

dem einbasischen Ammoniumsalz. Dieses Salz verliert schon über Schwefelsäure langsam Ammoniak unter Annahme saurer Reaktion. Beim wiederholten Eindunsten seiner Lösung auf dem Wasserbade geht das Ammoniak vollständig fort. Das einbasische Ammoniumsalz ist linksdrehend; eine etwa 5-prozentige wäßrige Lösung zeigte für  $[\alpha]_D$  im Mittel  $-3.6^\circ$ .

Zürich, Agrikulturchemisches Laboratorium der Techn. Hochschule.

### 32. E. Wedekind und C. Horst:

#### Über die Magnetisierbarkeit und die Magnetonenzahlen der Oxyde und Sulfide des Vanadiums<sup>1)</sup>.

[Aus der Anorgan. Abteilung des Chem. Instituts der Universität Straßburg.]

(Eingegangen am 12. Januar 1912.)

Nachdem sich den längst bekannten magnetischen Metallen Eisen, Nickel und Kobalt das Mangan und Chrom in Form von bestimmten magnetisierbaren Verbindungen zugesellt haben, ließ sich an der Hand des periodischen Systems voraussehen, daß das dem Chrom und Mangan nahestehende Vanadium ebenfalls einige magnetische Verbindungen<sup>2)</sup> bildet.

Das Metall<sup>3)</sup> selbst ist nach neueren Untersuchungen von K. Honda<sup>4)</sup> über die Suszeptibilität der Elemente bei  $18^\circ$  schwach paramagnetisch ( $\chi = +1.50 \cdot 10^{-6}$ ), die spezifische Suszeptibilität ist also etwa von derselben Größenordnung wie beim Chrom ( $\chi = +3.75 \cdot 10^{-6}$ ).

Das Vanadium erscheint nun für die gestellte Aufgabe insofern sehr geeignet, als es nicht weniger als vier Wertigkeitsstufen zeigt;

<sup>1)</sup> Magnetochemische Untersuchungen, 5. Mitteilung; die früheren Mitteilungen s. B. **40**, 1259 ff. [1907]; **41**, 3769 ff. [1908]; **44**, 2663 ff. [1911] und Ph. Ch. **66**, 614 [1909].

<sup>2)</sup> Im festen Zustand wurden bisher nur das Pentoxyd und das Ammoniumvanadat untersucht; vgl. St. Meyer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. **108**, 867 [1899]. St. Meyer (a. a. O. **109**, 400 [1900]) untersuchte auch eine wäßrige Lösung von Vanadochlorid,  $VCl_2$ ; dieselbe ist aber natürlich ganz undefiniert, da dieses Salz das Wasser zersetzt und unter Wasserstoffentwicklung in Oxychlorid oder Trichlorid übergeht, welches sich an der Luft weiter oxydiert.

<sup>3)</sup> Über eine neue Darstellungsweise des Metalls, sowie über die magnetischen Eigenschaften des Vanadiums gedenken wir in Zusammenhang mit anderen Beobachtungen demnächst zu berichten.

<sup>4)</sup> Vergl. A. Phys. [4] **32**, 1044 [1910].

da die Magnetisierbarkeit von Verbindungen in ausgesprochener Weise von der stöchiometrischen Zusammensetzung und damit auch von der Wertigkeit des zugrunde liegenden paramagnetischen Metalls abhängt, wie aus den bisher veröffentlichten Beobachtungen über das Verhalten von Cupro- und Cupri-Verbindungen<sup>1)</sup>, von Chromo-<sup>2)</sup> und Chromi-Salzen usw. hervorgeht, so war der Gang der Untersuchung gegeben: es waren Verbindungen des Vanadiums<sup>3)</sup> in seinen sämtlichen Wertigkeitsstufen mit demselben Element qualitativ und quantitativ auf ihre Magnetisierbarkeit zu prüfen. Für diesen Zweck kamen zunächst die Sauerstoff-Verbindungen in Betracht.

