}	Ce^{3+}
15	0,4345	0,4091				[0,4372] ^{15.5°}	0,5841
25	0,3923	0,3852	(0,285)	(0,265)	(0,220)	0,4160	0,5765
35	0,3444	0,3625			(0,276)	0,3955	0,5573
42,5	0,3105	0,3472				[0,3950] ^{40°}	0,5427

$t\text{ }^{\circ}\text{C}$	Cl^-	Br^-	J^-	JO_3^-	BrO_3^-	ClO_3^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
15	-0,0200		-0,0880	(0,125) ^{12°}				0,188
25	-0,0070	-0,042	-0,0685	(0,140)	(0,0062)	(-0,0240)	(-0,0460)	0,200
35	+0,0049		-0,0536			(-0,0084)		0,227
42,5	+0,0121		[-0,0490] ^{40°}					0,239

Tab. 2. Ionen- B -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur.
 $B_{\text{ion}} (\text{Mol/Liter})^{-1}$.

In der Tab. 2 sind die so gewonnenen B_{ion} -Werte wiedergegeben, die sich auf die von uns experimentell bestimmten B -Werte (s. Anm. ⁷) stützen. In einigen Fällen, meist nur für 25 °C, sind noch eingeklammerte Werte (runde Klammer) eingetragen, die auf Messungen anderer Autoren beruhen.

Es ist nun zu untersuchen, ob die auf diese Weise ermittelten B_{ion} -Werte sich sehr von denen von COX und WOLFENDEN unterscheiden. Ein Vergleich z. B. der Werte für das Na- und das K-Ion bei 25 °C zeigt, daß trotz der verschiedenen Art der Zerlegung die B_{ion} -Werte gut übereinstimmen.

Na^+ : $B_{\text{C. u. W.}} = 0,085$; $B = 0,086$ eig. ber. Wert;

K^+ : $B_{\text{C. u. W.}} = -0,008$; $B = -0,007$ eig. ber. Wert.

Kleinere Abweichungen können auch auf Differenzen der zugrunde gelegten B -Werte beruhen.

III. Zwei Regeln über das Verhalten der B_{ion} -Werte

In den Abb. 1, 2 und 3 werden die B_{ion} -Werte in Temperaturabhängigkeit dargestellt. Zunächst sieht man, daß die B_{ion} -Werte des NH_4 -Ions in dem untersuchten Temperaturbereich nur wenig von Null verschieden sind. Dies bedeutet, daß durch das NH_4 -Ion die Zähigkeit des reinen Lösungsmittels kaum

