

Diese eben beschriebene Methode, welche nur physikalisch-chemische Messungen benutzt, wurde durch Ultrafiltration der Jodstärkelösung und analytische Bestimmung der einzelnen Bestandteile vor der Filtration und im Ultrafiltrat vollauf bestätigt.

Es ergab sich, daß die Jodstärke eine Adsorptionsverbindung darstellt. Am stärksten wird von der Stärke in jedem Falle das Trijodion adsorbiert, man erhält eine ganz normale Adsorptionskurve. Daneben werden auch  $J^-$  und die undissozierten Bestandteile adsorbiert, während meistens freies Jod mit zunehmender Konzentration mehr und mehr von der Oberfläche verdrängt wird, so daß sich für dieses in der Regel ganz eigenartige Kurven ergeben.

Endlich wurde durch Steigerung der Jodkaliumkonzentration die Jodstärke ausgefällt und dadurch eine räumliche Trennung dieser Phase von der wässrigen ermöglicht. Dadurch wird aber zugleich mit zunehmender Konzentration in der Lösung eine zunehmende Oberflächenänderung der Stärke bedingt, welche sich durch ein Maximum in der Kurve kennzeichnet. Auch hier wird  $J_3^-$  am stärksten adsorbiert und freies Jod stets aus der Oberfläche verdrängt.

v. Euler und Myrbäck hatten durch Verteilung von Jod zwischen Benzol und wässriger Stärkelösung ohne KJ unter Vernachlässigung des in der wässrigeren Phase verbliebenen Jods eine treppenförmige Kurve der Jodaufnahme gefunden und hatten auf Grund derselben auf eine chemische Bindung des Jods an Stärke geschlossen. Zur Nachprüfung dieser Angabe mußte zunächst der Verteilungskoeffizient des Jods zwischen Benzol und Wasser ermittelt werden. Dies geschah einmal durch Verteilung des Jods bei 25° zwischen Benzol und wässriger Jodkaliumlösung, Bestimmung des titrierbaren Jodgehaltes im Benzol und in der Wasserphase, Messung des Jodiodionenpotentials in der Wasserphase, wodurch die Konzentration an freiem Jod in der Wasserphase berechnet werden konnte, da die Konzentration an Gesamtjod und Gesamtjodkalium in der Wasserphase bekannt ist. Zur Berechnung wurde die Maitlandsche Formel benutzt:

$$\epsilon = \epsilon_0 + \frac{0,0591}{2} \cdot \log \left\{ \frac{x}{(a - (b - x))\gamma} \right\}$$

in welcher  $x$  die Konzentration des freien Jods,  $a$  die Gesamtkonzentration an Jodkalium,  $b$  die Gesamtjodkonzentration und  $\gamma$  den Dissoziationsgrad des Jodkaliums bedeutet. Man erhält somit das Verhältnis der Konzentrationen des freien Jods im Benzol und im Wasser, also den Verteilungskoeffizienten. Dann wurde diese Größe direkt titrimetrisch bestimmt. Es zeigte sich, daß der Verteilungskoeffizient sehr stark von der Konzentration abhängig ist, so daß für die hier vorliegende Aufgabe ein Mittelwert für den verwendeten Konzentrationsbereich angewendet werden mußte. Jedenfalls ergaben die Versuche eine ausgesprochene Adsorptionskurve auch für die Aufnahme freien Jods durch Stärke.

Da aber infolge der Unsicherheit des Verteilungskoeffizienten des Jods zwischen Benzol und Wasser die eben beschriebenen Versuche peinlichen Genauigkeitsansprüchen nicht genügen konnten, wurden analoge Versuche angestellt durch Verteilung von Jod zwischen Tetrachlorkohlenstoff, Wasser und lösliche Stärke, da der Verteilungskoeffizient für Jod zwischen  $CCl_4$  und Wasser bekannt und von allen Jodverteilungskoeffizienten am konstantesten = 85,5 bei 25° im Mittel ist. Eine etwaige Hydrolyse des Jods nach  $J_2 + H_2O \rightarrow JOH + HJ$  wurde als zu geringfügig vernachlässigt.

