

## Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XVIII.\*) Die Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen.

Von Prof. Dr. WILHELM KLEMM,

Institut für anorganische Chemie der Technischen Hochschule Hannover.

(Vorgetragen im chemischen Colloquium der Universität München und im Hannoverschen Bezirksverein Deutscher Chemiker.)

(Eingeg. 24. Januar 1931.)

Wenn ein Praktikant seine ersten Gewichtsanalysen ausführt und bei einer Eisenbestimmung zu wenig findet, so pflegt ihm der Assistent mit Hilfe eines kleinen Stabmagneten zu zeigen, daß der gegläute Niederschlag „magnetisch“ ist, d. h., daß nicht reines  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ausgewogen wurde, sondern daß daneben  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , Magnetit, vorhanden ist. Dieses allbekannte Beispiel zeigt, was die Magnetochemie will: Die Benutzung magnetischer Eigenschaften zur Lösung chemischer Fragen, hier der Zusammensetzung eines analytischen Niederschlags.

Der in diesem Falle benutzte Effekt ist so grob, daß er schon mit ganz einfachen Mitteln gefunden werden kann. Meist handelt es sich aber um viel geringere Magnetismuswerte, die man erst mit Hilfe feinerer Untersuchungsmethoden erkennen und messen kann. Im folgenden soll gezeigt werden, wie man derartige Messungen im Laboratorium ausführen und zu welchen Schlüssen man die Ergebnisse verwenden kann.

### I. Theoretische Grundlagen.

Faraday hat gefunden, daß man alle Stoffe nach ihrem Verhalten im inhomogenen Magnetfeld in zwei Klassen teilen kann: 1. diamagnetische Stoffe werden aus dem Feld herausgestoßen; 2. bei Stoffen, die in das Feld hineingezogen werden, hat man zwei Unterklassen zu unterscheiden: a) paramagnetische Stoffe erfahren verhältnismäßig geringe, b) ferromagnetische (Fe-Metall, Magnetit) sehr große Anziehung.

Die zahlenmäßige Angabe der magnetischen Eigenschaften kann auf sehr verschiedene Weise erfolgen; für unsere Zwecke interessieren uns besonders Permeabilität und Suszeptibilität.

Bringt man einen para- oder ferromagnetischen Körper in ein Magnetfeld, so werden die magnetischen Kraftlinien in ihm verdichtet, die Feldstärke  $B$  im Innern des Körpers ist also größer als die Feldstärke  $H$ , die unter sonst gleichen Bedingungen im Vakuum vorhanden wäre; diamagnetische Körper drängen die Kraftlinien auseinander,  $B$  ist bei ihnen kleiner als  $H$ . Den Zusammenhang zwischen  $B$  und  $H$  gibt die Gleichung  $B = H + 4\pi J$  ( $J$  = spezifische Magnetisierung pro Volumeneinheit). Man kann nun einmal den Quotienten  $B/H = \mu$  bilden;  $\mu$  bezeichnet man als Permeabilität.  $\mu$  ist bei para- und ferromagnetischen Stoffen  $> 1$ , bei diamagnetischen  $< 1$ . Oder man kann auch  $J$  mit  $H$  dividieren;  $J/H = \kappa$  ist dann die Suszeptibilität pro Volumeneinheit;  $\kappa = \chi/d$  ( $d$  = Dichte) ist die Suszeptibilität pro Gramm.  $\chi$  (bzw.  $\kappa$ ) ist bei para- und ferromagnetischen Stoffen  $> 0$ , bei diamagnetischen Stoffen  $< 0$ . Mit der Permeabilität ist die Suszeptibilität durch die Gleichung  $\mu = 1 + 4\pi\kappa$  verbunden.

Die nachstehende Zusammenstellung ist vielleicht zur Orientierung nützlich:

Diamagnetische Stoffe . . . . .	$\chi < 0$ ( $\kappa < 0$ )	$\left  \begin{array}{l} 0 < \mu < 1 \\ \mu = 1 \\ \mu > 1 \end{array} \right.$
Unmagnetische Stoffe . . . . .	$\chi = 0$ ( $\kappa = 0$ )	
Para- u. ferromagnetische Stoffe	$\chi > 0$ ( $\kappa > 0$ )	

Für alle chemischen Zwecke pflegt man mit der Molekular-Suszeptibilität  $\chi_{\text{Mol}}$  zu rechnen:

$$\chi_{\text{Mol}} = \kappa \cdot \text{Mol.-Vol.} = \chi \cdot \text{Mol.-Gew.}$$

Enthält bei paramagnetischen Stoffen das Molekül mehr als ein paramagnetisches Atom, so pflegt man das Molekulargewicht durch die Zahl der in ihm enthaltenen paramagnetischen Atome zu dividieren; man benutzt also  $\frac{1}{2}\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\frac{1}{2}\text{Sm}_2(\text{SO}_4)_3$  usw.

Da die Theorie des Ferromagnetismus noch in den allerersten Anfängen steckt und ferromagnetische Erscheinungen, so wichtig sie für technische Fragen sind, für allgemein-chemische Probleme bisher eine geringere Rolle gespielt haben, wollen wir uns im folgenden nur mit Dia- und Paramagnetismus beschäftigen. Zunächst sei zum näheren Verständnis der magnetischen Erscheinungen ein Vergleich mit den dielektrischen durchgeführt, die ja einem viel weiteren Leserkreise bekannt sein dürften.

Wird ein Molekül ohne permanentes elektrisches Moment in ein elektrisches Feld gebracht, so tritt eine Verschiebung der Elektronenwolke gegen den Kern ein; es wird ein dem äußeren Felde entgegengesetzt gerichtetes elektrisches Moment erzeugt, das um so größer ist, je stärker polarisierbar, je „weicher“ das Atom ist; verschwindet das äußere Feld, so geht auch die Verschiebung der Ladungen im Atom wieder vollkommen zurück. Dieser Effekt ist temperaturunabhängig, die Molekularpolarisation  $P$  ist in diesem Falle konstant.  $P = A$ .

Hat nun aber das Molekül ein permanentes elektrisches Moment  $p$ , so wird außer diesem induzierten Moment noch ein zweiter Effekt auftreten; die permanenten Dipole werden versuchen, sich in Richtung des Feldes einzustellen. Dabei muß sich aber das ganze Molekül drehen, und dieser Einstellung in eine bevorzugte Richtung wirkt die Temperaturbewegung entgegen, die ja überall eine gleichmäßige Unordnung schaffen will. Die nähere Durchrechnung zeigt, daß in diesem Falle  $P = A + B/T$  ist; die Konstante  $B$  ist dabei  $\frac{p^2}{3R}$ , d. h.  $B$  ist dem Quadrat des permanenten elektrischen Moments  $p$  proportional.

Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Magnetismus. Bringt man ein diamagnetisches Molekül, d. h. ein Molekül ohne permanentes magnetisches Moment, in ein magnetisches Feld, so wird im Molekül ein magnetisches Moment erzeugt, das aber hier dem ursprünglichen Felde gleichgerichtet<sup>1)</sup> ist. Auch hier ist der Beitrag des induzierten Moments zur Molekularsuszeptibilität temperaturunabhängig:  $\chi_{\text{Mol}} = A'$ .  $A'$  ist dabei eine negative Größe und entspricht dem Diamagnetismus.

Ist das Molekül dagegen paramagnetisch, d. h. besitzt es ein permanentes magnetisches Moment  $m$ , so werden sich auch hier die Moleküle in die Feldrichtung einzustellen versuchen; die Temperaturbewegung wirkt dem wieder entgegen und man erhält insgesamt  $\chi_{\text{Mol}} = A' + C/T$ , d. h. wir messen immer die Summe von Diamagnetismus ( $A'$ ) und Paramagnetismus ( $C/T$ ); dabei ist  $C = \frac{m^2}{3R}$ .  $m$  ist die Größe, die wir bei paramagnetischen Substanzen bestimmen wollen.

<sup>1)</sup> So erklärt sich die Abstoßung diamagnetischer Stoffe im inhomogenen Feld!

<sup>2)</sup> Über die Zahl 3 im Nenner vgl. S. 252.

\*) Beitrag XVII dieser Reihe, Ztschr. angew. Chem. 44, 145 [1931].

Neben diesen Ähnlichkeiten gibt es aber auch Unterschiede:

1. Die Größe  $A$  hat im elektrischen Falle das gleiche Vorzeichen wie  $B$ , beim Magnetismus hat jedoch  $A'$  das entgegengesetzte Vorzeichen wie  $C$ .