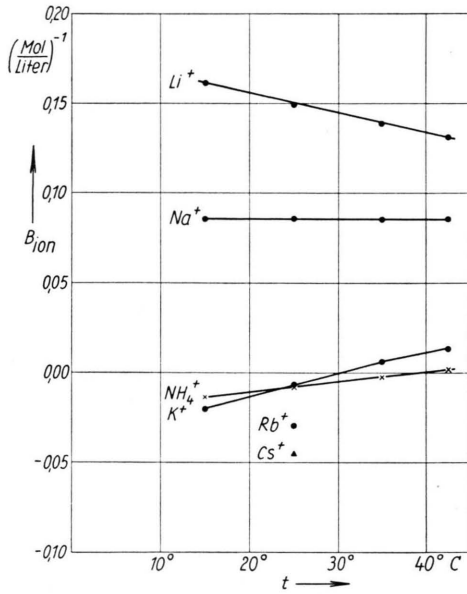
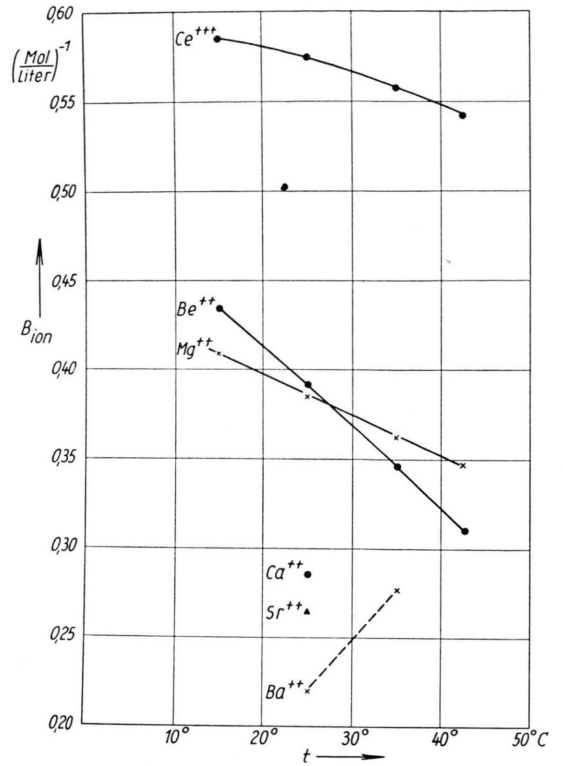
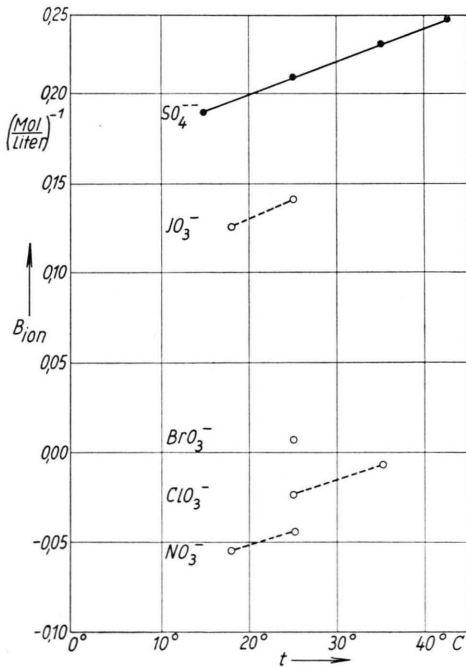
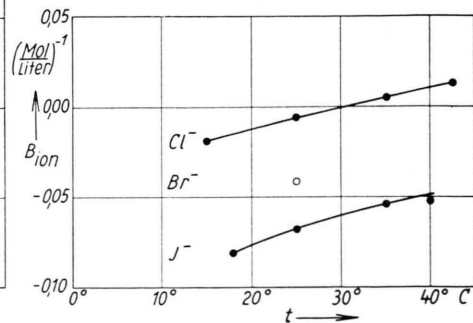
beeinflusst wird. Dieses Ergebnis steht in überraschend guter Übereinstimmung mit den Untersuchungen der Ultrarotabsorptionsspektren von Ammoniumsalz-Lösungen von GANZ¹⁵. Er fand, daß durch das NH_4 -Ion die Absorptionskurve des Wassers kaum beeinflusst wird, weshalb er annimmt, daß die Struktur des Ions (tetraedrische Anordnung der Wasserstoffatome um das N-Atom) die des Lösungsmittels nicht wesentlich beeinflusst. Auf Grund des nur schwach gekrümmten Verlaufs der B_{ion} -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur scheint es berechtigt, die B_{ion} -Werte um mindestens 10 °C zu höheren wie tieferen Temperaturen zu extrapolieren.

Für den Gang der Größe der B_{ion} -Werte läßt sich bei konstanter Temperatur folgende Regel 1 aufstellen:

Innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems (Alkali, Erdalkali, Halogene) nehmen die B_{ion} -Werte mit wachsendem Kristallgitter-Ionenradius ab.

Diese Regel ist für den gesamten, von uns untersuchten Temperaturbereich erfüllt. Eine Ausnahme dieser Regel stellt für den Temperaturbereich oberhalb von 26,5 °C das Be-Ion dar [dort tritt eine Anomalie im Gang der Größe der B -Werte auf

¹⁵ E. GANZ, Z. phys. Chem. **35 B**, 1 [1937].

Abb. 1. B_{ion} -Werte einwertiger Kationen in Abhängigkeit von der Temperatur.Abb. 2. B_{ion} -Werte zwei- und dreiwertiger Kationen in Abhängigkeit von der Temperatur.Abb. 3. B_{ion} -Werte ein- und zweiwertiger Anionen in Abhängigkeit von der Temperatur.

($B_{\text{Be}^{2+}} < B_{\text{Mg}^{2+}}$), die man übrigens auch — allerdings über den gesamten Temperaturbereich von 12 °C bis 42,5 °C — bei den scheinbaren Molvolumina beobachtet], was vielleicht auf Hydrolyse zurückgeführt werden kann.

Schließlich kann für den Gang der Temperaturkoeffizienten der einzelnen B_{ion} -Werte folgende Regel 2 aufgestellt werden:

Innerhalb einer Gruppe des Periodischen Systems geht mit größer werdendem Kristallgitter-Ionenradius der Temperaturkoeffizient der B_{ion} -Werte von negativen (bzw. schwach positiven) zu im positiven Sinne wachsenden Werten über.

Diese Regel ist für sämtliche vorliegenden B_{ion} -Werte erfüllt. Man erkennt, daß das Auftreten der negativen Temperaturkoeffizienten von B auf die nur bei Kationen auftretenden negativen Temperaturkoeffizienten von B_{ion} zurückzuführen ist. Die bisher untersuchten Anionen- B -Werte haben stets positive Temperaturkoeffizienten gezeigt.