Auch hier ergaben sich für das freie Jod Adsorptionskurven, für welche die Konstanten  $1/p$  und  $\beta$  berechnet werden konnten. Nur eine der aufgenommenen Isothermen lief asymptotisch in eine Horizontale zur Abszissenachse aus. Hier handelte es sich aber ganz zweifelsfrei um eine Oberflächensättigung, wie sie von Schmidt und vor allem von Marc des öfteren beobachtet worden ist; denn bei anderen Kurven wurde der bei jener beobachtete Grenzwert infolge anderer Oberflächenbeschaffenheit der Stärke wesentlich überschritten, ohne daß diese Kurven später einem Grenzwerte zugestrebten hätten.

Es ist also nirgends der leiseste Anhalt dafür aufgefunden worden, daß die Jodstärke eine chemische Verbindung ist, sondern sie hat ihre Natur als Adsorptionsverbindung offenbart. Zu diesem Befunde ist ja mittlerweile v. Euler mit seinen Mitarbeitern neuerdings ebenfalls gekommen, er hat die früher erhaltene Treppenkurve nicht reproduzieren können.

Auf zwei Punkte muß aber noch hingewiesen werden. Der erste ist der, daß es nicht möglich ist, eine Kurve mit von neuem hergestellter Stärkelösung in derselben Lage mit denselben  $1/p$  und  $\beta$  wiederzuerhalten. Das ist aber kein Wunder, wenn man sich dessen bewußt bleibt, daß es nicht möglich ist, auch unter scheinbar ganz gleichen Versuchsbedingungen zweimal je ein Hydrosol mit vollkommen gleichen Eigenschaften darzustellen. Ja, man erhält in unserem Falle

nicht einmal affine Adsorptionskurven, die Neigungen der Kurven der Logarithmen sind ganz verschieden.

Ein zweiter noch wichtigerer Punkt ist die Frage, ob die gefundenen Kurven wirklichen Gleichgewichten entsprechen, oder ob hier mehr oder weniger Zufallsvermögen vorliegen. Ein Gleichgewicht muß sich von beiden Seiten einstellen. Schon im Anfang wurde darauf hingewiesen, daß bei einer Versuchsreihe das Jod nur höchst unvollkommen von der Stärke wieder abgegeben wurde, bei der Einstellung des Gleichgewichtes von „oben“ demnach bei gleicher Jodkonzentration in dem Dispersionsmittel höhere Jodwerte in der Stärke erhalten wurden als bei Einstellung des Gleichgewichtes von „unten“.

Dasselbe Bild zeigte sich hier bei der Aufnahme des freien Jods durch Stärke. Zwar konnte auch nach einem eine Woche dauernden Schütteln keine merkbare Weiteraufnahme gegenüber einer Schütteldauer von zwei Tagen bemerkt werden, zwar zeigte ein Versuch unter KJ-Zugabe nur eine Potentialänderung von 0,5 Millivolt, doch gab die Stärke bei wiederholtem tagelangen Schütteln mit verdünnterer Jodlösung nicht die erwartete Menge Jod ab, und es wurden nicht die der von „unten“ aufgenommenen Kurve entsprechende, sondern bedeutend höhere Werte gefunden.

Auf den Weg zur Erklärung dieser Erscheinung führte folgende Versuchsreihe. Es wurde die Stärkelösung nicht wie bisher 48 Stunden mit Jodlösung in  $CCl_4$  geschüttelt, sondern nur eine Stunde. Hierdurch wurde die Kurve von „unten“ eingestellt ermittelt, dann wurde jede Probe entsprechend verdünnt wieder  $1\frac{1}{2}$  Stunden geschüttelt und nun die einzelnen Punkte von „oben“ eingestellt. Es zeigte sich, daß die letzteren Punkte viel weniger von der Kurve von „unten“ abwichen als die früher nach langem Schütteln von „oben“ eingestellten Punkte. Immerhin lagen auch sie deutlich höher. Hieraus ist der Schluss zu ziehen, daß sich das wirkliche Adsorptionsgleichgewicht, wie Freylich u. a. stets betont haben, mit großer Geschwindigkeit reversibel einstellt, daß aber bei der Stärke eine Nachadsorption wahrscheinlich durch Eindiffusion des Jods ins Innere der Stärke stattfindet, welche ein sehr langsam verlaufender Vorgang ist. Dieses Jod wird auch höchst träge wieder abgegeben.