2. Während  $A$  im allgemeinen neben  $B$  nicht zu vernachlässigen ist, ist  $A'$  meist so klein gegenüber  $C$ , daß man ohne wesentlichen Fehler schreiben darf  $\chi_{\text{Mol.}} = C/T$  oder  $\chi_{\text{Mol.}} \cdot T = C = \frac{m^2}{3R}$ . Diese Beziehung stellt das wichtige Curie-Langevinsche Gesetz über die Temperaturabhängigkeit von  $\chi$  und den Zusammenhang zwischen  $C$  und  $m$  dar; vielfach gilt dieses Gesetz allerdings nicht ganz streng, sondern statt dessen das Weissche Gesetz  $(T - \Theta) = C$ , wobei  $\Theta$  eine Korrekturgröße ist, deren Bedeutung theoretisch noch nicht ganz geklärt ist. Zur genauen Bestimmung von  $m$  ist also eigentlich immer die genaue Kenntnis der Temperaturabhängigkeit erforderlich; oft nimmt man — manchmal in etwas leichtsinniger Weise! — an, das Curiesche Gesetz sei erfüllt, und berechnet dann aus einer einzigen Bestimmung von  $\chi$  das Produkt  $\chi_{\text{Mol.}} \cdot T$  und damit  $C$  bzw.  $m$ ; das ist aber nicht immer unbedenklich.

3. Die gegenseitige Einwirkung der permanenten magnetischen Momente verschiedener Moleküle aufeinander ist um mehrere Größenordnungen kleiner als die gegenseitige Einwirkung der elektrischen Dipole. Infolgedessen verschwindet beim Übergang in den festen Zustand der von dem Richtungseffekt herrührende Anteil  $B/T$  bei der dielektrischen Polarisierbarkeit praktisch vollkommen, d. h.  $P$  sinkt beim Erstarren sehr erheblich ab; die kleinen Elementarmagnete hingegen bleiben auch im Kristall frei beweglich<sup>a)</sup>. Das Curiesche Gesetz gilt also auch für den festen Zustand; beim  $\text{Gd}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  ist seine Gültigkeit sogar bis zu  $1.3^\circ$  absolut nachgewiesen; in vielen Fällen zeigen sich bei sehr tiefen Temperaturen allerdings auch merkliche Abweichungen.

Eine Erklärung von Dia- und Paramagnetismus auf einheitlicher Grundlage ist, wie man schon seit langer Zeit weiß, möglich, wenn man im Atom Zirkularströme (Langevin) annimmt; es ist daher nicht merkwürdig, daß das Interesse an den magnetischen Erscheinungen nach Aufstellung der Bohrschen Atomtheorie außerordentlich stark zunahm, und daß seitdem sowohl in theoretischer als auch in experimenteller Beziehung große Fortschritte erzielt sind. Es ist hier nicht die Stelle, die Zusammenhänge zwischen Atombau und Magnetismus<sup>a)</sup> eingehend zu besprechen; es möge die Andeutung genügen, daß jedes Einzelelektron eines Atoms einen kleinen Elementarmagneten darstellt. Die Größe eines magnetischen Moments einer solchen „Elektronenbahn“ hängt dabei einmal vom „Spin“, d. h. der Drehung der Elektronen um ihre eigene Achse, ab; dieser Beitrag ist für alle Bahnen gleich, und zwar gleich einem sog. Bohrschen „Magneton“ (vgl. weiter unten). Außerdem kann hierzu ein zweiter Betrag kommen, der von der Größe der Nebenquantenzahl  $l$  abhängt, und der 0, 1, 2, 3 . . . Bohrsche Magnetonen

betragen kann, je nachdem, ob  $l$  die Werte 0, 1, 2, 3 usw. hat. In komplizierteren Atomen ist nun aber der Gesamtmagnetismus nicht gleich der Summe der Momente der einzelnen Elektronen, sondern diese heben sich zum Teil gegenseitig auf. Ganz allgemein gilt, daß bei allen abgeschlossenen Konfigurationen das gesamte permanente Moment Null ist, d. h. es liegt Diamagnetismus vor. Solche abgeschlossenen Konfigurationen sind: Edelgase und edelgasartige Ionen; die Konfiguration mit 18 Elektronen ( $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Cd}^{++}$  usw.); ferner auch die Konfigurationen mit  $8+2$  oder  $18+2$  Elektronen ( $\text{P}^{+++}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Hg}$ ,  $\text{In}^+$ ,  $\text{Pb}^{++}$ ). Die meisten anderen Elektronenanordnungen sind paramagnetisch, mit Sicherheit immer dann, wenn sie eine ungerade Elektronenzahl enthalten. Besonders sind hier zu nennen:

1. die „ungesättigten“ Verbindungen von Ti bis Ni, denen sich die  $\text{Cu}(2)$ -Verbindungen anschließen<sup>a)</sup>,
2. die Ionen der seltenen Erden.

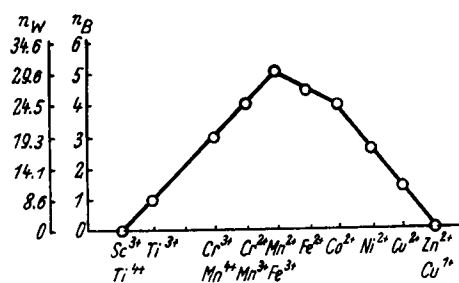


Abb. 1.

Abb. 1 zeigt deutlich, wie der Magnetismus mit Zunahme der Elektronenzahl in einer nicht abgeschlossenen Schale zunächst wächst, dann durch ein Maximum geht und schließlich wieder abfällt, weil allmählich die gegenseitige Kompensation der einzelnen Momente immer stärker wird, bis bei völliger Kompensation ( $\text{Cu}^+$ ) wieder Diamagnetismus erreicht ist<sup>b)</sup>. Bei den dreiwertigen Ionen der seltenen Erden (Abb. 2) liegen die Verhältnisse ähnlich, nur tritt noch ein Minimum auf; hier kann die ganze Kurve einschließlich des Minimums theoretisch gut erklärt werden (Hund, van Vleck).

Zu den Abb. 1 und 2 seien noch zwei Bemerkungen gestattet. Als Maß für die Größe des permanenten magnetischen Moments sind Weissche Magnetonen ( $n_W$ ) angegeben; dies bedeutet folgendes. Weiß hat schon vor Aufstellung der Bohrschen Atomtheorie angenommen, daß es für die magnetischen Momente ebenso „Elementareinheiten“ gibt, wie sie das Elektron für die Elektrizität darstellt. Es hat sich herausgestellt, daß dieser Gedanke zwar an sich richtig ist, daß aber die gewählte Einheit, eben dieses Weissche Magneton, zu klein ist. Die Bohrsche

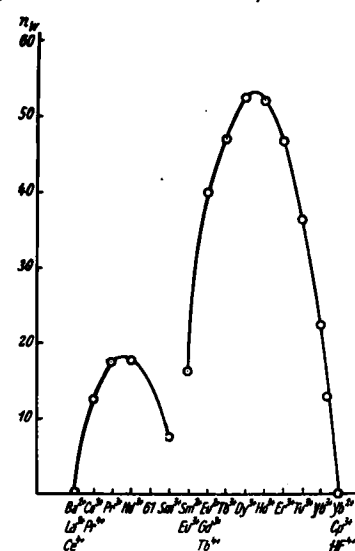


Abb. 2.

<sup>a)</sup> Voraussetzung ist dabei natürlich, daß bei der Kondensation die einzelnen Atome oder Ionen unverändert bleiben; das ist z. B. nicht mehr der Fall, wenn der Kristall metallischen Charakter hat (vgl. darüber S. 256 u. folg.).

<sup>a)</sup> Vgl. dazu z. B. E. C. Stoner, Magnetism and Atomic Structure, London 1926. — Eine gute Zusammenfassung gibt R. Ladenburg, Ztschr. physikal. Chem. 126, 133 [1927]. — Die „Magnetochemie“ von E. Wedekind, Berlin 1911, ist vor der Aufstellung der Bohrschen Theorie geschrieben.

<sup>a)</sup> Über die entsprechenden Reihen Zr—Pd bzw. Hf—Pt ist noch verhältnismäßig wenig bekannt.

<sup>a)</sup> Die genaue Deutung dieser Kurve macht allerdings hier noch Schwierigkeiten.

Theorie hat dann eine theoretisch gut begründete neue Einheit ergeben, das Bohrsche Magneton ( $n_B$ ).  $n_B$  ist gleich  $5 n_W$ ; dieser theoretische Wert ist auch experimentell an freien Atomen ausgezeichnet bestätigt worden (Stern und Gerlach). Der Umrechnungsfaktor von Weißschen auf Bohrsche Magnetonen ist allerdings dann, wenn man vom Curieschen Gesetz ausgeht, scheinbar etwas anders, wie man aus Abb. 1 ohne weiteres ablesen kann.