Aus der jetzt bekannten Temperaturabhängigkeit der B_{ion} -Werte lassen sich für weitere Salze B -Werte mit negativen Temperaturkoeffizienten voraussagen, z. B. für BeCl_2 und BeJ_2 . Insbesondere lassen sich jetzt aus den angegebenen B_{ion} -Werten für beliebige Temperaturen zwischen 5 °C und 50 °C B -Werte von Salzen berechnen, die aus den untersuchten Ionen zusammengesetzt und bisher experimentell nicht untersucht sind. Damit können dann in Verbindung mit der FALKENHAGENSCHEN Theorie (A -Koeffizienten) die Zähigkeiten wäßriger Lösungen bis zu Konzentrationen von mindestens 0,1 Mol/Liter berechnet werden, während die FALKENHAGENSCHEN Theorie allein die Zähigkeitswerte nur bis etwa zu Konzentrationen von einigen Tausendstel Mol/Liter richtig beschreibt.

IV. Deutung für das Verhalten der B_{ion} -Koeffizienten in wäßriger Lösung

Die relative Größe und Temperaturabhängigkeit der B_{ion} -Werte kann unter folgenden Annahmen gedeutet werden, die in Übereinstimmung mit anderen Untersuchungen an wäßrigen Lösungen stehen.

1) Den Anionen wird neben einer evtl. schwach hydratisierenden Wirkung überwiegend ein strukturbrechender Einfluß auf das Lösungsmittel zugeschrieben, der mit zunehmendem Kristallgitterionenradius wächst. — Dieser Einfluß setzt die Zähigkeit der Lösung herab.

2a) Bei Kationen ist neben einem gewissen strukturbrechenden Einfluß ein Beitrag der Hydratation zu B_{ion} überwiegend; und zwar nimmt letzterer mit abnehmendem Kristallgitterionenradius und wachsender Ladung zu. — Der Hydratationseffekt wirkt im Sinne einer Erhöhung der Zähigkeit (Vergrößerung des effektiven Volumens der Teilchen).

2b) Für sehr hohe Ionen-Feldstärken macht sich noch eine fernordnende Wirkung des Ions (oft als Bildung einer zweiten Hydratschicht oder als Schwarmbildung bezeichnet) auf die Lösungsmittelmoleküle bemerkbar. Dies ist etwa bei den Ionen Li^+ , Be^{2+} und Mg^{2+} der Fall. — Dieser Effekt bewirkt ebenfalls eine Erhöhung der Zähigkeit.

Beim Be-Ion ist zusätzlich ein hydrolysierender Einfluß anzunehmen.

Auf Grund dieser Annahmen läßt sich folgende Deutung für die Temperaturabhängigkeit der B_{ion} -Werte geben.

Infolge des durch die wachsende Temperatur verursachten Aufbrechens der Eisstruktur des Wassers wird der durch gewisse Ionen (z. B. Cl^- , Br^- , J^-) an dieser Strukturbrechung bedingte Anteil mit wachsender Temperatur kleiner. Hiermit nimmt die durch den letzten Effekt bedingte Zähigkeitsänderung relativ zu der Änderung ab, die nur durch die Temperaturerhöhung hervorgerufen wird.

Weiterhin kann mit wachsender Temperatur auch ein Hydratationseffekt im Sinne einer Zähigkeits-erhöhung der Lösung wirksam werden, da mit steigender Temperatur der Anteil an nicht in eine eisartige Struktur eingebauten Wassermolekülen wächst und damit günstigere Verhältnisse für das Anlagern der Wassermoleküle an das Ion vorliegen können. Schließlich wird bei den stark hydratisierten Ionen mit einer wirksamen Fernordnung (z. B. beim Be-, Mg-, Li-Ion) dieser fernordnende Effekt mit wachsender Temperatur infolge stärker werdender Temperaturbewegung kleiner, womit dieser die Zähigkeit der Lösung ursprünglich erhöhende Anteil mit wachsender Temperatur kleiner wird.

Eine solche Deutung macht nun die Temperaturabhängigkeit der relativen Zähigkeit $\eta_r = \eta/\eta_0$ und damit die der B_{ion} -Koeffizienten verständlich. Denn bei den Ionen mit überwiegend strukturbrechendem Einfluß (z. B. Cl^- , Br^- , J^-) wird in dem Verhältnis η/η_0 die Zähigkeit des Lösungsmittels η_0 mit wachsender Temperatur wegen der Strukturbrechung des Wassers schneller kleiner als die Zähigkeit der Lösung η , weil in der Lösung durch das Einbringen

dieser Ionen schon von vornherein eine gewisse Strukturbruchung des Wassers stattgefunden hat. Bei den Ionen mit dem stärksten strukturbrechenden Einfluß findet man daher den stärksten positiven Temperaturkoeffizienten des B_{ion} -Wertes (z. B. J^- -Ion), da der Zähler mit wachsendem T nicht mehr viel kleiner werden kann, sondern nur noch der Nenner.