Jedenfalls kennzeichnet sich hiermit die Jodstärke als eine Sorptionsverbindung, wenn man mit Sorption die Kombination einer reinen Oberflächenwirkung, der Adsorption, mit einem langsam verlaufenden Vorgange der weiteren Jodaufnahme, über dessen Natur zunächst noch nichts bekannt ist, bezeichnet (Mc Bain u. a.). Dieser Befund fordert unbedingt eine Daueruntersuchung, um, wenn möglich, den endgültigen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Vielleicht gelingt es durch Erhitzung oder wenigstens Erwärmung, eine Beschleunigung des Nachadsorptionsvorganges herbeizuführen, wenn nicht etwa dadurch Veränderungen der Stärke hervorgerufen werden. Der Verfasser beabsichtigt, sich dieser Aufgabe zu unterziehen. Es dürften diese Versuche auch nicht ohne Interesse für das gesamte Adsorptionsproblem überhaupt sein.

Die Untersuchungen wurden wesentlich gefördert durch die wirtschaftliche Unterstützung der Notgemeinschaft der deutschen Wissenschaft, für die auch an dieser Stelle der wärmste Dank ausgesprochen sei.

Die Veröffentlichung aller Einzelheiten, namentlich des umfangreichen Zahlenmaterials, soll an anderer Stelle erfolgen. [A. 193.]

## Über die Zusammensetzung des Schwelgases bei verschiedenen Temperaturintervallen des Drehofens.

Von Dr. H. ARNOLD,  
Maschinenfabrik Thyssen & Co., Mülheim-Ruhr.

(Eingeg. am 11.10. 1923.)

Die im folgenden beschriebenen Versuche wurden durchgeführt, um ein klares Bild darüber zu gewinnen, wie sich die Zusammensetzung der Schwelgase mit steigender Temperatur ändert. Zur Verwendung gelangte ein kleiner Drehofen, der jedesmal mit 10 kg Kohle beschickt wurde. Die Abnahme der Gase erfolgte einmal dicht hinter dem Ofen vor der Teerabscheidung und ferner hinter der Teerabscheidung und hinter einigen Türmen mit aktiver Kohle, die zur Entfernung des Benzins vorgesorgt waren. Die im zweiten Falle gefundene Gaszusammensetzung stimmt mit der im Betriebe erhaltenen hinter einer Benzinwaschanlage mittels aktiver Kohle überein. Die Temperatur des Drehofens wurde durch ein in die durchlöcherte Achse bis zur Mitte eingeführtes Thermoelement gemessen, dessen Gang durch Vergleich mit den Erstarrungspunkten von chemisch

reinen Metallen genau kontrolliert war. Die Versuche wurden mit Gasflammkohle von Zeche Lohberg ausgeführt, aus der bis 570° an Gas 75 cbm/t Kohle erhalten waren.

Eine derartige systematische Untersuchung ist bisher meines Wissens noch nicht veröffentlicht worden. Nur Förster<sup>1)</sup> gibt in seiner Arbeit „Über das Verhalten einiger sächsischer Steinkohlen bei der Urdestillation“ die Gaszusammensetzungen in drei Temperaturintervallen etwa von 400—420°, von 420—500° und 510—550° an. Eine Zusammenstellung der von mir gefundenen Resultate dürfte insofern von Interesse sein, als ich weit mehr verschiedene Temperaturen und insbesondere den Beginn der Gasentwicklung eingehend beobachtet habe. Der Gang der Gaszusammensetzung stimmt in vielen Fällen mit dem von Förster beobachteten überein; anderseits ist aber offenbar die Zusammensetzung des Schwelgases bei den verschiedenen Kohlensorten recht verschieden.

Die Analysen wurden in der Weise durchgeführt, daß zunächst in der Bunte-Bürette Kohlensäure und Schwefelwasserstoff, die ungesättigten Kohlenwasserstoffe und Sauerstoff bestimmt wurden. Als dann wurde ein Teil des Gases in die Apparatur von Ubbelohde und Czakó übergeführt und dort Kohlenoxyd, Wasserstoff, Methan und Äthan bestimmt. Die höheren Homologen des Äthans, die auch in der Menge gegen Methan und Äthan erheblich zurücktreten, wurden hierbei nicht berücksichtigt. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß bei Bestimmung des restlichen Stickstoffes und Feststellung der gefundenen Kohlensäure und der Kubikzentimeter verbrannten Gases die Analysen gut auf Methan und Äthan auskamen.