Es liegt dies an folgendem: Der zur Berechnung von  $m$  benutzte Ansatz:  $\chi_{\text{Mol.}} \cdot T = C = m^2/3R$  beruht auf der Annahme, daß die magnetischen Atome im Felde in jede beliebige Stellung gedreht werden können; der Faktor 3 im Nenner entspricht der Mittelung über alle Lagen. Nun haben aber Stern und Gerlach (vgl. dazu S. 253) entdeckt, daß ein Atom mit permanentem magnetischen Moment in einem Magnetfelde nicht jede beliebige Stellung einnehmen kann, sondern nur gewisse ausgezeichnete Lagen. Die Zahl dieser möglichen Stellungen ist um so geringer, je kleiner das magnetische Moment ist; beträgt dieses nur ein Bohrsches Magneton, so sind überhaupt nur zwei Lagen möglich. Alle Atome — bzw. die in ihnen vorhandenen Elementarmagnete — können also nur eine von diesen beiden Lagen einnehmen; zu jeder Lage gehört aber natürlich eine andere Energie, so daß bei jeder Temperatur eine ganz bestimmte Verteilung auf diese beiden Lagen erfolgt. Bei  $F=0^\circ$  stehen alle Magnete in Richtung des Feldes, bei sehr hohen Temperaturen nur die Hälfte, die andere dagegen entgegengesetzt. Dies ist die quantentheoretische Erklärung des Curieschen Gesetzes. Infolgedessen darf dann nicht mehr über jede beliebige Lage, sondern nur über diese beiden Lagen gemittelt werden, und es gilt  $C = m^2/1R$ . Diese Formel ist also korrekterweise für die Berechnung von  $m$  zu benutzen, wenn ein Bohrsches Magneton vorliegt. Besitzt das Atom 2, 3, 4 . . . Bohrsche Magnetonen, so steigt der Wert der Ziffer im Nenner von 1 allmählich auf 3, weil dann die Zahl der möglichen Lagen immer größer wird. Nun pflegt man Weißsche Magnetonen so zu berechnen, als ob immer 3 im Nenner stünde, Bohrsche dagegen mit den richtigen Werten. Infolgedessen weicht der Umrechnungsfaktor scheinbar von 5 ab.

Ferner sieht man aus Abb. 1 und 2, daß es für den Magnetismus nur auf die Elektronenzahl ankommt, nicht auf die Kernladung. So haben z. B.  $\text{Cr}^{++}$  und  $\text{Mn}^{+++}$  sowie  $\text{Mn}^{++}$  und  $\text{Fe}^{+++}$  den gleichen Magnetismus; von diesem Kosselschen Verschiebungssatz werden wir noch mehrfach Gebrauch machen.

Für Stoffe mit Atombindung sind die Verhältnisse noch nicht in allen Fällen ganz klar zu übersehen; in der überwiegenden Mehrzahl der Fälle findet man hier Diamagnetismus, weil die Atombindung eng mit dem Ausgleich der Spinnmomente zusammenhängt. Paramagnetisch sind  $\text{O}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{NO}_2$ ,  $\text{ClO}_2$ , d. h. außer  $\text{O}_2$  durchweg Verbindungen mit ungerader Elektronenzahl.

## II. Meßmethoden<sup>6)</sup>.

In einem homogenen Feld stellt sich ein magnetischer Körper zwar in die Feldrichtung ein, es wird jedoch sonst keine Zugkraft auf ihn ausgeübt. Zur Messung benutzt man daher stets inhomogene Felder. Die auf einen auf der X-Achse befindlichen Körper (Abb. 3) ausgeübte Zugkraft  $F$  ergibt sich aus der Gleichung (1):

$$F = m \cdot X \cdot H \frac{dH}{dx} \quad (m = \text{Masse des Versuchskörpers})$$

Es kommt also a) auf die Stärke des Feldes  $H$  und b) auf seine Inhomogenität  $\frac{dH}{dx}$  an. Den Verlauf dieser beiden Größen und des für die Messung entscheidenden Produktes  $H \frac{dH}{dx}$  ersieht man aus Abb. 3.

<sup>6)</sup> Wir behandeln hier nicht die Methoden, die für ferromagnetische Stoffe in Frage kommen (magnetometrische, ballistische, Schlußjoch-Methode).

Diese Abbildung besagt folgendes: Wenn wir irgendwie die Kraft bestimmen, die von dem Magneten auf einen Probekörper ausgeübt wird, der so klein ist, daß die Differentialformel auch tatsächlich angewendet werden darf, so finden wir folgendes: im Punkte B wird der Körper nur sehr wenig angezogen; nähern wir ihn dem Magneten, so beobachten wir eine immer stärker werdende Anziehung, die schließlich im Punkte A besonders stark wird. Bewegen wir den Körper noch weiter nach rechts, so nimmt die Stärke der Anziehung wieder ab, bei C wird der Körper überhaupt nicht mehr angezogen, rechts von C sogar abgestoßen. Ein Pendel aus einem magnetischen Material, das nur längs der X-Achse schwingen kann, würde sich also, wenn wir von der Wirkung der Schwerkraft absehen, in dem Punkt A einstellen.

In der Praxis geht man nach einer namentlich von Curie ausgebildeten Meßmethode so vor, daß man nicht den Körper längs der X-Achse heranzuführt, sondern den Magneten dem Versuchskörper so lange nähert, bis man auf einer Meßeinrichtung, z. B. einer Torsionswaage, einen maximalen Ausschlag erhält; dann stellt man für einen Körper bekannter Suszeptibilität<sup>7)</sup> ebenfalls den maximalen Ausschlag fest und erhält so ohne weiteres nach der obigen Formel die Suszeptibilität des zu untersuchenden Körpers relativ zu der des Vergleichskörpers.

Man kann die Formel (1) aber auch in ihrer integrierten Form benutzen; man nutzt dann gleichsam die

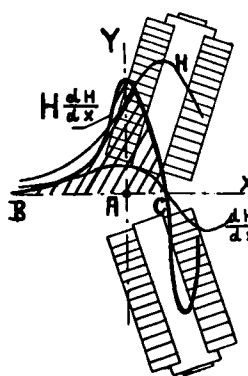


Abb. 3.

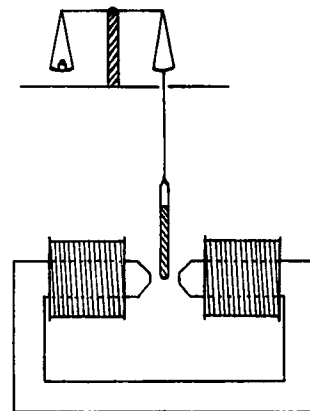


Abb. 4.

ganze in Abb. 3 schraffiert gezeichnete Fläche aus. Praktisch führt man dies nach der zuerst von Gouy, später namentlich von Pascal und Wedekind<sup>7a)</sup> benutzten Zylindermethode so aus, daß man ein Röhrchen von gleichmäßigem Durchmesser, das mit der zu untersuchenden Substanz gefüllt ist, an einer Waage in der in Abb. 4 gezeigten Stellung zum Magneten aufhängt. Die auf den Körper bei einer bestimmten Feldstärke ausgeübte Kraft ist dann  $F = \frac{1}{2} \chi \cdot H^2 A$  (Integration der Gleichung (1);  $A$  ist der Querschnitt der Substanz); man mißt sie z. B. durch die Änderung des scheinbaren Gewichts und vergleicht wieder mit einer Substanz bekannter Suszeptibilität;  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{Er}_2\text{O}_3$  sind als Vergleichskörper gut brauchbar. — Prinzipiell gehört hierhin auch die bekannte Quinckesche Steighöhenmethode.

<sup>7)</sup> Im Prinzip könnte man so nicht nur relativ, sondern auch absolut messen; es müßte dann  $H$  als Funktion von  $x$  genau ausgemessen sein, was zwar möglich, aber schwierig durchzuführen ist. Nachdem für einige Stoffe die Suszeptibilität absolut gemessen worden ist, ist es jetzt bequemer, Relativmessungen durchzuführen.

<sup>7a)</sup> E. Wedekind, der sich um die Förderung der Magnetochemie in Deutschland große Verdienste erworben hat, beschreibt eine sehr geeignete Ausführungsform Ztschr. angew. Chem. 41, 771 [1928].

Auch für höhere Temperaturen ist die Methode von Gouy gut brauchbar; man hat dann nur um das Meßröhrchen ein bifilar gewickeltes elektrisches Öfchen einzubauen; weniger leicht ist es, sie für tiefe Temperaturen zu benutzen. Hierfür eignet sich viel besser eine kürzlich von J. Aharoni und F. Simon<sup>9)</sup> angegebene Apparatur, die außerdem noch den Vorteil hat, daß sie relativ billig herzustellen ist (Abb. 5).

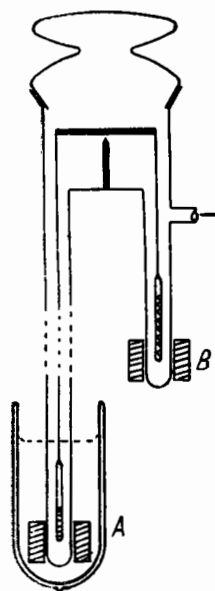


Abb. 5.

Obwohl die Molekularstrahlmethode von Stern und Gerlach, bei der die Ablenkung eines Molekularstrahles im inhomogenen elektrischen Feld gemessen wird, eine so große physikalische Experimentierkunst erfordert, daß sie im Gegensatz zu den voranstehenden Methoden für den Chemiker kaum in Frage kommt, soll sie hier trotzdem kurz erwähnt werden: Einmal stellt

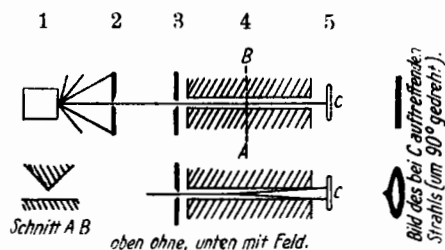


Abb. 6a.