Wird der strukturbrechende Einfluß kleiner und nimmt die Hydratisierung der Ionen zu (bei den Alkalien z. B. in der Reihe Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+), so kommt man in Bereiche, wo der Zähler mit wachsender Temperatur in vergleichbarer Weise wie der Nenner abnimmt (z. B. Na^+), so daß der ursprünglich starke positive Temperaturkoeffizient kleiner wird und schließlich gegen Null geht.

Der Temperaturkoeffizient wird endlich negativ, wenn man die besonders stark hydratisierten Ionen (Be^{2+} , Mg^{2+} , Li^+ , Ce^{3+}) betrachtet, die auch noch eine fernordnende Wirkung auf die Lösungsmittelmoleküle ausüben. Durch diese Fernordnung wird der durch die Hydratation bedingte Zähigkeitsvermehrungseffekt noch zusätzlich erhöht. Mit wachsender Temperatur wird nun dieser ordnende Effekt durch Temperaturbewegung gestört [die sog. erste Hydratschicht ist demgegenüber in dem untersuchten Temperaturbereich von ca. 12°C bis $42,5^\circ\text{C}$ weitgehend temperaturunabhängig (s. DARMOIS und SUTRA^{16, 17})] und damit geht jener, die Zähigkeit erhöhende Anteil, gegen Null. Der Zähler, d. h. die Zähigkeit der Lösung, wird in diesem Fall mit wachsender Temperatur sowohl wegen der zunehmenden Strukturbruchung des Lösungsmittels als auch zusätzlich wegen der abnehmenden Fernordnung der Wassermoleküle um ein betrachtetes Ion schneller kleiner als der Nenner, der nur wegen der Strukturbruchung des reinen Lösungsmittels kleiner wird. Hieraus resultieren dann die negativen Temperaturkoeffizienten der B_{ion} -Werte, die nun den vernünftigen Gang zeigen, daß z. B. der negative Temperaturkoeffizient des Be-Ions größer ist als der des Mg-Ions, da das letztere Ion eine schwächere fernordnende Wirkung als das Be-Ion hat. EIGEN und WICKE¹⁸ ziehen interessanterweise zur Deutung für das Auftreten negativer Temperaturkoeffizienten bei

den scheinbaren Molwärmern und Molvolumina ebenfalls das Zusammenbrechen der Fernordnung heran.

Mit den eingangs gemachten Annahmen kann auch die relative Größe der B_{ion} -Werte gedeutet werden, besonders das Auftreten von negativen B_{ion} -Werten. Für einige Anionen (Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , JO_3^- , BrO_3^-) ist ein überwiegend strukturbrechender Einfluß wirksam (dies gilt auch für einige Kationen, z. B. Cs^+ , Rb^+ , K^+), wodurch die Zähigkeit der Lösung so stark herabgesetzt wird, daß sie kleiner als die des reinen Lösungsmittels wird. Dies bedeutet aber gerade das Auftreten negativer B_{ion} -Werte. Mit abnehmendem strukturbrechenden Einfluß und Zunahme der Hydratation gehen die B_{ion} -Werte von negativen (bzw. schwach positiven) zu wachsend positiven Werten über. Man beachte, daß gerade die Ionen besonders große negative B_{ion} -Werte haben, die einen starken positiven Temperaturkoeffizienten zeigen (z. B. J^- -Ion). Dieses Ergebnis zeigt die Konsistenz der oben gegebenen Deutung, wonach dieses Verhalten gerade den Ionen mit besonders starkem strukturbrechenden Einfluß zugeschrieben wird.

Hiermit sind also in der relativen Größe der B_{ion} -Werte einerseits und in der Temperaturabhängigkeit der B_{ion} -Werte andererseits zwei Kriterien vorhanden, die es zulassen, übereinstimmende Aussagen über die Wechselwirkung Ion – Lösungsmittel zu machen.

Im folgenden soll gezeigt werden, daß die oben gemachten Annahmen über den Einfluß von Ionen auf die Struktur von Lösungen im guten Einklang mit anderen Ergebnissen stehen, die sich aus Strukturuntersuchungen wäßriger Lösungen ergeben.

Es soll zunächst die erste Annahme, daß die Anionen Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^- , BrO_3^- , JO_3^- und die Kationen Cs^+ , Rb^+ und K^+ stärker strukturbrechend als hydratisierend wirken, an Hand eines umfangreichen Materials begründet werden.

Bei der Untersuchung der Ultrarotabsorptionsbandenspektren für Wasser und wäßrige Lösungen fanden SUHRMANN und BREYER¹⁹ bei der Einwirkung der Halogenionen auf die Struktur des Wassers eine Verschiebung der ultraroten Wasserbanden im Bereich von $0,98\ \mu$ bis $1,96\ \mu$ nach kürzeren Wellen hin. Diese Verschiebung, die bei dem J^- -Ion am stärksten ist und in der Reihe J^- , Br^- , Cl^- abnimmt, kann man verstehen, wenn man den Ionen einen strukturbrechenden Einfluß

¹⁶ G. SUTRA, J. chim. Phys. **43**, 189, 319 [1946].