Es sind im ganzen vier Vanadoxyde bekannt,  $\text{VO}$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$ ,  $\text{VO}_2$  und  $\text{V}_2\text{O}_5$ ; diese sind auch — abgesehen von dem Monoxyd  $\text{VO}$  — leicht zugänglich.

#### Das Monoxyd $\text{VO}$ ,

welches s. Z. von Berzelius für metallisches Vanadium gehalten wurde, ist bisher noch nicht in reinem Zustande dargestellt worden. Da die in der Literatur<sup>4)</sup> beschriebenen Methoden durchweg von dem Oxychlorid  $\text{VOCl}_3$  ausgehen, so haben wir zunächst versucht, die Dämpfe des Oxychlorids in einer Wasserstoffatmosphäre unter Verwendung einer glühenden Platin- bzw. Nickelspirale zu reduzieren. Die erwartete Reaktion tritt auch ein, aber das gebildete Monoxyd haftet ausschließlich an dem Glühdraht, welchen es fest umhüllt, so daß die Ausbeute sehr zu wünschen übrig läßt. Dazu kommen die Schwierigkeiten, eine Verunreinigung durch die Zersetzungsprodukte des leicht hydrolysierbaren Oxychlorides zu verhindern. Das auf diesem Wege erhaltene grauschwarze Oxyd ist zwar ganz chlorfrei, enthält aber der Analyse zufolge 3% V weniger als die Theorie für  $\text{VO}$  verlangt.

Wir fanden dann eine bequeme Darstellungsmethode in der Reduktion des festen Oxychlorids  $\text{VOCl}_3$ , welches nach der Vorschrift von O. Ruff und H. Lickfett<sup>5)</sup> durch Erhitzen des Trichlorids im Kohlensäurestrom jetzt relativ leicht zugänglich ist. Dieses Oxychlorid geht beim Glühen in einem sorgfältig gereinigten Wasserstoffstrom

<sup>1)</sup> Vergl. St. Meyer, Sitzungsber. d. Wiener Akad. 108, 869 [1899].

<sup>2)</sup> Bisher nur in Lösung untersucht; vergl. Quincke, W. 24, 347 [1885].

<sup>3)</sup> Die Vanadinverbindungen eignen sich für eine solche Untersuchung besonders gut, da sie leicht eisenfrei zu erhalten sind.

<sup>4)</sup> Vergl. Berzelius, Pogg. Ann. 22, 1 [1831] und Roscoe, A. Suppl. 6, 82 [1867].

<sup>5)</sup> B. 44, 518 [1911].

allmählich in das Monoxyd über. Der Inhalt der Schiffchen muß rein schwarz aussehen (VOCl ist braun); im übrigen erkennt man das Ende der Reaktion an dem Ausbleiben der Chlorreaktion einer Probe der erkalteten Masse. Die Umsetzung erfordert etwa 12–16 Stunden bei den Temperaturen eines gewöhnlichen Verbrennungsofens.

0.2340 g Sbst.: 34.8 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ . — 0.1006 g Sbst.: 15.2 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ .

VO. Ber. V 76.19. Gef. V 76.25, 76.12.

Das Vanadiummonoxyd stellt ein rein schwarzes, amorphes Pulver dar, welches sich in verdünnten Säuren — ohne Gasentwicklung<sup>1)</sup> — zu einer rein blauen Lösung auflöst; es ist auffallend beständig. Die Dichte beträgt 5.758 bei 14°. Vanadiummonoxyd ist — namentlich im gepreßten Zustande — ein Leiter der Elektrizität<sup>2)</sup>.

Die übrigen Vanadiumoxyde wurden nach den bekannten bewährten Methoden dargestellt.

Schon ein roher Vergleich der vier Oxyde zeigte, daß die erwarteten Unterschiede in den magnetischen Eigenschaften tatsächlich vorhanden sind, und zwar nimmt die Suszeptibilität ab mit steigendem Sauerstoffgehalt bzw. mit zunehmender Wertigkeit: das Pentoxyd ist sehr schwach magnetisch, das Monoxyd dagegen relativ stark; die beiden anderen Oxyde liegen dazwischen.

