

## 32. E. Wedekind:

Die Magnetisierbarkeit der seltenen Erden<sup>1)</sup>.

(Nach Versuchen von P. Hausknecht).

(Aus dem Chemischen Institut der ehem. deutschen Universität Straßburg.)

(Eingegangen am 9. November 1920.)

Eine besondere Gruppe von paramagnetischen Substanzen bildet ein Teil der seltenen Erden<sup>2)</sup>, ihre Magnetisierbarkeit ist etwa von der Größenordnung des Paramagnetismus der Cuprisalze. Je eine diamagnetische Erde findet sich in den beiden Hauptgruppen (Cerit- und Yttererden), nämlich das Scandiumoxyd und das Lanthanoxyd. Da die Reindarstellung mancher seltener Erden bekanntlich große Schwierigkeiten macht, so war die Ermittlung zuverlässiger Werte<sup>3)</sup> der magnetischen Suszeptibilität abhängig von dem Fortschritt der Trennungverfahren; deswegen konnten die schon frühzeitig vermuteten Beziehungen der magnetischen Eigenschaften zu den Atomgewichten der zugehörigen Elemente erst in den letzten Jahren studiert werden. Die Elemente müssen wegen der besonderen Schwierigkeiten zu ihrer Reindarstellung einstweilen ausscheiden<sup>4)</sup>: man kann nur die reinen Oxyde oder gewisse Salze zum Vergleich heranziehen und auswerten. Urbain und Jantsch<sup>5)</sup> haben schon vor einiger Zeit diese Beziehungen studiert und zwei Maxima, eins in der Cer-, ein anderes in der Yttergruppe festgestellt.

Im Verlaufe meiner magnetochemischen Untersuchungen habe ich mich bemüht, die noch vorhandenen Lücken auszufüllen und die bisher bekannt gewordenen Daten an spektroskopisch reinen Materialien, die mir in entgegenkommender Weise von bekannten Spezialforschern,

<sup>1)</sup> Magnetochemische Untersuchungen, VIII.; letzte Mitteilung s. B. 48, 105 ff. [1915].

<sup>2)</sup> Zu den seltenen Erden im weiteren Sinne werden häufig auch die Oxyde des Zirkoniums und Thoriums gerechnet; sie können bei dieser Untersuchung nicht in Betracht gezogen werden.

<sup>3)</sup> Das von St. Meyer (vergl. Sitzungsber. Akad. Wissensch. Wien 110 [1901] u. 111 [1902]) ermittelte Verhältnis Pr:Nd:Sm:Gd:Er = 2:5:10:23:40 ist wegen ungenügender Reinheit der gewonnenen Oxyde nicht genau. Besonders merkwürdige Ergebnisse wurden mit gelösten Salzen erhalten; danach würde Erbium noch vor dem Eisen (-Ion), ebenso Gadolinium und Samarium vor dem Kobalt, das Cer vor dem Kupfer stehen usw.; vergl. E. Wedekind, Magnetochemie (Berlin 1911), S. 66 u. 89 ff.

<sup>4)</sup> Die von Owen (W. 37, 657) gemessenen Erdmetalle (Cer, Erbium usw.) waren so unrein, daß die erhaltenen Zahlen so gut wie wertlos sind.

<sup>5)</sup> C. r. 147, 1286 [1908].

wie Auer v. Welsbach, R. J. Meyer u. a. zur Verfügung gestellt waren, nachzuprüfen<sup>1)</sup>). Besonders wichtig war ein zuverlässiger Wert für das Erbiumoxyd, das als ziemlich stark paramagnetisch gilt, aber noch nicht in reinem Zustande gemessen ist<sup>2)</sup>), ebenso sichere Daten für Lanthan und Cer.