¹⁷ E. DARMOIS, J. de Phys. 1941/42 (mémoire I); J. chim. Phys. 1946 (mémoire II); Solvation des ions, Mém. des Sc. Physiques Gauthier-Villars 1946.

¹⁸ M. EIGEN u. E. WICKE, Z. Elektrochem. **55**, 344 [1951].

¹⁹ R. SUHRMANN u. F. BREYER, Z. phys. Chem. B **20**, 17 [1932]; B **23**, 193 [1933].

zuschreibt. Denn die Schwingungen einer aus der Eisstruktur „gebrochenen“ Wassermolekel haben, da einzelne Wassermolekeln in ihren Schwingungen weniger beeinflusst werden als die assoziierten, eine höhere Frequenz als die noch im „Eisverband“ polymerisierten Wassermolekeln.

Die Ergebnisse der Untersuchungen der scheinbaren Molwärmen C_{p0} (bzw. der spezifischen Wärmen) von EIGEN und WICKE¹⁸ werden unter Zugrundelegung einer z. B. schon von EUCKEN^{6, 20} gegebenen Modellvorstellung so gedeutet, daß die Halogenionen und auch gewisse Kationen (z. B. Cs^+ , Rb^+) einen negativen Term zu C_{p0} liefern, der um so größer ist, je größer der Strukturbruchungseffekt ist, und der in den Reihen J^- , Br^- , Cl^- und Cs^+ , Rb^+ abnimmt. Das Auftreten des negativen Terms zu C_{p0} ist verständlich, da schon durch die Ionen die Eisstruktur des Wassers bis zu einem gewissen Grade zerstört wird und daher nur noch entsprechend weniger Wärme aufgenommen werden muß.

Die von FRANK und EVANS¹² sowie von FRANK und ROBINSON²¹ betrachteten Ionenhydratationsentropieänderungen²² können als ein Maß für die Ordnung der Wassermoleküle in der Nachbarschaft des Ions aufgefaßt werden. Die kleinen S-Werte bei den Halogen-Ionen und auch gewissen Kationen (Cs^+ , Rb^+ , K^+) legen einen überwiegenden Strukturbruchungseinfluß nahe, der in der Reihe J^- , Br^- , Cl^- und Cs^+ , Rb^+ , K^+ abnimmt. Besonders klar analysiert diese Verhältnisse eine von FRANK und EVANS¹² eingeführte Größe, die Strukturbruchungsentropie ΔS_{str} . Diese Größe korrespondiert mit einem beträchtlichen Anwachsen der Unordnung und ist am stärksten für die Ionen mit dem größten Kristallgitter-Ionenradius. Auch dieses Ergebnis zeigt, daß der Strukturbruchungseffekt in den Reihen J^- , Br^- , Cl^- und Cs^+ , Rb^+ , K^+ abnimmt.

Nach GURNEY⁴ kann man den Ionen, die eine hohe Ionenbeweglichkeit (z. B. hat Cs -Ion größere Beweglichkeit als das Li -Ion!), dafür aber einen kleineren Temperaturkoeffizienten der Beweglichkeit haben, eine strukturbrechende Wirkung zuschreiben. Denn dadurch, daß diese Ionen die Wasserstruktur brechen, haben sie in ihrer Brownschen Bewegung von vornherein einen größeren Freiheitsgrad der Bewegung. Andererseits kann dann eine Temperaturerhöhung zur Strukturbruchung relativ nicht mehr viel beitragen. Auch hier ergibt sich eine Abnahme des strukturbrechenden Effektes in den Reihen J^- , Br^- , Cl^- und Cs^+ , Rb^+ , K^+ .

Es seien jetzt nur noch einige weitere Beobachtungen angeführt, die ebenfalls zur Bestätigung unserer Annahme (1) beitragen. HASTED, HAGGIS und BUCHANAN²³ schließen aus der Wirkung von Ionen auf die Abnahme der Relaxationszeit der Dielektrizitätskonstante mit wachsender Konzentration auf einen Strukturbruchungseffekt, der um so größer ist, je größer die Kristallgitterionenradien sind. WANG²⁴ deutet die Änderung des Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers in Elektro-

lytlösungen mit der Konzentration und Temperatur damit, daß z. B. der Strukturbruchungseffekt in der Reihe NaCl , KCl , KJ wächst.

Nach dieser guten Bestätigung der Richtigkeit der Annahme (1) soll nun die entsprechende Begründung für die Annahme (2) folgen.