Die magnetischen Messungen wurden mit Hilfe der Pascalschen Wage<sup>3)</sup> ausgeführt; Pascal benutzte als Normalsubstanz Wasser, wir zogen eine Ferrichloridlösung vom spez. Gew. 1.1439 vor, deren Suszeptibilität durch eine von Hrn. Prof. P. Weiß-Zürich freundlichst zur Verfügung gestellte Manganochloridlösung ( $\chi = +46.09 \cdot 10^{-6}$ ) geeicht war<sup>4)</sup>. Die spezifische Suszeptibilität  $\chi$  wurde berechnet nach der Formel  $\chi = \frac{K_0}{d} + \frac{F}{F'} \frac{(\kappa' - \kappa_0)}{e}$  (hierin bedeuten F bzw. F' den beobachteten Druck bzw. den Druck auf die Normalsubstanz,  $\kappa'$  und  $\kappa_0$  die Suszeptibilität der Normalsubstanz bzw. der Luft<sup>5)</sup>, d und  $\rho$  die wirkliche und die scheinbare Dichte der Substanz).

VO (bei 15°).  $d = 5.758$ ,  $\rho = 0.3457$ , F bei 3 Amp. = 0.197 g, F' bei 3 Amp. = 0.018 g.

Danach ist  $\chi = +50.06 \cdot 10^{-6}$ .

<sup>1)</sup> Vergl. Abegg, Handbuch d. anorgan. Chemie, Bd. III, 3, 704.

<sup>2)</sup> Eine Pastille von 0.6 cm Länge und 0.4 cm Durchmesser zeigte einen Widerstand von 0.366 Ohm bei Zimmertemperatur; beim Stromdurchgang erwärmt sich die Pastille schnell, wobei der Widerstand abnimmt.

<sup>3)</sup> C. r. 150, 1054 [1910].

<sup>4)</sup> Eine genaue Beschreibung der Versuchsanordnung, sowie eine Ableitung der benutzten Formel gedenken wir an anderem Orte zu veröffentlichen.

<sup>5)</sup>  $\kappa_0$  wurde zu  $0.025 \cdot 10^{-6}$  angenommen,  $\kappa_1$  zu  $15.838 \cdot 10^{-6}$ .

$V_2O_3$  (bei  $15^\circ$ ).  $d = 4.720$ ,  $\rho = 0.6569$ .

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
7	0.0450	0.0784	13.82
6	0.0356	0.0600	13.96

Danach ist  $\chi$  im Mittel = + **13.88**  $\cdot 10^{-6}$ .

$VO_2^1)$  (bei  $13^\circ$ ).  $d = 4.399$ ,  $\rho = 1.1434$ .

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0253	0.0932	3.75
7	0.021	0.0784	3.71

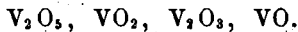
Danach ist  $\chi$  im Mittel = + **3.73**  $\cdot 10^{-6}$ .

$V_2O_5$  (bei  $15^\circ$ ).  $d = 3.320$ ,  $\rho = 0.6792$ :

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0035	0.0932	0.88
7	0.0028	0.0784	0.83

Danach ist  $\chi$  im Mittel = + **0.86**  $\cdot 10^{-6}$  <sup>2)</sup>.

Aus diesen Messungen ergibt sich, daß die Oxyde des Vanadiums nach zunehmender Suszeptibilität sich folgendermaßen ordnen:



Besonders bemerkenswert ist die relativ große Suszeptibilität des Monoxydes, namentlich im Vergleich zu derjenigen des Metalles; VO ist stärker magnetisch, als Mangandioxyd, Chromioxyd und ca.  $\frac{1}{2}$ -mal so stark magnetisch, wie Ferrioxyd. Auch der Unterschied zwischen  $V_2O_5$  und  $VO_2$  ist beträchtlich. Die Suszeptibilität des Pentoxyds ist minimal. Das Monoxyd — in gepreßtem Zustande magnetisiert — zeigt bei der Untersuchung am Magnetometer deutliche Remanenz an.