Für die Bestimmung des Schwefelwasserstoffs bedienten wir uns einer besonderen einfachen Methode. In einer Bunte-Bürette wurden aus dem Gassammler mittels Quecksilber 100 ccm Gas herübergedrückt, und das abfließende Wasser in einem Erlemeyer-Kolben aufgefangen. Die noch in der Bürette befindliche Flüssigkeit wurde abgezogen und mit dem Wasser im Erlemeyer-Kolben vereinigt. Nunmehr wurde von unten her in die Bürette eine abgemessene Menge Jodlösung eingesaugt, kräftig umgeschüttelt und nochmals Jodlösung zugegeben. Dieses wurde so lange wiederholt, bis die Jodfarbe bestehen blieb. Jetzt wurde die Jodlösung ebenfalls in den Erlemeyer hineingespült, und der Schwefelwasserstoff durch Titration mittels  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ -Thiosulfatlösung bestimmt.

Die gefundenen Werte (in Prozenten) sind folgende:

#### 1. Lohbergkohle.

	321°	365°	405°	440°	475°	509°	543°	575°
CO <sub>2</sub>	34,2	33,2	26,1	12,8	5,6	4,6	4,8	8,0
H <sub>2</sub> S	Spuren	0,2	2,5	8,6	3,6	2,9	2,2	2,0
CnHm		1,0	1,4	4,2	9,0	7,3	4,5	2,1
O <sub>2</sub>		5,4	5,6	3,0	2,8	0,9	1,9	1,5
CO		5,1	4,3	4,5	3,8	3,1	5,2	6,7
H <sub>2</sub>	—	—	—	2,5	4,4	9,0	16,0	18,8
CH <sub>4</sub>		8,9	9,2	18,3	16,1	36,9	50,2	57,1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		1,1	1,7	19,4	34,1	31,2	18,4	1,0
N <sub>2</sub>		44,3	44,6	22,0	10,8	7,0	8,3	6,5
Ob. Heizw. ber.	1978	1564	6064	9655	10554	8479	6812	5977
Im Unioncalorimeter bestimmt			8200	11410	12280	9200	7240	6140

Ganz anders aber war infolge der auswählenden Adsorption die Zusammensetzung des Schwelgases, wenn man die Proben hinter der aktiven Kohle, die in einer Menge von 160 g zur Auffangung des Benzins (etwa 0,4 %, bezogen auf Kohle) zwischengeschaltet war, abnahm. Hier konnte die erste Gasprobe überhaupt erst bei 475° abgezogen werden. Bei der Temperaturangabe ist aber zu berücksichtigen, daß die Gase vom Ofen her eine gewisse Zeit gebraucht haben, um durch die Teerabscheider und die aktive Kohle hindurch in den Gassammler zu gehen. Aus dem Grunde entstammen diese Gasproben Zeiten, in denen die Ofentemperatur noch etwas niedriger war, als in dem Augenblick abgelesen wurde, in dem die Gasproben entnommen wurden. Es sei bemerkt, daß die Temperaturregulierung im Ofen etwa so vorgenommen wurde, daß in zehn Minuten ein Anstieg um etwa 20° erfolgte.

Die hinter der Benzinabscheidung gefundenen Werte (in Prozenten) sind folgende:

	475°	509°	543°	575°
CO <sub>2</sub>	8,4	6,1	8,2	6,9
H <sub>2</sub> S	9,4	2,5	1,8	1,7
CnHm	4,4	5,1	2,9	1,1
O <sub>2</sub>	1,2	1,5	2,1	1,5
CO	5,2	4,8	8,4	9,7
H <sub>2</sub>	0,6	3,4	8,2	20,4

	475°	509°	543°	575°
CH <sub>4</sub>	85,2	42,7	39,8	43,5
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	83,9	26,5	22,7	8,8
N <sub>2</sub>	7,7	7,4	10,9	6,4
Ob. Heizwert ber.	10189	9828	8664	6817
Im Unioncalorimeter bestimmt	9700	9900	8500	6360

