

Die Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen. II¹⁾.

Von Prof. Dr. WILHELM KLEMM, Technische Hochschule Danzig.

Nach einem Vortrag in der Reihe der „Zusammenfassenden Fachvorträge“ auf der Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 6. Juli 1935.

(Eingeg. 16. August 1935.)

Schon vor 4 Jahren hat die „Zeitschrift für angewandte Chemie“ einen ersten Bericht über dieses damals noch im Anfang seiner Entwicklung stehende Forschungsgebiet gebracht und so einen breiten Kreis deutscher Chemiker auf die hier vorhandenen Möglichkeiten aufmerksam gemacht²⁾. Wenn heute über die inzwischen erzielten Fortschritte berichtet werden soll, so ist es bei der großen Entwicklung, die das Gebiet inzwischen genommen hat, nicht möglich, einen auch nur einigermaßen vollständigen Bericht über die inzwischen durchgeföhrten Untersuchungen zu erstatten. Vielmehr soll versucht werden, an einigen typischen Beispielen³⁾ ein Bild dessen zu geben, was man mit Hilfe magnetischer Messungen zur Lösung chemischer Probleme beitragen kann. Wir wollen uns dabei — wie in dem ersten Bericht — im wesentlichen auf paramagnetische Substanzen beschränken. Auf einige Fragen des Dia- und Ferromagnetismus wird E. Vogt in einem Aufsatz über den Magnetismus metallischer Phasen in dieser Zeitschrift demnächst eingehen.

Bei der Ordnung des Stoffmaterials wollen wir so vorgehen, daß wir zunächst unter I die Fälle besprechen, bei denen die Versuchsergebnisse ohne jede besondere theoretische Grundlage gedeutet werden können. Dann werden Beispiele behandelt, bei denen auf Grund gesicherter theoretischer Grundlagen eine eindeutige „Entweder-Oder“-Entscheidung getroffen werden kann. Es folgen unter III solche Fälle, bei denen die Theorie erst im Werden ist, und schließlich unter IV solche, bei denen eine Theorie noch ganz fehlt. Diese Anordnung soll mit Nachdruck darauf hinweisen, daß die Sicherheit der Aussagen in den Einzelfällen eine ganz verschiedene ist. Leider findet sich nämlich die erforderliche Vorsicht bei der Auswertung der Ergebnisse in manchen Veröffentlichungen noch nicht in hinreichendem Maße. Auch in experimenteller Hinsicht gibt es leider immer noch Arbeiten, die dem gegenwärtigen Stand der Entwicklung in keiner Weise mehr entsprechen, indem entweder die Reinheit der Präparate nicht verbürgt ist oder aber die Bestimmung von Feldstärken- und Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilität auch in solchen Fällen fehlt, in denen ohne diese eine zuverlässige Auswertung der Ergebnisse gar nicht möglich ist.

I.

Wir besprechen in diesem Abschnitt solche Fälle, bei denen man ohne jede besondere Theorie auf Grund magnetischer Messungen gewisse Schlüsse ziehen kann.

A. Zunächst sei hier die Feststellung von Umwandlungen im festen Zustand genannt. Diese können mit einer Änderung des magnetischen Verhaltens verbunden und so magnetisch nachweisbar sein. Als erstes Beispiel sei das Schwefeleisen genannt. In der Literatur finden sich Angaben über Umwandlungen bei etwa 130° und 300°, je-

doch sind die Ergebnisse nicht einheitlich⁴⁾. Magnetische Messungen von H. Haraldsen an reinem, synthetischem FeS (vgl. Abb. 1) zeigen, daß bei 130° eine starke Änderung des magnetischen Verhaltens eintritt; hier findet also sicherlich eine Umwandlung statt. Wie weit diese auch mit einer Gitteränderung verbunden ist, muß noch geprüft werden. Ob auch bei 300° eine Umwandlung eintritt, läßt sich aus dem magnetischen Verhalten nicht mit Sicherheit

nachweisen. Immerhin spricht die Richtungsänderung der χ/T -Kurve in der Nähe dieser Temperatur dafür.^{4a)}