Nach diesen Ergebnissen lag die Frage nahe, ob sich bei den Sulfiden eine ähnliche Regelmäßigkeit zu erkennen gibt. Sicher bekannt sind bisher folgende Sulfide:  $VS$ ;  $V_2S_3$  und  $V_2S_5$ . In der Literatur ist auch noch ein Disulfid,  $VS_2$ , beschrieben <sup>3)</sup>, das aber auch als Oxysulfid,  $VOS$ , bezeichnet wird. Wir fanden, daß der aus einer sauren  $VO_2$ -Lösung durch Schwefelammonium entstehende braune, schnell schwarz werdende Niederschlag der Hauptsache nach aus Oxy-

<sup>1)</sup> Dargestellt durch Erhitzen äquimolekularer Mengen von Sesquioxyd und Pentoxyd.

<sup>2)</sup> St. Meyer (a. a. O.) fand für  $V_2O_5$   $\chi$  (umgerechnet aus \*) =  $0.48 \cdot 10^{-6}$  bei  $20^\circ$

<sup>3)</sup> Berzelius, Pogg. Ann. **22**, 1 [1831].

sulfid besteht<sup>1)</sup>, so daß auf eine Untersuchung des Disulfides verzichtet werden mußte.

### Das Monosulfid, VS,

soll nach den Angaben in der Literatur<sup>2)</sup> durch Glühen von  $V_2S_3$  im Wasserstoffstrom entstehen. Wir fanden, daß hierzu relativ hohe Temperaturen (1100—1200°) erforderlich sind, und auch dann dauert der Reduktionsprozeß fast 2 Tage. Ein ganz reines Monosulfid konnten wir trotzdem nicht gewinnen: die Präparate zeigten stets bei der Analyse ein Plus (fast 1 %) an Schwefel an. Der Vanadiumgehalt stimmte etwas besser mit dem berechneten Prozentgehalt überein:

0.2332 g Sbst.: 27.7 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $KMnO_4$ .

VS. Ber. V 61.4. Gef. V 60.9.

Später fanden wir einen neuen und bequemeren Weg zur Gewinnung des Monosulfides in der Einwirkung von reinem Schwefelwasserstoffgas auf das jetzt leichter zugängliche Monoxyd (s. o.) nach der Gleichung:  $VO + H_2S = VS + H_2O$ .

Die Umsetzung erfordert bei Rotglut nur einige Stunden. Indessen gelang es auch nach dieser Methode nicht, ein ganz reines Monosulfid zu gewinnen.

Das Vanadosulfid bildet ein unansehnliches, dunkelbraunes Pulver, welches in Alkalien und in Salzsäure unlöslich ist, dagegen von kalter, konzentrierter, sowie von warmer, verdünnter Salpetersäure aufgelöst wird; es ist relativ beständig. Beim Erhitzen an der Luft geht es unter Schwefeldioxydentwicklung in Pentoxyd über.

Vanadiumsesquisulfid,  $V_2S_3$ , wurde durch Erhitzen von  $V_2O_3$  im Schwefelwasserstoffstrom dargestellt<sup>3)</sup>; es bildet ein schwarzes, amorphes Pulver.

0.1594 g Sbst.: 0.5756 g  $BaSO_4$ .

$V_2S_3$ . Ber. S 49.53. Gef. S 49.58.

Vanadiumpentasulfid,  $V_2S_5$ <sup>4)</sup>, wurde gewonnen durch Erhitzen von  $V_2S_3$  mit etwas mehr als der berechneten Menge Schwefel auf 400° im zugeschmolzenen Rohr; die Einwirkung dauerte 24 Stunden. Der nicht in Reaktion getretene Schwefel wurde mit Schwefel-

<sup>1)</sup> Die Analyse ergab 51.03 % V und 31.11 % S, während sich für VOS 51.2 % V bzw. 32.1 % S berechnen.