Überblickt man die gefundenen Werte, so zeigt sich, daß die ungesättigten Kohlenwasserstoffe von etwa 400° in größeren Mengen auftreten, bei 450° ein Maximum erreichen und über 525° schnell wieder abfallen. Der Wasserstoff beginnt bei der rheinischen Gasflammkohle etwa bei 400° aufzutreten und nimmt oberhalb 500° schnell zu, während er bei sächsischer Kohle offenbar früher auftritt. Ebenso vermehrt sich die Methanmenge mit steigender Temperatur. Die Kohlensäure, die anfänglich in sehr großen Mengen auftritt, nimmt im mittleren Temperaturbereich stark ab, um zum Schluß, wenn sich in immer steigendem Maße Wassergas bildet, wieder anzusteigen. Aus dem gleichen Grunde nimmt auch Kohlenoxyd bei höheren Temperaturen wieder stark zu.

Ungefähr gleichzeitig mit den ungesättigten Kohlenwasserstoffen tritt der Schwefelwasserstoff in großer Menge auf. Die Untersuchungen von Förster<sup>2)</sup> haben einen wichtigen Aufschluß über die Verteilung des Schwefels in der Kohle gegeben. In gleicher Weise wurde die Schwefelverteilung in der Lohbergkohle durchgeführt und folgende Werte (in Prozenten) erhalten:

	Kohle	Halbkoks
Gesamt Schwefel	2,32	2,44
Sulfidschwefel	0,12	0,23
Pyritschwefel	1,00	0,98
Sulfatschwefel	0,08	0,07
organischer Schwefel	1,12	1,16

Aus der vorstehenden Tabelle ersieht man, daß der im Gas befindliche Schwefelwasserstoff in der Hauptsache aus dem Pyritschwefel und dem organischen Schwefel entstanden ist. Nimmt man an, daß das eigentliche Schwelgas einen Durchschnittsgehalt von 4 % Schwefelwasserstoff enthält, so bedeutet dieses etwa 0,006 Schwefel in 100 ccm Gas oder unter Zugrundelegung von 70 cbm Schwelgas pro Tonne Kohle 4200 g Schwefel, d. h. es verflüchtigen sich im Schwelgas 0,42 %. Im Teer und Benzin befinden sich im Durchschnitt 0,5 % Schwefel oder auf Kohle umgerechnet rund 0,04 % bei einer Teerausbeute von etwa 8 %. Es haben sich also im ganzen etwa 0,45 % des Schwefels verflüchtigt. Berücksichtigt man, daß die Kohle etwa 23 % flüchtige Bestandteile enthält, so hätte der Schwefelgehalt, wenn sich von ihm nichts verflüchtigt hätte, auf 2,9 % ansteigen müssen. Er ist aber nur um 0,1 % angestiegen, während sich 0,45 % verflüchtigt haben. Die Schwefelbilanz geht also durch diese Feststellungen in Ordnung.

Was den Heizwert anlangt, so ist bei der Versuchsreihe, deren Gase nicht durch aktive Kohle gegangen sind, der im Union ermittelte Wert infolge der Anwesenheit von Benzinkohlenwasserstoffen stets höher als der errechnete, während bei den Gasen, die durch aktive Kohle gegangen sind, die berechneten Werte und die im Unioncalorimeter gefundenen gut übereinstimmen. Die hier mitgeteilten Werte decken sich ebenfalls mit den von Förster gefundenen. Für die ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurde ein Durchschnitts-Heizwert von 20 000 WE pro Kubikmeter zugrundegelegt, was den wirklichen Verhältnissen ziemlich nahekommt. Die nähere Untersuchung der ungesättigten Kohlenwasserstoffe wurde durch Bromierung ausgeführt. Die Bromide wurden zunächst mit Wasserdampf destilliert und dann sorgfältig fraktioniert. Dabei wurden die Bromide des Äthylens, Propylens, Butylens und Amylens erhalten, sowie im Nachlauf Butadien nachgewiesen. Aus den gefundenen Bromidmengen berechnet sich das Verhältnis der einzelnen Kohlenwasserstoffe wie folgt:

Athylen	57,2 %
Propylen	24,5 %
Butylen	14,2 %
Amylen	4,1 %

Das Butadien ist etwa in der Hälfte der Menge des Amylens im Schwelgas vorhanden und wurde durch sein bei 118° schmelzendes Tetrabromid identifiziert. Von verschiedenen Autoren<sup>3)</sup> ist behauptet worden, daß im Schwelgas kein Wasserstoff vorhanden sei. Diese Behauptung ist, wie schon Franz Fischer dargelegt hat, zweifellos<sup>4)</sup> irrig. Der Irrtum könnte z. B. dadurch entstanden sein, daß bei der Gasanalyse Wasserstoff, Methan und Äthan gemeinsam durch Explosion bestimmt wurden; dabei hat Äthan und Wasserstoff zusammen einen höheren Methangehalt und das Fehlen von

<sup>2)</sup> Ztschr. f. angew. Chem. 35, 193 [1922].

<sup>3)</sup> Roser, Stahl u. Eisen 22 [1920]; Thau, Glückauf 59, 29 u. 55 [1923].

<sup>4)</sup> Fischer, Brennstoff-Chemie 4, 57 u. 92.

Wasserstoff vorgetäuscht. Ich habe bei den vielen Hundert verschiedenen Kohlen, die ich verschwelt habe, kein einziges Schwelgas gefunden, das nicht erhebliche Mengen Wasserstoff enthielt. Der Wasserstoffgehalt des Schwelgases ist im Gegenteil höchst charakteristisch für die Temperatur des Drehofens und kann bei ein und derselben Kohle geradezu zur Temperaturbestimmung herangezogen werden. Bei der Lohbergkohle schwankt z. B. der Wasserstoff zwischen 5 und 8 %, was nach der vorstehenden Gasanalysentabelle auf eine Drehofentemperatur von 485—500° schließen läßt. [A. 199.]

## Magnetochemische Untersuchungen.

Von E. WEDEKIND.

Nach einem in der Chemischen Abteilung der Niederrheinischen Gesellschaft für Natur- und Heilkunde zu Bonn gehaltenen Vortrage<sup>1)</sup>.

(Eingeg 28./10. 1923.)

In den meisten anorganischen Lehrbüchern wird der Magnetismus nur erwähnt als charakteristische physikalische Eigenschaft der Metalle Eisen, Nickel und Kobalt, deren magnetische Eigenschaften schon lange allgemein bekannt sind. Die in neuerer Zeit gemachten Beobachtungen über das Auftreten von Magnetismus in bestimmten Verbindungen aus praktisch unmagnetischen Elementen sowie über das Verschwinden dieser Eigenschaft in gewissen Verbindungen, deren eine Komponente ein ausgesprochen magnetisches Metall ist, hat gerade in den Kreisen der Chemiker nicht allzu viel Beachtung gefunden, während Physiker<sup>2)</sup>, neuerdings besonders die Atomphysiker<sup>3)</sup>, dieses Gebiet mit Interesse verfolgen und für ihre Probleme verwerten.