Bei der Untersuchung der Ultrarotabsorptionsspektren finden SUHRMANN und BREYER¹⁹, daß die Anlagerung von Wassermolekeln an die Ionen (also Hydratationseffekt) eine Verlagerung der Wasserbanden nach längeren Wellen bedeutet; hierbei zeigt die bei $1,96 \mu$ gelegene 4. Wasserbande (Kombinationsschwingung $\delta \downarrow \delta$) diesen Effekt besonders deutlich. Die Verschiebung der Maxima der Absorptionsbanden nach langen Wellen (O-Atom der Wassermolekel lagert sich an das Kation an, und die Schwingung des O-Atoms gegen die Wasserstoffatome wird daher verlangsamt) und damit die Zunahme der Hydratationswirkung erfolgt durchaus in der in der Annahme (2) geforderten Reihe Cs^+ , Rb^+ , K^+ , Na^+ , Li^+ .

HASTED, HAGGIS und BUCHANAN²³ finden bei der Untersuchung der Konzentrationsabhängigkeit der DK von wäßrigen Lösungen eine Abnahme der DK, die der Konzentration proportional ist, nämlich $D = D_0 - \delta \gamma$. Sie erklären die Abnahme der DK mit der Behinderung der Orientierung der Wassermolekeln um das Ion infolge Hydratation. Der Größe der Werte δ entnimmt man, daß der Hydratationseffekt in der Reihe Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ und Mg^{2+} , Ba^{2+} abnimmt und daß er bei den Kationen merklich größer als bei den Anionen ist.

FRANK und EVANS¹² schließen aus der Größe der Hydratationsentropien, die ja als ein Maß für die Ordnung der Wassermoleküle in der Nachbarschaft des Ions betrachtet werden kann, auf den besonderen hydratisierenden Einfluß der Kationen, der in der Reihe Al^{3+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} und Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ abnimmt.

EUCKEN^{6, 20} und EIGEN und WICKE¹⁸ zeigen, daß durch die hydratisierende Wirkung der Ionen ein positiver Anteil zu den scheinbaren Molwärmen hinzukommt, der mit zunehmendem Kristallgitterionenradius und abnehmender Ionenladung in der Reihe Mg^{2+} , Ca^{2+} , Ba^{2+} und Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ kleiner wird.

Es sei noch auf die ausgedehnten Untersuchungen von DARMOIS^{16, 17} und seiner Schule verwiesen, der aus Leitfähigkeitsmessungen, dem Verhalten der scheinbaren Molvolumina und anderen Größen zu Ergebnissen kommt, die in vollem Einklang mit unserer Annahme (2) stehen. Die gleiche Übereinstimmung besteht mit der von WANG²⁴ gegebenen Deutung für die Temperaturabhängigkeit des für die einzelnen Ionen charakteristischen Grenzdifusionskoeffizienten D_0 .

Die dritte Annahme, daß die Ionen mit besonders hoher Feldstärke (z. B. Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+}) nicht nur

²⁰ A. EUCKEN, Göttinger Nachrichten, Math. Phys. Klasse 1946, S. 38; 1947, S. 20.

²¹ H. S. FRANK u. A. ROBINSON, J. chem. Phys. **8**, 933 [1940].

²² Definition s. A. EUCKEN, Lehrbuch d. Chem. Physik II, 2, 1944, S. 1002, Gln. (208), (210).

²³ G. H. HASTED, J. B. HAGGIS u. T. J. BUCHANAN, J. chem. Phys. **20**, 1452 [1952].

²⁴ JUI H. WANG, J. Phys. Chem. **58**, 686 [1954].

eine Anlagerung von Wassermolekeln an das Ion verursachen, sondern über diese angelagerten Wassermoleküle hinaus noch eine fernordnende Wirkung auf weiter entfernte Wassermoleküle ausüben, steht ebenfalls im Einklang mit anderen experimentellen Ergebnissen.

So finden SUHRMANN und BREYER¹⁹ bei ihren Untersuchungen des Ultrarotabsorptionsspektrums, daß Ionen mit ausgesprochener Fernwirkung, wie z. B. das Mg-Ion, die Extinktion der Bandenmaxima erniedrigen und dafür in den Gebieten schwacher Absorption des unbeeinflussten Wassers auf der langwelligen Seite der 1,45 μ - und 1,96 μ -Bande eine zusätzliche Absorption hervorrufen.

EIGEN und WICKE¹⁸ schließen ebenfalls aus den Ergebnissen ihrer Untersuchungen der Temperaturabhängigkeit der scheinbaren Molwärme auf eine Fernwirkung des Mg- und des Li-Ions.

Die Untersuchungen von ULICH²⁵ und ASMUS⁵ legen ebenfalls den Schluß nahe, dem Li-Ion eine fernordnende Wirkung zuzuschreiben.

Abschließend läßt sich also sagen, daß durch das angeführte experimentelle Material die von uns gemachten Annahmen (1), (2), (3) hinreichend begründet sind.