<sup>2)</sup> Vergl. Kay, Soc. 37, 728.

<sup>3)</sup> Vergl. Berzelius, a. a. O. und Safarik, Wien. Akad. Ber. 33, I, 47, 246.

<sup>4)</sup> Vergl. Kay, Soc. 37, 728.

kohlenstoff entfernt. Das Pentasulfid bildet ein schwarzes Pulver, das in Salpetersäure löslich ist.

0.2561 g Sbst.: 0.9496 g BaSO<sub>4</sub>.

V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>. Ber. S 60.02. Gef. S 60.91.

Die magnetische Untersuchung der drei Sulfide lieferte folgende Zahlen:

VS (bei 16°).  $d = 4.200$ ,  $\rho = 0.8288$ .

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
7	0.0292	0.0784	7.11
6	0.0230	0.0600	7.31

Danach ist  $\chi$  im Mittel = + 7.22 · 10<sup>-6</sup>.

V<sub>2</sub>S<sub>3</sub> (bei 16°).  $d = 4.000$ ,  $\rho = 0.6659$ .

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0346	0.0932	8.82
7	0.0300	0.0784	9.08

Danach ist  $\chi$  im Mittel = + 8.95 · 10<sup>-6</sup>.

V<sub>2</sub>S<sub>2</sub> (bei 15°).  $d = 3.000$ ,  $\rho = 0.6274$ .

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
7	0.0400	0.0784	12.51
6	0.0344	0.0600	12.61

Danach ist  $\chi$  im Mittel = + 12.56 · 10<sup>-6</sup>.

Das Oxydsulfid, VOS (s. o.), zeigte bei 15° eine mittlere spezifische Suszeptibilität von 3.94 · 10<sup>-6</sup>; diese ist von derselben Größenordnung, wie die Suszeptibilität des Dioxydes, VO<sub>2</sub> (s. o.).

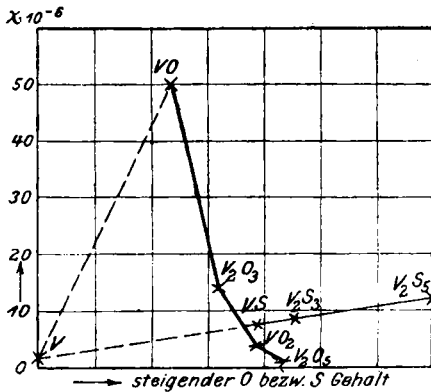
Wie man sieht, haben auch die Sulfide des Vanadiums verschiedene Suszeptibilitäten, indessen sind die Unterschiede bei weitem nicht so groß, wie in der Reihe der Oxyde. Sehr merkwürdig ist auch die Tatsache, daß die Reihenfolge der Sulfide nach ihrer Magnetisierbarkeit gerade derjenigen der Oxyde entgegengesetzt ist; die Vanadiumsulfide ordnen sich nach zunehmender Suszeptibilität folgendermaßen:

VS, V<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, V<sub>2</sub>S<sub>5</sub>.

Daraus geht hervor, daß die zweite Komponente von bestimmendem Einfluß auf die Suszeptibilität von solchen einfachen Verbindungen der paramagnetischen Metalle sein kann. In diesem Falle ist natürlich zu beachten, daß der Sauerstoff relativ stark paramagnetisch ist, während der Schwefel zu den diamagnetischen Elementen gehört<sup>1)</sup>.

<sup>1)</sup> Irgend eine Gesetzmäßigkeit hinsichtlich des Einflusses der Komponenten auf den Zahlenwert der Suszeptibilität von Verbindungen scheint allerdings nicht zu existieren.