Was zunächst die Magnetisierbarkeit der Legierungen ferromagnetischer Metalle betrifft, so sind nach den Untersuchungen von Tammann<sup>4)</sup> und von Honda<sup>5)</sup> die binären Verbindungen mit anderen Metallen fast durchweg nicht merklich magnetisierbar im Gegensatz zu den Mischkristallen, welche die ferromagnetischen Metalle als Lösungsmittel mit den anderen Metallen bilden. Anderseits sind Mischkristalle, welche als Lösungen ferromagnetischer Metalle in nicht magnetisierbaren Metallen aufzufassen sind, unmagnetisch, was sogar eintritt, wenn in ihnen ferromagnetische Kristalle aufgelöst sind (es gibt z. B. unmagnetische Nickel-Kobalt-Legierungen). Der Ferromagnetismus der Legierungen ist in bezug auf seine Abhängigkeit von der Konzentration dadurch bestimmt, daß er an besondere Kristallarten gebunden ist. Im übrigen ist der Einfluß etwa vorhandener chemischer Verbindungen vorherrschend, insofern, als diese den Ferromagnetismus der Hauptkomponente herunterdrücken oder ganz vernichten. Hieraus kann man schon schließen, daß wohldefinierte chemische Verbindungen ferromagnetischer Metalle den Molekülen eigentümliche Magnetisierbarkeiten besitzen; der Magnetismus binärer, eventuell auch ternärer Systeme ist also eine molekulare Eigenschaft. Das gilt nicht nur von den Verbindungen mit anderen Metallen, deren Charakterisierung meistens nur auf metallographischem Wege möglich ist, sondern besonders von den Verbindungen mit nichtmetallischen Elementen (Kohlenstoff, Sauerstoff, Stickstoff, Bor usw.). Wohlbekannt ist z. B. der enorme Unterschied in den magnetischen Eigenschaften des metallischen Eisens und seines Oxydes  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ . Die Eisenoxide weisen aber auch zugleich einen gewissen Widerspruch gegen diese Regel auf in der Existenz des stark magnetischen  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (Magneteisenstein oder Eisenhammerschlag). Die hier vorliegenden Verhältnisse sind hauptsächlich durch Untersuchungen von S. Hilpert<sup>6)</sup>, der die sogenannten Ferrite von der allgemeinen Formel  $\text{M}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  magnetochemisch untersuchte, geklärt worden. Die Ferrite der Alkalien, der alkalischen Erden, des Zinks und des Bleies sind an sich unmagnetisch und werden erst beim Glühen magnetisierbar. Bedeutend stärker magnetisch sind die Verbindungen des Cupri-, Kobalto- und Ferrooxydes mit Eisenoxid; sie fallen bei der Synthese direkt im magnetischen Zustande aus und sind nahezu schwarz im Gegensatz zu den hellroten unmagnetischen Fällungen. Diese Ferrite sind dem Eisen insofern ähnlich, als sie beim Überschreiten gewisser Temperaturen ihren Magnetismus verlieren. Die Permeabilität des Kupferferrites ist von derselben Größen-

ordnung wie diejenige des Magneteisensteins; der Umwandlungspunkt liegt bei 280°. Sehr eigenartig ist das Verhalten des Blei-Cupriferrites, das auch die vom technischen Standpunkt interessante Eigenschaft besitzt, nahezu ein elektrischer Isolator zu sein, um zugleich starken temporären Magnetismus zu besitzen. Die Verbindungen des Eisenoxydes bilden offenbar nur dann magnetische Modifikationen, wenn es zu ihnen als Säure auftritt; daraus ergibt sich auch eine Erklärung für die hohe Magnetisierbarkeit des Eisenoxyduloxides  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , das als Ferroferrit aufzufassen ist, in welchem die sehr schwachen magnetischen Eigenschaften des Ferrooxydes keine wesentliche Rolle spielen. In diesem Zusammenhang ist die Existenz eines magnetischen Ferrooxydes von Interesse, das als Ferriferrit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4 \cdot 2(\text{Fe}_2\text{O}_3)$ ) zu formulieren ist. Es geht bei starkem Erhitzen unter Verlust seiner Magnetisierbarkeit in gewöhnliches Ferrooxyd über. Von den sonstigen Verbindungen des Eisens weiß man — soweit sie darauf geprüft sind — daß sie wesentlich schwächer magnetisch sind als das Metall selbst. Weniger bekannt dagegen dürfte die Tatsache sein, der hier gedacht sei, daß es auch diamagnetische Verbindungen der ferromagnetischen Metalle gibt, wie Eisen- und Nickelcarbonyl, Ferrocyanikum, die meisten Kobaltsalze usw.

Wenn man jetzt diese Betrachtungen über die Änderung der magnetischen Eigenschaften der ferromagnetischen Metalle beim Übergang in einfache Verbindungen auf diejenigen Metalle ausdehnt, welche dem Eisen im periodischen System der Elemente vorangehen, also zunächst auf Mangan, so findet man hier das umgekehrte Verhältnis, insofern, als diese an sich nicht oder kaum magnetischen Elemente mit gewissen Metalloiden relativ stark magnetische Verbindungen zu bilden vermögen, während umgekehrt die ferromagnetischen Metalle, namentlich durch Zugabe von Mangan ihre Magnetisierbarkeit mehr oder weniger einbüßen. Allgemein bekannt dürften die Heuslerschen ferromagnetischen Manganlegierungen sein, auf die ich hier wegen des mir zur Verfügung stehenden Raumes ebenso wenig eingehen will wie auf die bestimmten ferromagnetischen Verbindungen des Mangans (Borid, Phosphor, Antimonid usw.<sup>7)</sup>).