Schematische Darstellung der Methode von Stern-Gerlach.  
1 Ofen, 2 und 3 Blenden, 4 Magnet, 5 Auffangeschirm.

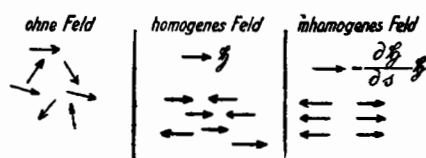


Abb. 6b.

Schematische Darstellung der Einstellung von Elementarmagneten mit 1 Bohrschen Magneton im Magnetfeld.

sie — wenn man von den Edelgasen und leicht vergasbaren Substanzen, wie Quecksilber, absieht — zur Zeit die einzige Möglichkeit dar, um über die Eigenschaften isolierter Atome etwas zu erfahren. Zum anderen ist mit ihr die sogenannte „Richtungsquantelung“ entdeckt worden, die für die Physik von der größten Bedeutung geworden ist. Der Atomstrahl aus paramagnetischen Atomen wird nämlich nicht nur nach einer Seite

abgelenkt, wie man erwartet hätte, sondern nach beiden; er wird also aufgespalten, weil sich überraschenderweise nur die Hälfte aller Atome in die Feldrichtung einstellt, die andere dagegen entgegengesetzt dazu. Abb. 6a und b mögen die Methode und das Wesen dieser Richtungsquantelung versinnbildlichen, die, wie S. 252 schon erwähnt wurde, auch für die Berechnung von magnetischen Momenten aus Suszeptibilitätsmessungen von Belang ist.

### III. Übersicht über einige Ergebnisse.

#### A. Diamagnetismus.

Die Atomtheorie lehrt, daß der Diamagnetismus im engsten Zusammenhange mit dem Volumen der Atome und Ionen steht; er ist damit der Molekularrefraktion eng verwandt und kann z. B. wie diese dazu dienen, „wahre“ Ionenradien zu ermitteln; die so gefundenen Radien stimmen mit auf anderen Wegen erhaltenen Werten recht befriedigend überein. Die Diamagnetismuswerte sind für organische Stoffe ähnlich additiv wie die Molekularrefraktion und zeigen auch wie diese konstitutive Einflüsse.

Für anorganische Verbindungen scheinen die Diamagnetismuswerte nicht streng additiv zu sein. Die Abweichungen zeigen sehr viel Ähnlichkeit mit den bei der Refraktion gefundenen und werden sicher, wenn erst einmal genügend einwandfreie Messungen vorliegen werden, die aus Refraktion, Absorption usw. gewonnenen Erkenntnisse in wertvoller Weise ergänzen.

#### B. Paramagnetismus.

Viel wichtiger als der Diamagnetismus ist der Paramagnetismus. Dieser kann 1. durch Einzelionen, 2. durch Komplexe oder größere Moleküle und 3. durch das ganze Gitter bedingt sein.

1. Ionen-Paramagnetismus. Daß der beobachtete Paramagnetismus von Einzelionen herrührt, erkennt man daran, daß das Curiesche Gesetz streng oder doch sehr angenähert erfüllt ist; ferner ist in diesem Falle — wenn man von dem im Verhältnis zum Paramagnetismus sehr geringen Diamagnetismus absieht — der Magnetismus nur durch dieses eine paramagnetische Ion bestimmt und unabhängig von sonstigen Bestandteilen des Moleküls. Auch geben Lösungen und Kristalle, wenn man sich auf jeweils die gleiche Menge des paramagnetischen Ions bezieht, den gleichen Magnetismus. Aus Abb. 1 und 2 konnten wir bereits entnehmen, daß verschiedene Wertigkeitsstufen eines Elements verschiedenen Magnetismus haben, und daß man z. B. den Magnetismus von  $Mn^{++}$ ,  $Mn^{+++}$  und  $Mn^{++++}$ , wenn er noch nicht bekannt wäre, nach dem Kosselschen Verschiebungssatz aus dem Magnetismus der Ionen der Nachbarelemente entsprechender Wertigkeit ohne weiteres ablesen könnte. Man hat also so auch die Möglichkeit, zu entscheiden, ob ein Element, das als Ion vorkommt, in einer Verbindung eine bestimmte Wertigkeit besitzt oder nicht. Dies gilt natürlich nur, wenn bei mindestens einer der in Frage kommenden Wertigkeitsstufen ein paramagnetisches Ion vorliegt; man kann z. B. zwischen  $Pb^{++}$  und  $Pb^{++++}$  nicht unterscheiden, weil beide Ionen diamagnetisch sind. Voraussetzung für die Anwendung dieser Methode ist ferner, daß es sich nicht um Verbindungen mit metallischem Charakter handelt, wie  $CuS$ ,  $V_2S_5$ ,  $TiS$ ,  $ZrN$  usw. (vgl. dazu S. 256).

Von in Hannover untersuchten Beispielen, die Konstitutionsfragen betreffen, sei der magnetische Nachweis der Zweiwertigkeit des Silbers

<sup>9)</sup> Ztschr. physikal. Chem. B 4, 175 [1929].



Tatsächlich sind aber nur die Komplexe der ersten Horizontalen diamagnetisch; in der zweiten Reihe findet sich ein ganz geringer Paramagnetismus; in der dritten und vierten Reihe finden wir z. T. un-

Tabelle 1.

$[\text{PO}_4]^{3-}$ — 43	$[\text{SO}_4]^{2-}$ — 42	$[\text{ClO}_4]^{-}$ — 53
$[\text{VO}_4]^{3-}$ + 1 (+ 40)	$[\text{Cr}_2\text{O}_7]^{2-}$ 2·+ 31 (2·+ 70)	$[\text{MnO}_4]^{-}$ + 47 (+ 90)
(Nb) ?	$[\text{MoO}_4]^{2-}$ — 2 (+ 30)	(Ma) ?
(Ta) ?	$[\text{WO}_4]^{2-}$ + 6 (+ 40)	$[\text{ReO}_4]^{-}$ — 20 (+ 20)
	$[\text{UO}_2]^{2+}$ + 53 (+ 90)	

Die erste Zahl gibt den gefundenen  $\chi_{\text{Mol.}}$ -Wert des Komplexes, die zweite, geklammerte Zahl den für den Diamagnetismus korrigierten Wert.

magnetische, z. T. diamagnetische Komplexe; aus der fünften Reihe ist nur  $[\text{UO}_2]^{2+}$  zu nennen, das wieder paramagnetisch ist. Da die gefundenen  $\chi_{\text{Mol.}}$ -Werte sehr klein sind, darf der Diamagnetismus (die Größe A' der allgemeinen Gleichung S. 250) nicht mehr vernachlässigt werden, da er ja mit jeder Materie untrennbar verbunden ist und nur bei paramagnetischen Stoffen verdeckt wird. Nach der Erhöhung der  $\chi_{\text{Mol.}}$ -Werte um den für diese Stoffe wahrscheinlichen Diamagnetismus werden die in Klammern angegebenen Werte erhalten, die für  $\text{CrO}_4^{--}$  und die anderen Verbindungen der zweiten Horizontalen nur etwa ein Zwanzigstel des Wertes für ein Bohrsches Magneton, das bei Zimmertemperatur einem  $\chi_{\text{Mol.}}$ -Wert von  $1340 \cdot 10^{-6}$  entspricht, betragen. Außerdem ist dieser Paramagnetismus praktisch überall temperaturunabhängig. Es liegt also hier eine ganz neue Art von Magnetismus vor, die durch sehr kleine Absolutwerte und durch Unabhängigkeit von der Temperatur gekennzeichnet ist.

Eine Erklärung dieses Magnetismus ist nur auf Grund der Quantenmechanik möglich; es handelt sich dabei um Übergänge von einem diamagnetischen Grundzustand in angeregte Zustände. Dabei ist ein enger Parallelismus zwischen Farbe und Magnetismus theoretisch vorauszusagen: je höher dieser Magnetismus ist, desto mehr wird die Lichtabsorption nach der langwelligen Seite verschoben, d. h. vom ultravioletten ins sichtbare Gebiet. Wegen Einzelheiten muß auf die Originalliteratur verwiesen werden<sup>16)</sup>.