Die gefundenen Beziehungen zwischen spezifischer Suszeptibilität und stöchiometrischer Zusammensetzung treten besonders klar in der



graphischen Darstellung hervor, wie aus nebenstehendem Diagramm zu ersehen ist, in welchem die Suszeptibilitäten der Oxyde und Sulfide des Vanadiums als Ordinaten, der prozentische Sauerstoff- bzw. Schwefelgehalt als Abszissen auftreten. Besonders bemerkenswert ist, daß die Sulfide unter sich und Vanadium selbst auf einer geraden Linie liegen, während jedem Oxyd ein Knick in der Kurve zukommt.

Endlich haben wir noch zwei andere Verbindungen des Vanadiums untersucht, und zwar solche, in denen das Element zweifellos dreiwertig ist, um zu sehen, ob ihre Suszeptibilitäten ungefähr von der Größenordnung der Magnetisierungszahl des Sesquioxides sind. Es handelte sich um das Nitrid VN und um das Oxychlorid VOCl (siehe oben).

VN (bei 12.5°): 0.2091 g Sbst.: 31.3 ccm  $\frac{1}{10}$ -n.  $\text{KMnO}_4$ .

VN. Ber. V 76.73. Gef. V 76.32.

$d = 5.630$ ,  $\rho = 0.6104$ .

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0145	0.0932	4.03
7	0.0121	0.0784	4.02
6	0.0100	0.0600	4.32

Danach ist  $\chi$  im Mittel = + **4.13** · 10<sup>-6</sup>.

VOCl (bei 16°).  $d = 2.824$ ,  $\sigma = 0.4184$ .

Amp.	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$
8	0.0664	0.0932	26.93
7	0.0586	0.0784	27.37

Danach ist  $\chi$  im Mittel = + **27.16** · 10<sup>-6</sup>.

Das Vanadiumnitrid ist somit recht schwach magnetisch; der diamagnetische Stickstoff hat offenbar eine ungünstige Wirkung. Die Suszeptibilität des Oxychlorides ist hingegen beinahe doppelt so groß, wie diejenige des Sesquioxides.

<sup>1)</sup> Dargestellt durch Erhitzen von Trioxyd im Ammoniakstrom.

Die jüngst von Pierre Weiß aufgestellte Magnetonen-Theorie<sup>1)</sup> veranlaßte uns, aus unseren Messungen der Suszeptibilitäten der Oxyde und Sulfide des Vanadiums die Magnetonzahlen dieser Verbindungen zu berechnen<sup>2)</sup>. Die Magnetonzahl ist zwar nur beim absoluten Nullpunkt ein Maß der Magnetisierbarkeit, aber es schien uns doch von großem Interesse zu sein, die Unterschiede festzustellen, die sich bei dieser neuen Konstante<sup>3)</sup> für die einzelnen Wertigkeitsstufen des Vanadiums ergeben.

Die erhaltenen Zahlen sind in der nachstehenden Tabelle vereinigt (in derselben bedeuten  $\chi$  die spezifische Suszeptibilität,  $\sigma m$  die molekulare Sättigung,  $n = \frac{\sigma m}{1123.5}$ ,  $n'$  die abgerundete ganze Magnetonzahl).

	$\chi \cdot 10^{-6}$	$\sigma m$	$n$	$n'$
VO	+ 50.06	15 574	13.90	14
V <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ 13.88	12 269	10.92	11
VO <sub>2</sub>	+ 3.73	4 708	4.19	4
V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	+ 0.86	3 442	2.99	3
VS	+ 7.22	6 583	5.86	6
V <sub>2</sub> S <sub>3</sub>	+ 8.95	11 239	10.00	10
V <sub>2</sub> S <sub>5</sub>	+ 12.55	13 699	11.90	12
VOCl	+ 27.16	14 813	13.18	13
VN	+ 4.13	4 379	3.92	4

Die Tabelle zeigt, daß die Unterschiede<sup>4)</sup> zwischen den aus den Suszeptibilitäten berechneten Magnetonzahlen ( $n$ ) und den ganzen Zahlen ( $n'$ ) — abgesehen von dem Wert für VS — nur gering sind; für V<sub>2</sub>S<sub>3</sub> wurde überhaupt keine Abweichung gefunden. Die nicht ganz befriedigende Zahl für VS ist jedenfalls darauf zurückzuführen, daß das Monosulfid, wie oben erwähnt, nicht in ganz reinem Zustande erhalten werden konnte.