Außer den Oxyden wurden fast sämtliche wasserfreien Sulfate gemessen<sup>3)</sup>), außerdem auch einige Oxalate. Daß bei diesen Salzen Reihenfolge und Größenordnung der Magnetisierbarkeit den Beobachtungen an den Oxyden selbst parallel ging, erhärtete die Brauchbarkeit des gewonnenen Zahlenmaterials. Nach steigendem Atomgewicht erhielten wir folgende Reihe für den Atommagnetismus<sup>4)</sup>  $\chi_a \cdot 10^{-6}$ :

	Oxyde	Sulfate	Oxalate
Sc . . . . .	— 1.2	— 62.5	— 65
Y . . . . .	+ 8.7	— 57	
La . . . . .	— 18.3	— 84	
Ce <sup>III</sup> ) . . . . .		+ 2200	
Ce <sup>IV</sup> 5) . . . . .	+ 74.4	+ 37.5	
Pr . . . . .	+ 4740	+ 5100	+ 5000
Nd . . . . .	+ 5100	+ 5270	+ 5380
Sm . . . . .	+ 8300		
Gd . . . . .	+ 9850		+ 9430
Er . . . . .	+ 40 600	+ 36 700	+ 35 800

Hierzu ist zunächst zu bemerken, daß die Lanthan-, Yttrium- und Scandium-Verbindungen zu schwach dia- bzw. paramagnetisch sind, als daß die Werte sehr genau sein könnten. Ferner ist auffallend, daß der Atommagnetismus des Gadoliniums (Präparat von Wirth) erheblich abweicht von dem von Urbain an seinem Material ermit-

<sup>1)</sup> Wir erhielten Cer-, Lanthan-, Scandium- und Yttriumoxyd von Hrn. R. J. Meyer-Berlin, Erbinerde von Hrn. Auer v. Welsbach, Neodym- und Praseodymoxalat sowie Samariumoxyd von Hrn. Muthmann und endlich Gadoliniumoxalat von Hrn. Wirth.

<sup>2)</sup> St. Meyer hat zwei sehr abweichende Werte für  $\chi$  (+ 417.8 und + 63.8) ermittelt.

<sup>3)</sup> Die Messungen wurden mit der magnetischen Wage in der früher beschriebenen Weise (vergl. B. 45, 264 [1912]) ausgeführt.

<sup>4)</sup> Derjenige Bruchteil des Molekularmagnetismus, der einem Grammatom des betreffenden magnetischen Elementes entspricht.

<sup>5)</sup> Außer diesem Cerpräparate von R. J. Meyer wurden noch zwei weitere Cerioxyd-Präparate gemessen, von denen eines aus dem Moissanschen Laboratorium stammte. Die erhaltenen Zahlen wichen jedoch von denjenigen des Meyerschen Präparates erheblich ab; die Unterschiede werden wahrscheinlich weniger auf den verschiedenen Reinheitsgrad als auf die unterschiedliche Struktur je nach der Darstellung zurückzuführen sein.

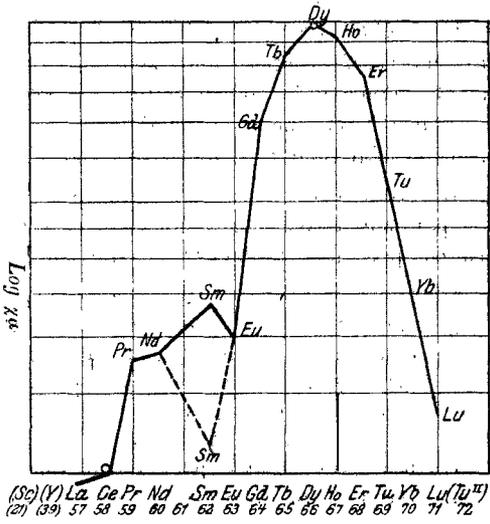
telten Wert ( $\chi_a = +29000$ ), der aus w. u. zu erörternden Gründen als der wahrscheinlichere zu betrachten ist. Es fehlt jetzt nur noch Thulium, das bisher noch nicht in einwandfreiem Zustand zur Verfügung stand.