Bei der Bildung von Komplexen mit paramagnetischem Zentralion kann noch eine andere Erscheinung auftreten. Es ist in Tabelle 2 eine Reihe von Fe-Verbindungen aufgeführt; für eine Anzahl von diesen ist der Magnetismus auf Anregung von Herrn W. Hieber, Heidelberg, von W. Tilk und H. Jacoby bestimmt worden. Man erkennt, daß die angeführten Verbindungen entweder den Magnetismus des  $\text{Fe}^{++}$ -Ions haben oder einen gänzlich an-

deren<sup>16a)</sup>. Man hat sich hier folgendes vorzustellen<sup>17)</sup>: Im  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]^{++}$  wird der Komplex durch die zwischen dem geladenen Ion und dem Dipol der Ammoniakmoleküle wirksame Anziehungskraft zusammengehalten; dabei wird die Elektronenwolke des  $\text{NH}_3$ -Moleküls zwar schon stark zum Fe-Ion hinübergezogen, aber das Ion und die angelagerten Neutalmoleküle bleiben noch als selbständige Gebilde erhalten. Handelt es sich aber um leichter polarisierbare Moleküle, so werden die Elektronen so weit zum Kation hinübergezogen, daß sie für dessen Symmetrie nicht mehr gleichgültig sind; die Bindung klappert dann um, es stellt sich etwa beim  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  folgender Zustand ein: Die acht Außenelektronen des Fe-Atoms und je zwei Elektronen jeder CO-Gruppe (und zwar höchstwahrscheinlich die beiden gemäß der Elektronenformel  $\text{C} :: \text{O} :$  am Kohlenstoff noch verfügbaren Elektronen) formen eine ganz neue Zwischenkonfiguration, die die Atomreste, den achtfach positiv geladenen Fe-Rest und die doppelt positiv geladenen CO-Reste, zusammenkittet. Man kann sich leicht vorstellen, daß nun der Magnetismus durch die Symmetrie dieser Zwischenelektronenkonfiguration bestimmt wird,

Tabelle 2.

Magnetismus einiger Fe-Verbindungen.

	$\chi_{\text{Mol.}} \cdot 10^6$
$\text{FeCl}_2$ . . . . .	13 600
$\text{FeBr}_2$ . . . . .	14 000
$\text{FeJ}_2$ . . . . .	14 200
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ . . . . .	13 800
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]\text{Cl}_2$ . . . . .	13 800
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$ . . . . .	13 900
$[\text{Fe}(\text{NH}_3)_2]\text{Br}_2$ . . . . .	14 200
$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{Cl}_2$ . . . . .	12 000
$[\text{Fe}(\text{Dipyridyl})_3]\text{Cl}_2$ . . . . .	diamagnet.
$\text{Fe}(\text{o-Phenanthrolin})_2\text{J}_2$ . . . . .	"
$\text{Fe}(\text{CO})_5$ . . . . .	"
$\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ . . . . .	"
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ . . . . .	"
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{J}_2$ . . . . .	"
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}$ . . . . .	"
$\text{Fe}(\text{CO})_4\text{Hg}_2\text{J}_2$ . . . . .	"
$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ . . . . .	"
$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CO}) \cdot (\text{CN})_5]$ . . . . .	"

die gleichsam dem Zentralatom und den CO-Gruppen gemeinsam ist. Sind in einer solchen Zwischenkonfiguration, wie hier,  $8 + 5 \cdot 2 = 18$  Elektronen vorhanden, so ist diese Konfiguration und damit das Gesamtsystem diamagnetisch<sup>18)</sup>; der Symmetrieausgleich bei Anwesenheit von 18 Elektronen ist uns ja vom  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Ag}^+$  usw. bereits bekannt.

Man hat geglaubt, den Magnetismus solcher Komplexverbindungen sehr einfach vorhersagen zu können, indem man an-

<sup>16a)</sup> Es ist dabei grundsätzlich keineswegs erforderlich, daß die Verbindungen mit gemeinsamen Bindungselektronen immer diamagnetisch sind. In vielen Fällen findet man auch Paramagnetismus. Man kann z. B. bei den Komplexverbindungen des  $\text{Cu}^{2+}$  und  $\text{Cr}^{3+}$  auf Grund des magnetischen Verhaltens gar nicht feststellen, welche Bindungsart vorliegt; denn die Annahme getrennter Ionen und die Rechnung nach Baudisch und Welo (vgl. S. 256) für gemeinsame Elektronen führt zu den gleichen Ergebnissen.

<sup>17)</sup> Vgl. dazu z. B. K. Fajans u. G. Joos, Ztschr. Physik 23, 46 [1924]; W. Biltz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 164, 245 [1927].

<sup>18)</sup> Allerdings scheinen diese Verbindungen nicht rein diamagnetisch zu sein; zieht man nämlich von den gefundenen  $\chi_{\text{Mol.}}$ -Werten den zu erwartenden Diamagnetismus ab, so bleibt ein ganz geringer Paramagnetismus, der etwa dieselbe Größe hat wie der des  $[\text{MnO}_4]^-$ -Ions und ebenfalls temperaturunabhängig ist.

<sup>16)</sup> van Vleck, Physical Rev. 31, 587 [1928]. Freed u. Kasper, Journ. Amer. chem. Soc. 52, 4671 [1930]. Die Regel, daß paramagnetische Verbindungen gefärbt sind (R. Ladenburg, W. Biltz), gilt auch sonst oft, jedoch nicht allgemein.



nahm, daß die Abweichung der Zahl der Elektronen in dieser Zwischenkonfiguration von 18 ohne weiteres den Paramagnetismus in Bohrschen Magnetonen angäbe (Baudisch und Welo, Bose). Da diese Regel gelegentlich versagt, wurden von Weiß, Bose, Ray u. a. weitere Annahmen gemacht und z. T. sehr spezielle Modellvorstellungen entwickelt. Man kann aber zur Zeit noch nicht den Eindruck gewinnen, als ob das Problem schon völlig gelöst sei; vielmehr erscheint es dringend notwendig, erst noch weiteres experimentelles Material zu sammeln; es werden sich dann sicherlich die Gesetzmäßigkeiten erkennen lassen, die eine widerspruchsfreie Darstellung des gesamten Tatsachenmaterials gestatten.

Hinzuweisen wäre noch darauf, daß, wie Haber<sup>19)</sup> zuerst erkannt hat, die eben genannte Verschmelzung der Elektronensysteme sich auch chemisch oft durch eine besonders feste Bindung kennzeichnet: das paramagnetische  $[\text{Fe}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_2$  wird durch Wasser sofort hydrolysiert, das diamagnetische  $[\text{Fe}(\text{Dipyridyl})_3]\text{Cl}_2$  löst sich hingegen ohne Zersetzung.

3. Metallischer Zustand. Noch größer werden die gemeinsamen Elektronensysteme, wenn man zu den Metallen übergeht. Die Habersche Vorstellung, daß Metalle Ionengitter darstellen, in denen freie Elektronen die Stelle der Anionen vertreten, ist ja nach neueren Vorstellungen so zu modifizieren, daß diese freien Elektronen im Metall ein Elektronen-Gas bilden. Die dieser Vorstellung anhaftenden prinzipiellen Schwierigkeiten sind von Fermi, Sommerfeld<sup>20)</sup> u. a. beseitigt worden. Pauli<sup>21)</sup> hat nun berechnet, welchen Magnetismus ein solches Elektronengas haben müßte; er erhielt für die Alkalimetalle die in Tabelle 3 angegebenen Werte. Wie wir sehen, stimmen

Tabelle 3.  
Magnetismus einiger Metalle.

	$\chi_{\text{At.}} \cdot 10^6$ gef.	desgl., korrr. f. Diamagnet.	ber. nach Pauli
Na	+12	+19	+15
K	+20	+36	+22
Rb	+8	+33	+26
Cs	-13	+27	+30
Na	+12	+19	
Mg	+14	+19	
Al	+17	+21	

nicht nur die Größenordnung, sondern auch die Absolutwerte mit den experimentell bestimmten Werten gut überein. Die  $\chi$ -Werte sind positiv und recht klein; man darf also auch hier den Diamagnetismus nicht vernachlässigen, insbesondere bei großen Atomen. Dieser „metallische“ Paramagnetismus unterscheidet sich vom gewöhnlichen Ionenparamagnetismus nicht nur durch seine Größe (nur 1 bis 2% eines Bohrschen Magnetons), sondern auch dadurch, daß er — wie auch die Paulische Rechnung verlangt — praktisch temperaturunabhängig ist. Er hat mit dem Magnetismus der isolierten Atome sehr wenig zu tun. Na und Al besitzen als Einzelatome je ein Bohrsches Magneton, das Mg-Atom ist diamagnetisch; als festes Metall, bei dem die Valenzelektronen das Elektronengas bilden, haben Na, Mg und Al praktisch den gleichen Magnetismus.

Dieser metallische Magnetismus ist nicht auf die Elemente beschränkt, er findet sich auch bei Verbindungen. Als ein Beispiel hierfür sind in Tabelle 4

einige Carbide und Nitride aufgeführt. Nach der elektrischen Leitfähigkeit besteht in der Reihe Diamant, SiC, TiC eine scharfe Grenze zwischen SiC und TiC: Diamant und SiC sind Isolatoren, TiC leitet metallisch. Wir waren

Tabelle 4.  
Carbide und Nitride.