Die weiteren Untersuchungen gingen von folgenden Gesichtspunkten aus:

1. Die Metalle Nickel, Kobalt, Eisen, Mangan, Chrom usw. bilden in der vierten Horizontalreihe des periodischen Systems der Elemente eine natürliche Gruppe, in der die drei zuerst genannten Metalle als solche ferromagnetisch sind, während das dem Eisen am nächsten stehende Element, das Mangan, das an sich nicht magnetisch ist, bestimmte ferromagnetische Verbindungen bildet.

Es war demnach festzustellen, ob oder bis zu welchem Grade ein derartiger „latenter“ Magnetismus auch den folgenden Metallen Chrom, Vanadium und Titan innewohnt.

2. Da der Magnetismus gewisser Manganverbindungen sich als eine ausgesprochen molekulare Eigenschaft erwiesen hatte, war der Einfluß der zweiten Komponente (es handelt sich meistens um binäre Verbindungen) zu untersuchen. Die Erfahrungen bei den Manganverbindungen hatten gelehrt, daß die Natur der zweiten Komponente zwar von Bedeutung, aber nicht entscheidend ist. Auffallend ist, daß gerade diamagnetische Elemente, wie Bor, Antimon, Arsen usw. ferromagnetische Manganverbindungen bilden.

3. Maßgebend für das Auftreten der magnetischen Eigenschaften ist vielmehr die stöchiometrische Zusammensetzung, wie z. B. die Beobachtungen über das System Mangan-Bor ergeben haben: Schmelzen der beiden Komponenten sind magnetisch, aber nur infolge der Anwesenheit des eigentlichen Trägers dieser Eigenschaft des Monoborides  $\text{MnB}$ , während das gleichzeitig vorhandene Diborid  $\text{MnB}_2$  nicht ferromagnetisch ist. Daß auch graduelle Unterschiede in der Permeabilität von der chemischen Zusammensetzung abhängen, lehrte die Untersuchung der Antimonide  $\text{MnSb}$  und  $\text{Mn}_2\text{Sb}$ , sowie der Arsenide  $\text{MnAs}$  und  $\text{Mn}_3\text{As}_2$ . Anderseits kann dieselbe Komponente bei einem ferromagnetischen und bei einem latent magnetischen Metalle ganz entgegengesetzte Wirkungen hervorrufen, wie der Fall der Eisenarsenide zeigt, welche im Gegensatz zu den Manganarseniden ganz unmagnetisch sind. Hieraus ergibt sich, daß die Valenzstufe, d. i. die Wertigkeit des latentmagnetischen Metalles, von ausschlaggebender Bedeutung ist. Hieran schließt sich die Frage, welcher Valenzstufe bei mehrwertigen Metallen, wie beim Mangan, das Maximum der Magnetisierbarkeit zukommt. Ein Überblick über die bekanntesten ferromagnetischen Manganverbindungen lehrt nun, daß sie mit einer Ausnahme (Manganzinn) typisch dreiwertige Elemente enthalten, wie Bor, Phosphor, Arsen, Antimon und Wismut. Das Maximum der Magnetisierbarkeit liegt nun in jeder Reihe bei dem Verhältnis 1:1 der Komponenten, z. B. in den Verbindungen

<sup>1)</sup> Vgl. Ztschr. f. angew. Chem. 36, 466 [1923].

<sup>2)</sup> Hier spielen die Magnetonen von P. Weiß eine besondere Rolle, vgl. E. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911, S. 105.

<sup>3)</sup> Vgl. unter anderm A. Sommerfeld, Ztschr. f. Physik, Bd. 19, 221 ff. [1923] und W. Gerlach, „Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften II“, S. 124 ff.: Über Magnetismus und Atombau.

<sup>4)</sup> Vgl. Ztschr. f. phys. Chem. 65, 73 [1909].

<sup>5)</sup> Vgl. Ann. Phys. 32, 1005 [1910].

<sup>6)</sup> Vgl. Ber. d. d. Chem. Ges. 42, 2248 [1909].

<sup>7)</sup> Vgl. E. Wedekind, Magnetochemie, Berlin 1911, S. 44 u. 48.