Im übrigen sieht man, daß die Magnetonzahl mit der Suszeptibilität zu- bzw. abnimmt, ohne daß Proportionalität bestände; das

<sup>1)</sup> C. r. 152, 79, 187, 367, 688 [1911]; Arch. sc. phys. et nat. Gen. [4] 31, 5 [1911]; vergl. auch E. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911, S. 105 ff.

<sup>2)</sup> Hierauf soll in einer Veröffentlichung an anderem Orte näher eingegangen werden.

<sup>3)</sup> Die Magnetonzahl scheint gerade für Verbindungen sehr charakteristisch zu sein, da hier nicht, wie bei den ferromagnetischen Metallen, verschiedene Zahlen — je nach den äußeren Bedingungen — vorkommen.

<sup>4)</sup> Die prozentische Abweichung  $100 \frac{n' - n}{n}$  ist bei Substanzen mit kleiner Magnetonzahl natürlich augenfälliger.



Monoxyd, welches unter den bisher untersuchten Vanadinverbindungen die größte Suszeptibilität besitzt, hat auch die höchste Magnetonzahl (14). Die Magnetonzahl des Pentoxydes (3) ist die kleinste, welche bisher an festen paramagnetischen Verbindungen gefunden wurde. Die Magnetonenzahlen der Vanadinverbindungen sind überhaupt kleiner als diejenigen der bisher untersuchten Chrom- und Manganverbindungen<sup>1)</sup> und besonders der Eisensalze, und es ist daher wahrscheinlich, daß die Magnetonenzahlen von Verbindungen der hier in Betracht kommenden Metalle der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems (vom Atomgewicht 56 bis zum Atomgewicht 48.1) mit sinkendem Atomgewicht immer kleiner werden. Mit dem links vom Vanadium stehenden Titan bzw. dessen Verbindungen, deren magnetochemische Untersuchung wir jetzt in Angriff genommen haben, wird wohl das Minimum erreicht sein, da das darauf folgende Scandium — wenigstens als Oxyd — diamagnetisch ist.

Straßburg, im Januar 1912.

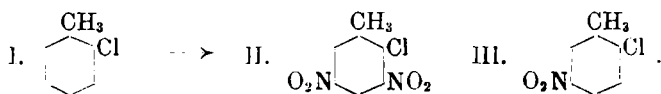
### 33. W. Borsche und A. Fiedler:

#### Über 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol.

[Aus dem Allgemeinen Chemischen Institut der Universität Göttingen.]

(Eingegangen am 15. Januar 1912.)

Nach Nietzki und Rehe<sup>2)</sup> soll *o*-Chlor-toluol (I) bei energischem Nitrieren im wesentlichen 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol (II) vom Schmp. 45° liefern:



Diese Angabe schien uns in zweifacher Beziehung auffallend — einmal, weil danach 3,5-Dinitro-2-chlor-toluol bei fast derselben Temperatur schmelzen würde wie die 5-Mononitroverbindung (III), die sich bei 44° verflüssigt<sup>3)</sup>, und zweitens, weil beim Nitrieren von *o*-Chlortoluol nach sonstigen Erfahrungen kein einheitliches Reaktionsprodukt, sondern ein Gemisch verschiedener Isomerer zu erwarten ist; denn sowohl .CH<sub>3</sub> wie .Cl dirigieren Nitrogruppen, die nach ihnen

<sup>1)</sup> Die bisher im festen Zustande untersuchten Chromverbindungen enthalten 20 Magnetonen, die Manganoxyde 15—29 Magnetonen.

<sup>2)</sup> B. **25**, 3005 [1892].

<sup>3)</sup> Goldschmidt und Hönig, B. **20**, 200 [1887].