Ein zweites Beispiel liegt beim Manganooxyd vor⁵⁾, in dessen χ/T -Kurve (vgl. Abb. 2) sich zwischen 80 und 100° abs. eine Unstetigkeit findet, die sich auch in der spezifischen Wärme ausdrückt. Eine sichere Erklärung fehlt hier noch. Schließlich sei auf eine Untersuchung von G. Grube und O. Winkler⁶⁾ über die α - β -Umwandlung des metallischen Kobalts und ihre Beeinflussung durch Zusätze von Palladium hingewiesen, die demnächst in einem Auf-

satz von G. Grube über Methoden zum Nachweis intermetallischer Verbindungen in dieser Zeitschrift ausführlich besprochen werden wird.

B. Eine zweite Anwendungsmöglichkeit magnetischer Messungen liegt in der Festlegung von Phasenbereichen im festen Zustande vor. Dies ist immer dann möglich, wenn sich die in Frage kommenden Phasen im magnetischen Verhalten stark unterscheiden. Experimentell besonders günstig liegen die Verhältnisse, wenn eine der auftretenden Phasen ferromagnetisch ist. So löst sich z. B. das ferromagnetische Eisen in vielen wenig magnetischen Metallen unter Verlust des Ferromagnetismus. Man kann in diesen Fällen leicht die Löslichkeit des Eisens bestimmen: sobald die Löslichkeitsgrenze überschritten ist, also freies Eisen als zweite Phase vorliegt, tritt Ferromagnetismus auf.

Ein recht genau untersuchtes Beispiel für die magnetische Bestimmung von Phasengrenzen liegt in dem System Schwefeleisen—Pyrit vor (vgl. Abb. 3)⁷⁾.

⁴⁾ Vgl. dazu Gmelins Handbuch der anorganischen Chemie, 8. Aufl., Syst.-Nr. 59, Teil B, S. 351. Ann. bei der Korrektur: Eine neuere Untersuchung von H. S. Roberts, J. Am. chem. Soc. 57, 1034 [1935] über den Polymorphismus in festen Lösungen von FeS—S steht mit den hier erhaltenen Ergebnissen im Einklang.

^{4a)} Roberts (Vgl. Ann. 4) findet eine reversible Umwandlung bei 315°.

⁵⁾ R. W. Tyler, Physic. Rev. 44, [2], 776 [1933].

⁶⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 52 [1935].

⁷⁾ R. Juza u. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 205, 273 [1932].

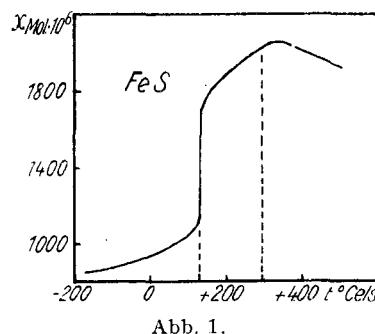


Abb. 1.

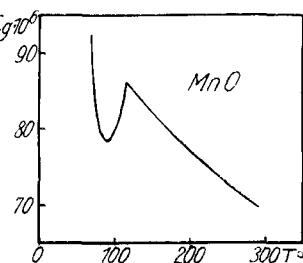


Abb. 2.

Bei Präparaten, die von etwa 600° schnell abgekühlt waren, fand man bei Zimmertemperatur zwischen $\text{FeS}_{1,12}$ und $\text{FeS}_{1,94}$ eine lineare Abhängigkeit der χ -Werte von der Zusammensetzung; hier liegt also ein Zwei-Phasen-Gebiet vor mit den Einzelphasen $\text{FeS}_{1,12}$ (dem ferromagnetischen Magnetkies) und $\text{FeS}_{1,94}$. Daraus, daß die Gerade die Abszisse nicht bei FeS_2 schneidet, erkennt man, daß man dem Pyrit FeS_2 bis zur Zusammensetzung $\text{FeS}_{1,94}$ Schwefel entziehen kann, ohne daß eine neue Phase auftritt. Auch zwischen

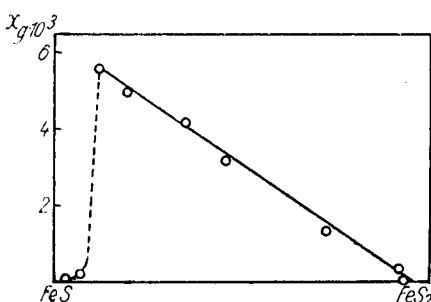


Abb. 3.