Zusammenhang der B_{ion} -Werte mit anderen für wäßrige Lösungen charakteristischen Größen

Da es in den vorangegangenen Abschnitten gelungen ist, eine wenigstens qualitative Deutung für das Verhalten der verschiedenen B_{ion} -Werte in ihrem Gang mit der Ionenart und ihrer Temperaturabhängigkeit zu geben, sollen die bisher üblichen Versuche, das Verhalten der B_{ion} -Werte mit anderen Eigenschaften der Ionen in Lösung zu vergleichen, wie z. B. den Ionenhydratationsentropien (ASMUS⁵), den ULICHschen F -Werten (ULICH²⁵) und der lyotropen Zahl (ASMUS⁵), nur erwähnt werden. Infolge der neugewonnenen Kenntnisse über den Absolutwert und den Temperaturverlauf des B_{ion} -Koeffizienten soll ein Zusammenhang zwischen dieser Größe und dem Temperaturverlauf der scheinbaren Molwärmen (C_{p0}) und der scheinbaren Molvolumina (Φ_0) aufgezeigt werden.

Wenn man (s. Abb. 4) das Verhalten der drei Größen B_{ion} , C_{p0} und Φ_0 vergleicht, so zeigt sich, daß diese einen sehr ähnlichen Temperaturverlauf haben. Nur bei den $\Phi_0(T)$ -Werten für das Na-Ion tritt eine kleine Diskrepanz auf.

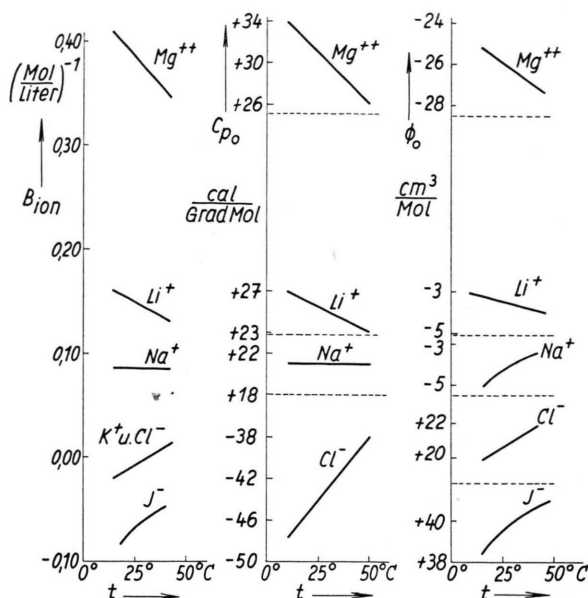


Abb. 4. Zusammenhang der B_{ion} -Werte mit den scheinbaren Molwärmen C_{p0} und den scheinbaren Molvolumina Φ_0 in ihrer Temperaturabhängigkeit.

Auf Grund dieses gleichen Gangs der Temperaturkoeffizienten der drei Größen scheint es berechtigt, vorauszusagen, daß in dem Temperaturintervall von 12° bis 42,5 °C auch die experimentell bisher nicht bestimmten Temperaturkoeffizienten der B_{ion} -Werte für die Kationen Sr^{2+} sowie Rb^+ und Cs^+ (s. Anm. ²⁶) positiv sein werden, da sich der EUCKENSchen Darstellung der Φ_0 -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur positive Temperaturkoeffizienten für diese Ionen entnehmen lassen (in Abb. 4 der besseren Übersicht wegen nicht mit eingezeichnet).

Es sei noch bemerkt, daß die hier beobachtete Anomalie in dem Gang der Absolutwerte des B_{ion} -Wertes für das Be-Ion auch bei den scheinbaren Molvolumina auftritt.

Es wäre nun zu untersuchen, ob das gleichartige Temperaturverhalten der drei Größen sich aus der in dieser Arbeit gegebenen Deutung (s. S. 429) verstehen läßt.

Für das Auftreten von negativen Temperaturkoeffizienten der B_{ion} -Werte (z. B. Li^+ , Be^{2+} , Mg^{2+}) machten wir die mit wachsender Temperatur zunehmende Auflockerung der Fernordnung verantwortlich; eben dieser Effekt wird aber auch von EIGEN und WICKE¹⁸ zur Deutung der negativen Tempera-

²⁵ H. ULICH, Z. angew. Chem. 49, 279 [1936].