	Elektr. Leitfähigkeit	$\chi_{\text{Mol.}} \cdot 10^6$ (korrr. f. Diamagnet.)
$\text{C}_{\text{Diamant}}$	0	-6
SiC	0	?
TiC	metallisch	2 + 45
TiN	„	2 + 49
ZrN	„	2 + 50

durch die Liebenswürdigkeit der Herren van Arkel und de Boer in den Besitz von wundervollen Präparaten von TiC, TiN und ZrN gelangt; magnetische Messungen von W. Schüth zeigten, daß diese metallisch leitenden Carbide auch metallischen Paramagnetismus besitzen; man fand nicht nur die erwartete Größe des Magnetismus, sondern auch Unabhängigkeit von der Temperatur. Es ist sehr kennzeichnend, daß TiC, TiN und ZrN den gleichen Magnetismus zeigen; man würde in der üblichen Schreibweise das Ti im Carbide als vierwertig, im Nitrid als dreiwertig bezeichnen; diese „Wertigkeit“ spielt für diesen metallischen Magnetismus ebensowenig eine Rolle wie die Zahl der Valenzelektronen in der Reihe Na, Mg, Al. Es wäre daher, wie bereits betont, verfehlt, wenn man bei Verbindungen von metallischem Charakter aus dem Magnetismus irgend etwas in bezug auf die Wertigkeit schließen wollte.

4. Übergänge in den metallischen Zustand. Ein sehr wichtiges Hilfsmittel scheint der Magnetismus für die Erforschung des Überganges in den metallischen Zustand zu sein. So zeigte die Reihe Diamant, SiC, TiC auch im Magnetismus deutlich, daß hier der Übergang von der „diamantartigen“ zur metallischen Bindung sprunghaft ist.

Allmähliche Übergänge scheinen sich dagegen bei den Cu-Verbindungen, d. h. beim Übergang von den salzartigen zu den metallischen Verbindungen, zu finden.  $\text{CuSO}_4$  ist nach allen seinen Eigenschaften ein aus Ionen aufgebautes Salz; es besitzt dementsprechend auch vollkommen den Magnetismus des  $\text{Cu}^{++}$ -Ions. CuS dagegen ist ein Metall; es leitet den Strom sehr gut und zeigt bei tiefen Temperaturen sogar „Supraleitfähigkeit“, eine typisch metallische Eigenschaft; sein Magnetismus ist praktisch gleich Null: Kompensation von „metallischem“ Paramagnetismus und Diamagnetismus. Kupferoxyd steht nun gerade in der Mitte zwischen diesen Verbindungen; schon seine Farbe deutet auf einen Übergang in den metallischen Zustand hin; sein Magnetismus ist zwar viel größer als der von CuS, aber nur ein Fünftel so groß wie der von  $\text{CuSO}_4$ . Völlig ungewöhnlich ist der Gang der Suszeptibilität mit der Temperatur: Nach Messungen von T. Ishiwaras<sup>22)</sup> bei tiefen und von W. Schüth bei hohen Temperaturen steigt  $\chi$  mit der Temperatur bis zu einem Maximum und fällt dann wieder etwas.

Dieser Verlauf von  $\chi$  mit T widerspricht dem Curieschen Gesetz vollkommen, und überhaupt zeigt eine allgemeine Prüfung, daß die Abweichungen von diesem Gesetz häufiger sind, als man vielleicht glauben würde; dies hatte ja schon Weiß veranlaßt, das Curiesche Gesetz  $\chi \cdot T = C$  zu erweitern in  $\chi \cdot (T - \Theta) = C$ .

<sup>19)</sup> Diskussionsbemerkung, zitiert bei R. Ladenburg, Ztschr. physikal. Chem. 126, 133 [1927].

<sup>20)</sup> Vgl. den Vortrag Ber. Dtsch. chem. Ges. 61, 1171 [1928].

<sup>21)</sup> Ztschr. Physik 41, 81 [1927].

<sup>22)</sup> Science Reports Tôhoku Imp. Univ. (1) III, 303 [1914].

Aber abgesehen davon, daß  $\Theta$  sehr schwer zu interpretieren ist, überzeugt man sich leicht, daß es grundsätzlich unmöglich ist, mit diesem Gesetz einen Anstieg von  $\chi$  mit  $T$  darzustellen. Es erscheint daher sinnvoller, die Ursache für dieses scheinbar völlige Versagen des Curie-Weißschen Gesetzes beim  $\text{CuO}$  — und sicher auch bei vielen anderen Stoffen! — darin zu sehen, daß mit steigender Temperatur Veränderungen im inneren Aufbau des  $\text{CuO}$  vor sich gehen, die eine Anwendung dieses Gesetzes grundsätzlich verbieten; denn Voraussetzung für dieses ist natürlich, daß sich die Zahl der Ionen in dem untersuchten Temperaturbereich nicht ändert. Vielleicht wird sich folgende Vorstellung als durchführbar erweisen: Das Curiesche Gesetz ist an so vielen Stoffen bewährt, daß man wohl in erster Näherung annehmen darf, daß es für die bei jeder Temperatur wirklich vorhandenen Ionen auch hier gilt. Da man den Magnetismus des  $\text{Cu}^{++}$ -Ions genau kennt, kann man — unter Vernachlässigung des Dia- und des metallischen Paramagnetismus — aus den gefundenen  $\chi \cdot T$ -Werten ausrechnen, wieviel Prozente des insgesamt vorhandenen Cu als  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen vorhanden sind; der Rest dürfte dann als „metallisch“ anzusehen sein. Die so erhaltenen

hier haben wir Abweichungen von mehreren hundert Prozent gefunden. Auch hier ist natürlich von einem reinen Ionenmagnetismus keine Rede. Diese Versuche sind noch im Gange.

Man scheint also im Magnetismus ein neues Mittel in der Hand zu haben, um den Bindungszustand in Stoffen wie  $\text{CuO}$ ,  $\text{CoO}$  usw. zu beurteilen. Die schönen Versuche von Tubandt und seinen Mitarbeitern haben ja gezeigt, daß man bei ähnlichen Stoffen auch metallische und Ionen-Leitfähigkeit nebeneinander hat; es ist aber aus Leitfähigkeitsmessungen allein über den „Prozentgehalt“ an metallischem und Ionencharakter, wenn dieser Ausdruck gestattet ist, wenig abzuleiten, weil z. B. schon bei sehr geringem metallischen Charakter die Leitfähigkeit rein metallisch sein kann. Auch über die Verschiebung des Verhältnisses von metallischem zu Ionenanteil kann man nicht sehr viel aussagen, weil die Temperaturabhängigkeit der Leitfähigkeit zu schwer zu übersehen ist. Beim Magnetismus scheint dies einfacher zu sein, und man wird auf diesem Wege sicherlich neue Erkenntnisse über den Aufbau fester Stoffe erlangen können.

5. Zusammenfassung über die verschiedenen Arten von Magnetismus. Es scheint zweckmäßig, den Inhalt der bisherigen Abschnitte über die verschiedenen Arten des Magne-

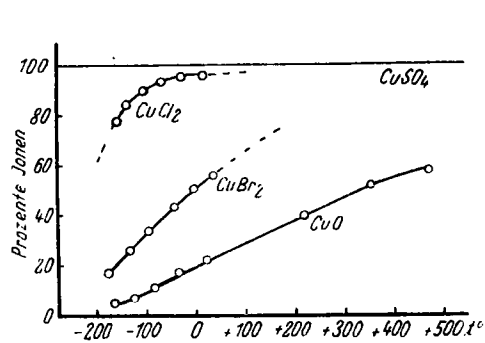


Abb. 9.

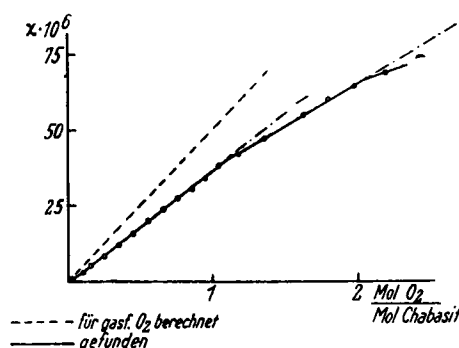


Abb. 10.

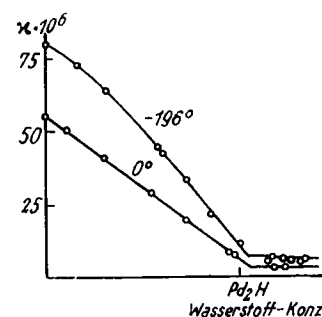


Abb. 11.