$\text{FeS}_{1,12}$ und FeS muß ein Ein-Phasen-Gebiet vorliegen; denn der Magnetismus ändert sich nicht linear. Mit diesen Feststellungen ist zwar grundsätzlich keine neue Erkenntnis gewonnen; denn die Röntgendiagramme zeigen das gleiche. Aber nur auf Grund magnetischer Messungen war es möglich die Phasengrenzen mit dieser Genauigkeit festzulegen.

Als ein weiteres Beispiel sei das System Kobaltnomonosulfid—Kobaltdisulfid genannt, dessen Magnetismus im Anschluß an thermische und röntgenographische Untersuchungen von W. Biltz und Mitarbeitern von H. Haraldsen gemessen worden ist⁸⁾.

Hier waren die Verhältnisse experimentell schwieriger, da es sich um zwei paramagnetische Stoffe handelt, die sich im Magnetismus nicht sehr stark unterscheiden.

Das gilt namentlich für hohe Temperaturen; da aber die Suszeptibilität von CoS_2 mit fallender Temperatur stark zunimmt, die von CoS sich dagegen nicht sehr ändert, so liegen bei tiefen Temperaturen die Verhältnisse günstiger. Man erhält bei -78° eindeutige Ergebnisse,

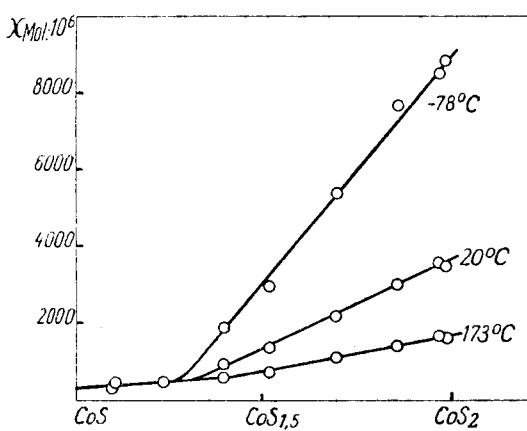


Abb. 4.

während sich die Unterschiede bei höheren Temperaturen verwischen (vgl. Abb. 4). Aus der Kurve für -78° läßt sich ablesen, daß CoS bis zur Zusammensetzung $\text{CoS}_{1,3}$ Schwefel aufnehmen kann, ohne daß sich eine neue Phase bildet. Zwischen $\text{CoS}_{1,3}$ und CoS_2 findet sich dann ein Zwei-Phasen-Gebiet. Eine dem Magnetkies entsprechende ferromagnetische Zwischenstufe tritt nicht auf.

Als drittes Beispiel ist in Abb. 5 die Abhängigkeit des Magnetismus der Nickeloxyde vom Sauerstoffgehalt verzeichnet⁹⁾.

In dem gesamten Bereich von etwa $\text{Ni}_{1,2}$ bis nahe an die Zusammensetzung NiO findet sich der gleiche Magnetismus; dies ist in Übereinstimmung mit röntgenographischen Untersuchungen, wonach das Nickeloxyd noch weiteren Sauerstoff aufnehmen kann, ohne daß eine neue Phase auftritt.

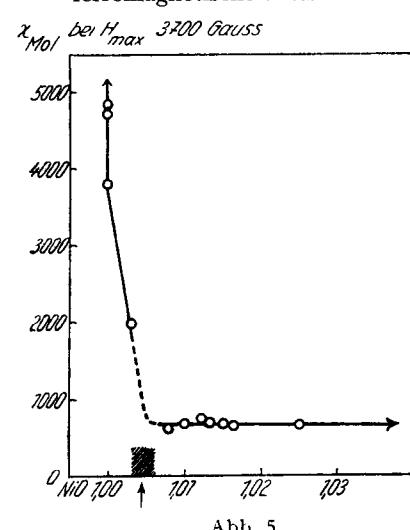


Abb. 5.