Die neuen Zahlen sowie die älteren Daten von Urbain und Jantsch<sup>1)</sup> sowie von St. Meyer wurden nun benutzt, um eine neue Atommagnetismus-Atomgewicht-Kurve zu zeichnen, für welche folgende Zahlen der früheren Autoren verwendet wurden:

Oxyd von	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Yb	Lu
$\chi_a \cdot 10^{-6}$	5900	29 200	43 400	53 700	50 000	9150	1890

Die Werte für Scandium und Yttrium wurden nicht in die Kurve mit aufgenommen, da dieselben ihrer Kleinheit halber — namentlich in dem für die Veröffentlichung gebotenen verkleinerten Maßstabe — nicht zur Geltung kommen würden. Es ist aber nicht unwichtig, daß in dieser kleinen Gruppe das erste — wenn auch sehr flache — Maximum beim Yttrium<sup>2)</sup> liegt.

In dem nebenstehenden Diagramm sind auf der horizontalen Achse statt der Atomgewichte die Ordnungszahlen der seltenen Erdmetalle abgetragen — unter Berücksichtigung der Lücke, die nach den neuesten Forschungen durch das noch fehlende Erdmetall (Nr. 61) — zwischen Neodym und Samarium — gegeben ist; auf der vertikalen Achse sind die Logarithmen von  $\chi_a$  abgetragen.



<sup>1)</sup> Aus der Originalarbeit (loc. cit.) ist nicht zu ersehen, ob die dort angegebenen Werte die sog. Magnetisierungskoeffizienten ( $\chi$ ) bedeuten oder die spezifischen Suszeptibilitäten  $\chi$ ; im Anschluß an St. Meyer haben wir uns zu der letzteren Ansicht als der wahrscheinlicheren entschlossen, zumal sich nur so die verschiedenen Messungsergebnisse zu einem einheitlichen Bild zusammenstellen lassen.

<sup>2)</sup> Der Paramagnetismus des Yttriums, der früher auf einen geringen Eisen- bzw. Erbiumgehalt zurückgeführt wurde, dürfte durch die Messung an dem sehr feinen Meyerschen Präparat jetzt außer Zweifel stehen.

Es sind im ganzen drei Maxima vorhanden; abgesehen von dem in der Figur nicht wiedergegebenen sehr flachen Maximum beim Yttrium, liegt ein niedriges Maximum zunächst in der Ceritgruppe beim Neodym oder beim Samarium, je nachdem man das Muthmannsche Samarium-Präparat ( $\chi_a = +8300$ ) oder dasjenige von Urbain und Jantsch ( $\chi_a = +1130$ ) als das reinere gelten lassen will; erstere Annahme erhält dadurch eine gewisse Stütze, daß sowohl St. Meyer<sup>1)</sup> als auch Du Bois und Liebknecht<sup>2)</sup> früher für Samarium<sup>3)</sup> Zahlen erhalten haben, die höher liegen als die für Neodym. Das Praseodym ist in Übereinstimmung mit älteren Angaben etwas schwächer magnetisch als das Neodym. Für Cer ist wegen der Nichtexistenz des Cerooxydes  $Ce_2O_3$ , der aus dem Cerosulfat abgeleitete Wert eingesetzt, da die Zahl für das Cerioxyd (mit vierwertigem Cer)<sup>4)</sup> wegen der abweichenden Valenz in der Kurve nicht verwendbar ist. Vom Europium ab steigt die Kurve ziemlich steil und gleichmäßig über Gadolinium<sup>5)</sup> und Terbium zu dem hohen beim Dysprosium liegenden Maximum, um dann — ohne jeden Knick — über Holmium, Erbium, Ytterbium (Aldebaranium) und Lutetium (Cassiopeium) ziemlich steil abzufallen. Es fehlt auf dem absteigenden Ast lediglich der Atommagnetismus des Thuliums; die in der Kurve noch vorhandene Lücke darf aber wohl nach dem ganzen Verlauf als der zukünftige Platz des Thuliums angesehen werden.