Zahlen sind für  $\text{CuCl}_2$ ,  $\text{CuBr}_2$  und  $\text{CuO}$  in Abb. 9 aufgetragen; man erkennt deutlich, daß in der gesamten Reihenfolge der Gehalt an  $\text{Cu}^{++}$ -Ionen, d. h. der salzartige Charakter, abnimmt, ganz wie man es auch aus anderen Eigenschaften schließen würde. Außerdem werden diese Verbindungen um so weniger salzähnlich, d. h. um so metallischer, je tiefer die Temperatur ist. Man hat sich dies vielleicht so vorzustellen, daß der Energiezustand der metallischen und der der Ionenform hier sehr dicht beieinanderliegen, und daß der erstere bei tiefen Temperaturen bevorzugt ist; die Elektronen sind dann zu einem Elektronengas „verschmiert“. Treten nun durch die Temperaturbewegung Unregelmäßigkeiten im Gitter auf, dann kann dieser ganz gleichmäßige Zustand der Elektronen, der nur bei sehr weitgehender Ordnung des Gitters beständig zu sein scheint, offenbar nicht mehr völlig aufrechterhalten werden; an einzelnen Punkten, die besonders gestört sind, müssen sich die Elektronen für ein bestimmtes Cu- bzw. O-Atom entscheiden, es entstehen  $\text{Cu}^{++}$ - und  $\text{O}^{--}$ -Ionen. Bei der röntgenographischen Untersuchung würde man natürlich von diesem Vorgang nicht viel merken.

Ist die skizzierte Vorstellung richtig, so muß sich auch eine Abhängigkeit des Magnetismus von zufälligen Unvollkommenheiten des Gitters, die durch die Darstellung bedingt sind, zeigen. Ob dies beim  $\text{CuO}$  der Fall ist, können wir noch nicht mit völliger Sicherheit sagen; es müssen hier erst noch Messungen an ganz eisenfreien Präparaten abgewartet werden. Sicher aber ist ein ähnlicher Effekt bei  $\text{CoO}$  vorhanden;

tismus noch einmal tabellarisch zusammenzufassen; einen ganz schematischen Versuch nach dieser Richtung stellt Tabelle 5 dar. Wenn diese Tabelle auch keinen Anspruch auf Vollständigkeit machen kann, so dürfte sie doch die wichtigsten der bisher bekannten Erscheinungen zusammenfassen.

### C. Nachweis von Verbindungen, sonstige Anwendungen der magnetischen Messungen.

Bisher hatten wir uns mit Fragen der Konstitutionsermittlung und des Bindungszustandes beschäftigt. Damit sind die Anwendungsmöglichkeiten des Magnetismus aber durchaus nicht erschöpft. Z. B. kann man ihn auch benutzen, um Verbindungen nachzuweisen. So zeigt nach einer sehr eleganten Untersuchung von J. Aharoni und F. Simon<sup>23)</sup> der Magnetismus des Systems Chabasit-Sauerstoff Knicke, wenn man ihn als Funktion des Sauerstoffgehaltes aufträgt (vgl. Abb. 10). Die paramagnetische Komponente ist hier das Sauerstoffmolekül; man sieht, daß der Magnetismus des gebundenen Sauerstoffs etwas kleiner ist als der des freien, und es liegt nahe, die Knicke mit der Existenz von definierten Verbindungen in Zusammenhang zu bringen, um so mehr, als auch Dampfdruckmessungen auf das Vorhandensein dieser Verbindungen hinweisen.

Ebenso läßt sich der von diesen Autoren gefundene Knick in der Magnetismuskurve im System Palladium-Wasserstoff (vgl. Abb. 11) am zwang-

<sup>23)</sup> Ztschr. physikal. Chem. B 4, 175 [1929].



losesten mit der Existenz einer Verbindung  $\text{Pd}_2\text{H}$  erklären, für die ja auch sonst vieles spricht.

Freilich ist in beiden Fällen zu sagen, daß man theoretisch diese Knicke noch nicht recht deuten kann; es wäre voreilig, zu glauben, daß nun in allen Fällen bei paramagnetischen Stoffen mit Verbindungsbildung eine Änderung des Magnetismus verbunden sein müßte. Daß dies nicht

der Fall ist, konnten wir schon aus Tabelle 5 entnehmen, aus der man ersieht, daß bei der Bildung von Komplexverbindungen oft der Magnetismus in keiner Weise verändert wird. Ein anderes Beispiel dafür, daß der Magnetismus unabhängig von Verbindungsbildung sein kann, zeigt das System Kobaltoxyd - Sauerstoff. M. Le Blanc und E. Möbius<sup>24)</sup> haben gezeigt, daß bei der Einwirkung von  $\text{O}_2$  auf feinverteiltes  $\text{CoO}$  bei niedrigen Temperaturen nur Lösung des Sauerstoffs eintritt; die so erhaltenen Systeme kann man als  $\text{CoO} + m\text{O}_2$  be-

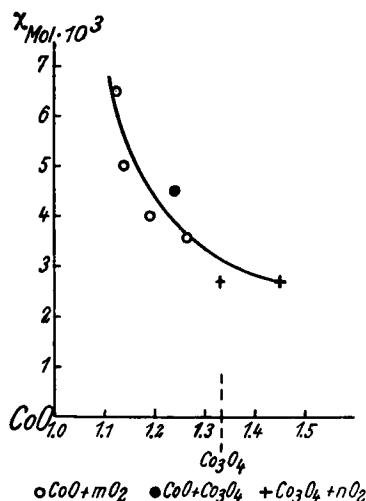


Abb. 12.

man in Arbeiten von Honda; besonders bemerkenswert erscheint in diesem Zusammenhange auch eine kürzlich erschienene Arbeit von E. Lehrer<sup>25)</sup>, in der das Zustandsdiagramm des Systems  $\text{Fe/N}$ , das recht kompliziert ist, auf Grund magnetischer Messungen aufgeklärt worden ist.

Von weiteren Anwendungen des Magnetismus sei noch die Möglichkeit kurz erwähnt, Gleichgewichte zu messen; so konnte A. Leu<sup>26)</sup> nach der Molekularstrahlmethode das Gleichgewicht  $\text{Bi}_2 = 2\text{Bi}$  im Gaszustande bestimmen, denn Bi-Atome sind paramagnetisch,  $\text{Bi}_2$ -Moleküle diamagnetisch. Da die organischen freien Radikale höchstwahrscheinlich alle paramagnetisch sind<sup>27)</sup>, besteht grundsätzlich auch die Möglichkeit, den Dissoziationsgrad von leicht in Radikale zerfallenden organischen Verbindungen auf magnetischem Wege zu bestimmen.

Sehr interessante Probleme bieten die zahlreichen Untersuchungen über die magnetischen Eigenschaften von Oxydhydraten, um die sich in Deutschland namentlich Wedekind und Albrecht verdient gemacht haben; die Verhältnisse liegen aber hier so kompliziert, daß man sie theoretisch noch nicht recht behandeln kann.

Alle diese Beispiele zeigen, daß der Magnetismus für chemische Fragen von größerer Bedeutung ist, als man vielleicht allgemein annimmt. Die Weiterentwicklung der allgemeinen Erkenntnisse über das Wesen des Magnetismus ist gewiß in erster Linie Sache der Physik;

Tabelle 5.

## Übersicht über die verschiedenen Magnetismusarten.

	Die Suszeptibilität ist	Änderung mit der Temperatur	Abhängigkeit von der Feldstärke	Beispiele
Diamagnetismus	negativ, klein	keine	keine	Atome und Ionen mit abgeschlossener Elektronen-Konfiguration
Gewöhnl. Paramagnetismus, der von paramagnetischen Ionen herrührt	positiv, mittelgroß	fällt mit steigender Temperatur	keine	Ionen mit nicht abgeschlossenen Konfigurationen
Paramagnetismus, der von dem Übergang zwischen 2 Zuständen herrührt	positiv, klein	nahezu keine	keine	$\text{K}[\text{MnO}_4]$ $[\text{UO}_2]\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$
Metallischer Paramagnetismus	positiv, klein	nahezu keine	keine	Viele Metalle und intermetallische Verbindungen
Gewöhnlicher und metallischer Paramagnetismus nebeneinander	positiv, klein bis mittel	nicht vorher zu sagen	nicht vorher zu sagen	Zahlreiche Oxyde und Sulfide, seltener bei Halogeniden
Ferromagnetismus	positiv, sehr groß	fällt mit steigender Temp., geht beim sogen. Curie-Punkt in Paramagnetismus über	fällt mit steigender Feldstärke	Einige Metalle (z. B. Fe), Oxyde ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) und Sulfide

zeichnen. Läßt man den Sauerstoff dagegen bei höheren Temperaturen einwirken, so erhält man ein Gemisch von  $\text{CoO} + \text{Co}_3\text{O}_4$ . Außerdem kann  $\text{Co}_3\text{O}_4$  noch weiteren Sauerstoff lösen ( $\text{Co}_3\text{O}_4 + n\text{O}_2$ ). Herr Geheimrat Le Blanc war so liebenswürdig, uns einige von diesen Präparaten zu überlassen, die von W. Schüth und A. Temme magnetisch gemessen worden sind. Abb. 12 zeigt, daß der Magnetismus in erster Näherung nur durch den Sauerstoffgehalt bestimmt wird, und daß es ziemlich unwesentlich ist, in welcher Form der Sauerstoff gebunden ist.