Zwischen $\text{NiO}_{1,005}$ und $\text{NiO}_{1,000}$ findet sich nun aber ein sehr steiler Anstieg, der nur so gedeutet werden kann, daß bei den gewählten Versuchsbedingungen — Abschrecken von $\sim 400^\circ$ — NiO nicht existenzfähig ist, sondern in Nickelmetall und ein sauerstoffreicheres Oxyd etwa der Formel $\text{NiO}_{1,005}$ zerfällt. Bei der geringen Nickelmenge, die hierbei entsteht, wäre es ausgeschlossen, den Nachweis dieses Zerfalls auf anderem Wege, etwa röntgenographisch, zu führen.

II.

Weitere Anwendungen magnetischer Messungen zur Lösung chemischer Probleme ergeben sich durch die Möglichkeit, Atom- und Ionenmomente theoretisch zu berechnen. Infolgedessen läßt sich bei irgendeiner Verbindung die Frage beantworten, ob ein bestimmtes Ion vorhanden ist oder nicht. Auf Grund neuerer Berechnungen lassen sich auch solche Fälle behandeln, bei denen nicht freie Atome oder Ionen vorliegen, sondern bestimmte Bindungszustände. Da wir auf diese Fragen bereits im I. Bericht eingegangen sind, können wir uns hier kurz fassen.

A. Zunächst sei ein Beispiel aus der anorganischen Chemie besprochen. Von R. Schwarz und Mitarbeitern¹⁰⁾ liegen Untersuchungen über die höheren Chrom-Sauerstoff-Verbindungen vor.

Tabelle 1.

	Chemisch mögliche Formeln	Suszeptibilität 10^6 Erwartet	Suszeptibilität 10^6 Gefunden
Blaue Perchromate	A. $\left[\begin{array}{cc} \text{O}_2 & \text{O}_2 \\ \text{O}\text{Cr}^{\text{VI}} & \text{O}_2 \text{Cr}^{\text{VIO}} \\ \text{O}_2 & \text{O}_2 \end{array} \right]^{2-}$	$\sim +200^*)$	+170 bis +330**)
	B. $\left[\begin{array}{c} \text{O}_2 \text{Cr}^{\text{V}} \text{O}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} \right]^{1-}$	$+20^\circ +1260$ $-183^\circ +4110$	—
Rote Perchromate	A. $\left[\begin{array}{cc} \text{O}_2 & \text{O}_2 \\ \text{O}_2\text{Cr}^{\text{VI}} & \text{O}_2\text{O}_2\text{Cr}^{\text{VI}}\text{O}_2 \\ \text{O}_2 & \text{O}_2 \end{array} \right]^{3-}$	$\sim +200^*)$	—
	B. $\left[\begin{array}{c} \text{O}_2 \text{Cr}^{\text{V}} \text{O}_2 \\ \text{O}_2 \end{array} \right]^{3-}$	$+20^\circ +1260$ $-183^\circ +4110$	+1380 +4240

*) Temperaturunabhängiger Paramagnetismus wie bei $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$; vgl. Mitt. I, S. 255. — **) Verschiedene Präparate ergaben etwas wechselnde Werte.

Diese ergaben zunächst, daß die von der qualitativen Analyse her allgemein bekannte, ätherlösliche blaue Chromverbindung keine Säure, sondern ein Superoxyd Cr^{VIO}_8 ist. Unsicher blieb aber nach diesen Untersuchungen noch die Konstitution der blauen und roten Perchromate, für die nach der chemischen Untersuchung noch je 2 Möglichkeiten offen blieben. Die magnetische Untersuchung¹¹⁾ zeigte eindeutig (vgl. Tab. 1), daß die blauen Perchromate sechswertiges, die roten dagegen fünfwertiges Chrom enthalten¹²⁾. Damit ist die Konstitution dieser Verbindungen restlos aufgeklärt.

Voraussetzung dafür, daß man auf Grund magnetischer Messungen eine solche Entweder-Oder-Entscheidung treffen kann, ist, daß die in Frage stehenden Möglichkeiten sich auch mit Sicherheit im magnetischen Verhalten unter-

¹⁰⁾ R. Schwarz u. H. Giese, Ber. dtsch. chem. Ges. **65**, 871 [1932]; **66**, 310 [1933].