Die Erdelemente der Cer- und Yttergruppe bilden somit eine paramagnetische Gruppe für sich, deren Fortsetzung die sehr schwach paramagnetischen Elemente Tantal, Wolfram und Os-

<sup>1)</sup> s. Fußnote 3 S. 253 und B. 33, 320 [1900].

<sup>2)</sup> s. u. a. B. 32, 3346 [1899]; die dort mitgeteilten Zahlen sind zwar aus Lösungen gewonnen, gehen aber den Meyerschen Daten, die sich auf feste Substanzen beziehen, parallel.

<sup>3)</sup> In dem Diagramm ist das mit der Zahl von Urbain und Jantsch sich ergebende Kurvenstück punktiert gezeichnet. Mit dem höheren Wert des Muthmannschen Präparates entsteht ein Knick in der Kurve, weil das Europium dann schwächer magnetisch erscheint als das Samarium.

<sup>4)</sup> Auch hier bestätigt sich die früher gefundene Regel (vergl. u. a. Wedekind und Horst, B. 48, 105 [1915]), daß die Suszeptibilität mit steigender Valenz in Verbindungen desselben Elementes abnimmt: die Differenz für  $\chi_a$  aus Cero- und Cersulfat beträgt 2162; dasselbe ergab der Vergleich des Sesquioxydes mit dem Dioxyde des Praseodyms (s. w. u.).

<sup>5)</sup> Es wurde der Urbainsche Wert eingesetzt, welcher zu dem gleichmäßigen Verlauf der Kurve führt; die aus dem Wirthschen Gadolinium-Präparat abgeleitete Magnetisierungszahl würde einen weiteren Knick herbeiführen.

Messungen<sup>1)</sup>.

	$\varrho$	Amp	F	F'	$\chi \cdot 10^{-6}$	$\chi \Delta \cdot 10^{-6}$
Scandiumoxyd (R. J. Meyer)	0.704	8	- 0.0002	+ 0.0921	- 0.02	- 1.2
Scandiumoxalat (R. J. Meyer)	0.446	8	- 0.0007	+ 0.0921	0.28	- 65
Scandiumsulfat, wasserfr.	0.709	8	0.0014	+ 0.0921	- 0.33	- 62
Yttriumoxyd (R. J. Meyer)	0.742	8	+ 0.0003	+ 0.0921	+ 0.08	+ 8.7
Yttriumsulfat, wasserfr.	1.183	8	0.0016	+ 0.0921	0.24	- 57
Lanthanoxyd (R. J. Meyer)	1.335	8	0.0008	+ 0.0921	0.11	- 18.3
Lanthansulfat, wasserfr.	0.638	8	- 0.001	+ 0.0921	0.30	- 84
Cerioxyd (R. J. Meyer)	1.090	8	+ 0.0024	+ 0.0921	+ 0.43	+ 74
Cerioxyd (Moissan)	2.659	8	+ 0.0012	+ 0.0921	+ 0.09	+ 15.2
Cerisulfat, wasserfr. (R. J. Meyer)	0.809	8	+ 0.0004	+ 0.0921	+ 0.11	+ 37
Cerosulfat, wasserfr.	1.103	8	+ 0.0451	+ 0.0921	+ 7.8	+ 2200
Praseodymoxyd (Chenal, Douillet)	0.742	5	+ 0.0517	+ 0.0425	+ 28.8	+ 4740
Praseodymoxalat, kryst. (Muthmann)	0.449	5	+ 0.0149	+ 0.0425	+ 13.7	+ 5000
Praseodymsulfat, wasserfr., aus Pr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0.986	5	+ 0.0426	+ 0.0425	+ 17.9	+ 5100
Praseodymdioxyd (aus Oxalat, Muthmann)	0.784	5	+ 0.0296	+ 0.0423	+ 15.6	+ 2700
Neodymoxyd	1.086	2	+ 0.0140	+ 0.0075	+ 30.3	+ 5100
Neodymoxalat, kryst. (Muthmann)	0.625	5	+ 0.0222	+ 0.0425	+ 14.7	+ 5400
Neodymsulfat, wasserfr.	1.142	5	+ 0.0507	+ 0.0425	+ 18.3	+ 5300
Samariumoxyd (Muthmann)	0.787	2	+ 0.0159	+ 0.0075	+ 48	+ 8300
Gadoliniumoxyd	0.575	2	+ 0.0133	+ 0.0075	+ 54	+ 9800
Gadoliniumoxalat, kryst. (Wirth)	0.585	2	+ 0.0062	+ 0.0075	+ 25	+ 9400
Erbiumoxyd (Auer)	1.498	2	+ 0.1352	+ 0.0075	+ 212	+ 40 600
Erbiumoxalat, kryst. (Auer)	0.845	2	+ 0.0338	+ 0.0075	+ 94	+ 36 000
Erbiumsulfat, wasserfr. (Auer)	1.214	2	+ 0.0608	+ 0.0075	+ 118	+ 36 700