²⁶ Auch für das Anion Br^- kann dieses Verhalten vorausgesagt werden.

turkoeffizienten für die scheinbaren Molwärmen und die scheinbaren Molvolumina herangezogen, denn er liefert einen mit steigender Temperatur kleiner werdenden positiven Anteil an den Größen C_{p_0} und Φ_0 . Andererseits konnte das Auftreten der positiven Temperaturkoeffizienten der B_{ion} -Werte mit dem überwiegenden Einfluß eines strukturbrechenden Effektes gedeutet werden. EIGEN und WICKE aber schreiben es ebenfalls diesem Effekt zu, daß er einen negativen Anteil der scheinbaren Molwärmen und der scheinbaren Molvolumina verursacht (Verminderung der Zahl der in der „Eisstruktur“ gebundenen Wassermoleküle), der mit wachsender Temperatur (entsprechendes Verschwinden der weiträumigen Molekülverbände in der Eistruktur bei höherer Temperatur) verschwindet.

Man sieht, daß die hier gegebene Deutung des Temperaturverlaufs der B_{ion} -Werte mit der von EIGEN und WICKE für das Temperaturverhalten der Größen C_{p_0} und Φ_0 in Einklang steht. Der ähnliche Temperaturverlauf der drei Größen erscheint daher durchaus sinnvoll.

Herrn Prof. E. HÜCKEL, in dessen Abteilung diese Arbeit durchgeführt wurde, möchte ich für sein förderndes Interesse und viele wertvolle Ratschläge besonders herzlich danken. Herrn Prof. W. WALCHER danke ich für die freundliche Überlassung von Institutsmitteln. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft ermöglichte durch die Gewährung einer Beihilfe die experimentelle Durchführung dieser Arbeit, wofür ihr hiermit bestens gedankt sei.

Die ferromagnetische Resonanz an drahtförmigen Proben

Von V. ZEHLE *

Aus dem Institut für theoretische Physik der Justus-Liebig-Hochschule Gießen

(Z. Naturforschg. **12 a**, 433—437 [1957]; eingegangen am 22. Dezember 1956)

Ausgehend von der Beschreibung der Spinbewegung mittels des Drehimpulssatzes wird unter der Annahme eines empirischen Dämpfungsgliedes die komplexe Permeabilität einer metallischen Probe ausgerechnet. Dabei sollen ein großes magnetisches Gleichfeld und ein kleines hochfrequentes Wechselfeld senkrecht aufeinander in der Metalloberfläche liegen.

Andererseits wird der Zusammenhang hergestellt zwischen der Permeabilität eines Teiles der Wandfläche eines Hohlraumresonators (HR) und der Änderung seines Q -Wertes und seiner Resonanzfrequenz. Damit ist man in der Lage, die Gültigkeit des Drehimpulssatzes für die Spinbewegung und vor allem die Brauchbarkeit des Dämpfungsgliedes nachzuprüfen.

Zur Verwendung von drahtförmigen Proben als Wandmaterial wird die Konstruktion eines HR vom Typ TEM 004 angegeben.

1. Zusammenhang der Spinpräzession mit der Permeabilität

Die ferromagnetische Resonanz wurde vor 10 Jahren von GRIFFITHS¹ entdeckt und seitdem an vielen Stoffen untersucht. Theoretisch wird das Phänomen gedeutet als Aufschaukelung der Präzessionsbewegung der für das ferromagnetische Verhalten verantwortlichen Elektronenspins. Da die Mittelwerte quantenmechanischer Größen bei der Mittelung über eine große Anzahl den Gesetzen der klassischen Mechanik gehorchen, läßt sich diese Bewegung durch den Drehimpulssatz beschreiben. Allgemein kann man daher für die zeitliche Änderung des Drehimpulses pro Volumeneinheit \mathfrak{S} ansetzen:

$$\frac{d\mathfrak{S}}{dt} = [\mathfrak{M} \mathfrak{S}]. \quad (1)$$

Die Änderung von \mathfrak{S} ist gleich dem wirksamen Drehmoment, welches hier gegeben ist durch das Vektorprodukt der Magnetisierung pro Volumeneinheit \mathfrak{M} mit dem wirksamen Magnetfeld \mathfrak{S} . \mathfrak{M} seinerseits ist aber mit \mathfrak{S} verknüpft durch die Beziehung

$$\mathfrak{M} = \gamma \mathfrak{S} \quad (2) \quad \text{mit} \quad \gamma = g \cdot \frac{\mu_0 e}{2m}. \quad (2a)$$

Dabei ist γ ² das sogenannte gyromagnetische Verhältnis und g der LANDE-Faktor. Die Erläuterung der weiteren Konstanten kann wohl übergangen werden. Die Gl. (1) gilt aber nur im Idealfall einer ungedämpften Bewegung. Um eine Dämpfung zu berücksichtigen, wollen wir den empirischen Dämpfungsterm nach LANDAU und LIFSCHITZ³ einführen;

* Jetzt AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt (Main)-Hausen.

¹ J. H. E. GRIFFITHS, Nature, Lond. **158**, 670 [1946].

² C. KITTEL, Phys. Rev. **71**, 270 [1947].

³ L. LANDAU u. E. LIFSCHITZ, Phys. Z. Sowjetunion **8**, 153 [1935].