Zahlreiche Beispiele für den Einfluß der Verbindungsbildung auf den Ferromagnetismus findet

<sup>24)</sup> Ebenda 142, 151 [1929].

aber auch hier ist die Mitarbeit des Chemikers von Bedeutung. Seine große Erfahrung in der Reindarstellung nicht ganz alltäglicher Stoffe und seine Neigung zur systematischen stofflichen Variation der Versuchsobjekte befähigen ihn, Probleme zu bearbeiten, die den Physiker zur Zeit weniger interessieren und auch nur schwer von ihm bearbeitet werden können. Hoffen wir, daß der

<sup>25)</sup> Ztschr. Elektrochem. 36, 460 [1930].

<sup>26)</sup> Ztschr. Physik 49, 498 [1928]. Neuerdings wurden im Sternschen Institut in Hamburg auch die Gleichgewichte:  $(\text{Li}_2) \rightleftharpoons 2(\text{Li})$ ;  $(\text{Na}_2) \rightleftharpoons 2(\text{Na})$  und  $(\text{K}_2) \rightleftharpoons 2(\text{K})$  nach dieser Methode gemessen.

<sup>27)</sup> Gemessen ist allerdings nur  $\alpha$ -Naphthyl-diphenyl-methyl, vgl. N. W. Taylor, Journ. Amer. chem. Soc. 48, 854 [1926].

Chemiker seinen Dank an die Physik für die Ausbildung von Meßmethoden und Theorie darin zum Ausdruck bringen kann, daß er neue Gesetzmäßigkeiten aufdeckt, die nun auch wiederum auf die physikalische Forschung anregend und befruchtend einwirken.

Die Durchführung der im vorstehenden angeführten magnetischen Messungen wurde dadurch ermöglicht, daß

die Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft die Mittel für die Beschaffung einer magnetischen Meßeinrichtung zur Verfügung stellte. Wir benutzten die von E. Wedekind<sup>28)</sup> angegebene Apparatur, die sich auch für Messungen bei höheren Temperaturen bestens bewährte. [A. 10.]

<sup>28)</sup> Ztschr. angew. Chem. 41, 771 [1928].

## Spaltung und Kondensation von Kohlenwasserstoffen.

### 2. Acetylen\*).

Von Prof. Dr. E. BERL und Dr. K. W. HOFMANN<sup>1)</sup>.

Chemisch-technisches und elektrochemisches Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

(Eingeg. 6. Februar 1931.)

Die Kondensation des Acetylens ist zuerst von Berthelot<sup>2)</sup> eingehend untersucht worden. Nachdem in der Folgezeit eine große Zahl von Forschern, darunter Moissan<sup>3)</sup>, Rich. Meyer<sup>4)</sup>, Zelinsky<sup>5)</sup> u. a. diesem Problem theoretische und experimentelle Beachtung geschenkt haben, hat neuerdings Franz Fischer<sup>6)</sup> mit seinen Mitarbeitern Versuche unternommen, die eine industrielle Auswertung des Verfahrens zum Ziele haben. Es war Fischer gelungen, methanhaltiges Koksofengas durch den Einfluß dunkler elektrischer Entladungen bis zu 10% mit Acetylen anzureichern. Peters<sup>7)</sup> hat diese Ausbeute durch apparative Anordnungen verbessert. Krauch<sup>8)</sup> beschreibt eine Versuchsanordnung der I. G. Farbenindustrie A.-G., bei der in einem Schönerherrofen mit 60 bis 80 cm Lichtbogenweite aus methanhaltigem Kokereigas mit einem Stromaufwand von 1 kW 90 l Acetylen erhalten werden<sup>9)</sup>.

Mit diesen acetylenhaltigen Gasen sowie mit reinem Acetylen hat Fischer die Herstellung flüssiger Motorbetriebsmittel eingehend geprüft. Durch Wahl geeigneter Katalysatoren ließ sich das Acetylen bis zu 70% in flüssige Bestandteile umwandeln. In gleicher Weise gelang es, an Kontakten metallischer Natur, die für Hydrierungsvorgänge besonders geeignet sind, das Koksofengas, welches nach der Behandlung mit dunklen elektrischen Entladungen außer 10% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> etwa 70% Wasserstoff enthält, in wasserstoffreiche flüssige Anteile umzuwandeln.

Franz. Pat. 666 611 und Engl. Pat. 316 422 sowie Franz. Pat. 35 190 der I. G. Farbenindustrie A.-G. empfehlen als Kontaksubstanzen, welche eine gute Ausbeute der Acetylenkondensation gestatten: Zinn, Silicium, Blei, Graphit sowie Zink und Aluminium.

In vorliegender Arbeit werden Versuche beschrieben, in denen diese Umwandlung von Acetylen in flüssige Anteile mit einer Ausbeute von 98% gelingt.

Die Versuchsanordnung ist ähnlich der, wie sie bei den früheren Versuchen zur Kondensation von Äthylen<sup>10)</sup> benutzt

worden ist. An Stelle eines Platinofens wird hier in Anbetracht der geringeren Temperatur, deren die Umwandlung von Acetylen bedarf, ein elektrisch geheizter Kupferblock verwendet, der eine außerordentlich konstante Temperatur liefert. Dieser Ofen steht senkrecht, so daß flüssiges Kondensat leicht abgezogen werden kann. Das bei den ersten Versuchen mit Azagin (einer Mischung von Chlorkalk und Bichromat), salzsaurer Kupferchlorürlösung und Natronlauge gereinigte Acetylen tritt oben ein und wird nach Verlassen des Kondensationsystems (siehe frühere Mitteilung) mittels der Quecksilberumlaufpumpe in den Prozeß zurückbefördert. Im Laufe der Untersuchungen hat sich ergeben, daß eine Reinigung des Acetylens unterbleiben kann, ohne daß der Kondensationsverlauf beeinflusst wird. Die durch die Kondensation verbrauchte Menge wird durch automatisch nachströmendes Frischgas aus dem Entwickler ersetzt. Während des Umpumpens, das mit einer Geschwindigkeit von 60 l/h erfolgt, werden in Abständen von 1 h Gasproben entnommen.

Bei Dauerversuchen reichern sich Methan und Wasserstoff, deren Bildung durch geeignete Reaktionslenkung weitgehend vermieden werden kann, im Gasgemisch an und verdünnen das Acetylen. Es wird deshalb notwendig, in gewissen Zeitabständen das zu wiederholten Malen umgepumpte Gasgemisch abzublasen und durch Frischgas zu ersetzen. Die Analyse des Kondensates erfolgte nach einer Mikrodestillationsmethode, welche der von Berl und Althoff<sup>11)</sup> angegebenen ähnlich war.

Versuch 1. Als Kontaktmasse dienen Würfel aus Buchenholzkohle mit 3 bis 4 mm Kantenlänge. Temp. 580°.

Die Verweilzeit, die sich aus dem Volumen des Gasraumes und der in der Zeiteinheit umgepumpten Menge errechnet, beträgt bei allen Versuchen 6 bis 7 sek. Der in der Apparatur herrschende Überdruck beträgt 20 mm.

Gasanalyse nach einmaligem Durchgang:

C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 41,9% CH<sub>4</sub> 14,1% H<sub>2</sub> 42,7% N<sub>2</sub> 1,3%

Die Ausbeute an flüssigem Kondensat beträgt 68%. Nach 8 h war der Reaktionsraum infolge zu starker Kohlenstoffabscheidung verstopft, so daß der Versuch abgebrochen werden mußte.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse einiger Versuche mit Katalysatoren verschiedenster Beschaffenheit.

Aus Tabelle 1 geht hervor, daß Eisen für die Kondensation von Acetylen äußerst ungünstig ist. Seine Anwesenheit bedingt selbst in geringer Konzentration (Befeuchten der Kohlenwürfel mit 1% Ferrinitratlösung) eine starke Zerschlagung des Moleküls unter starker Kohleabscheidung, die nach ganz kurzer Zeit (¼ h) ein weiteres Umpumpen des Gases unmöglich macht. Ähnlich, wenn auch nicht so stark, wirkt die Anwesenheit von Kupfer, das eine starke Wasserstoffentwicklung, verbunden mit Kohleabscheidung verursacht.

Metallkatalysatoren, die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Wasserstoff infolge ihrer hydrierenden Wirkung

\* 1) Mitteilung s. Ztschr. angew. Chem. 44, 192 [1931].

2) Auszug aus der Dissertation des einen von uns.

3) Berthelot u. a., Compt. rend. Acad. Sciences 111, 516 [1866].

4) Moissan, ebenda 122, 1240 [1896].

5) Rich. Meyer, Ber. Dtsch. chem. Ges. 53, 1261 [1920].

6) Zelinsky, ebenda 57, I, 264 [1924].

7) Franz Fischer, Peters und Koch, Brennstoff-Chem. 10, 279, 383 [1929].

8) Peters, Ztschr. angew. Chem. 43, 858 [1930].

9) Krauch, Petroleum 25, 699 [1929].

10) Über die Ausführung von Gasreaktionen im elektrischen Lichtbogen s. a. Andriessens, D. R. P. 284 341, 285 111.

11) Siehe die 1. Mitteilung.

11) Berl und Althoff, Chem. Fabrik 3, 220 [1930].