<sup>1)</sup> Über die Bedeutung von  $\varrho$ , F usw. vergl. B. 45, 264 [1912]; F ist immer der Mittelwert von mehreren Einzelmessungen.

mium<sup>1)</sup> bilden: es ist also vorauszusehen, daß das noch unbekannte, auf Grund des periodischen Systems der Ordnungszahlen zu erwartende Erdmetall  $Tu^{II}$  (Nr. 72) ebenfalls paramagnetisch sein wird, und zwar etwas schwächer als Lutetium.

Die magnetischen Eigenschaften der seltenen Erden geben eine übersichtliche periodische Beziehung, die auf Grund anderer Eigenschaften auch sonst<sup>2)</sup> hervortritt. Die Gruppe der seltenen Erd-elemente vom Lanthan bis zum Lutetium erscheint dadurch nicht so isoliert, was besonders bei der allgemeinen Suszeptibilität-Atomgewichtskurve von Honda<sup>3)</sup> in die Augen fällt, wenn man die dort noch vorhandene Lücke, die von den seltenen Erdmetallen herrührt, durch die hier wiedergegebene besondere Kurve ausfüllt. Auch die magnetische Reihe<sup>4)</sup> (beginnend mit den ferromagnetischen bzw. stark paramagnetischen Elementen und endigend mit den relativ stark diamagnetischen Elementen) kann jetzt vervollständigt werden durch Einreihung der dia- bzw. paramagnetischen Erdmetalle.

Endlich sei darauf hingewiesen, daß die bei anderen magnetischen Stoffen bekannte Beziehung zwischen Farbe und Magnetisierbarkeit sich auch bei den seltenen Erden findet, insofern wenigstens die sog. »bunten« Erden, wie Erbium-, Praseodym- und Neodymoxyd, auch paramagnetisch sind<sup>5)</sup>.

Den Herren, welche mich durch Überlassung ihrer wertvollen Präparate unterstützt haben, spreche ich auch an dieser Stelle meinen aufrichtigen Dank aus.

Hann.-Münden, Chemisches Institut der Forstakademie, im Oktober 1920.

<sup>1)</sup> Dieses bildet ein Minimum.

<sup>2)</sup> Vergl. R. J. Meyer, Die Naturwissenschaften **2**, 781 [1914]: »Die seltenen Erden sind ein periodisches System im kleinen«.

<sup>3)</sup> W. [4] **32**, 1044 [1910].

<sup>4)</sup> Vergl. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911, S. 78.

<sup>5)</sup> Die anderen paramagnetischen Erden sind farblos mit Ausnahme von Samarerde, welche schwach gelblich ist, und von Europiumoxyd, welches schwach rosa gefärbt ist.