¹¹⁾ Vgl. dazu B. Th. Tjabbes, Z. anorg. allg. Chem. **210**, 385 [1933]; W. Klemm u. H. Werth, ebenda **216**, 127 [1933]; ferner diese Ztschr. **46**, 746 [1933].

¹²⁾ Merkwürdig erscheint hierbei vielleicht die sonst seltene Fünfwertigkeit des Chroms. Es sei aber schon an dieser Stelle darauf hingewiesen, daß dieser Wertigkeitsstufe wohl eine größere Bedeutung zukommt, als man bisher annahm. Z. B. ergaben magnetische Untersuchungen an den von F. Hein entdeckten Chromphenylverbindungen, die auf Anregung von F. Hein durchgeführt wurden, daß auch hier der fünfwertigen Stufe des Chroms eine besondere Bedeutung zukommt.

⁸⁾ H. Haraldsen, Z. anorg. allg. Chem. **224**, 85 [1935].

⁹⁾ Vgl. W. Klemm u. K. Haß, ebenda **219**, 82 [1934].

scheiden. Ob diese Voraussetzung erfüllt ist, muß im Einzelfalle sehr sorgfältig diskutiert werden. Sie ist es m. E. nicht bei dem folgenden Beispiel: Bekanntlich gibt es eine Reihe von höheren Oxyden der Alkalimetalle, davon solche, denen man bisher die Formel X_2O_4 beilegte. Nun hat sich kürzlich L. Pauling die Frage gestellt, ob diese Formel nicht zu halbieren sei und ob man nicht KO_2 statt K_2O_4 zu schreiben hätte. Es würde dann nicht ein O_4^{2-} -Ion, sondern ein O_2^{1-} -Ion vorliegen. Ein solches Ion müßte paramagnetisch sein. E. W. Neumann¹³⁾ hat daher auf Veranlassung von L. Pauling den Magnetismus des Kaliumperoxyds gemessen. Er fand in der Tat den Paramagnetismus der erwarteten Größe und schloß daraus, daß wirklich KO_2 vorliegt. Gegen diese Schlußfolgerung sind aber erhebliche Bedenken auszusprechen. Da das Sauerstoffmolekül selbst paramagnetisch ist, kann der Paramagnetismus des Kaliumperoxyds auch daher röhren, daß ein O_4^{2-} -Ion vorliegt, in dem ein O_2 -Molekül in seinem paramagnetischen Grundzustand an das O_2^{2-} -Ion angelagert ist. Da das O_2^{2-} -Ion, wie unveröffentlichte Versuche mit H. Sodomann zeigten, diamagnetisch ist, so müßte dann das O_4^{2-} -Ion den Paramagnetismus des O_2 -Moleküls besitzen.

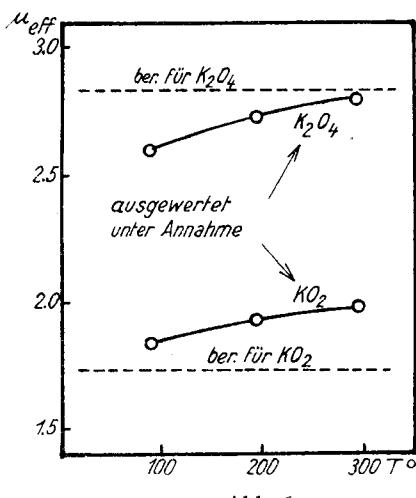


Abb. 6.

Messungen zwischen den beiden Formeln nicht unterscheiden kann und daß man weitere Untersuchungen, vor allem solche der Gitterstruktur, wird abwarten müssen, ehe man diese Frage entscheiden kann.

B. Die Anwendung magnetischer Messungen auf die organische Chemie ist vor allem von E. Müller im Organisch-chemischen Institut der hiesigen Techn. Hochschule in Angriff genommen worden. Es handelt sich dabei in erster Linie um die „freien Radikale“. Diese besitzen ein freies Elektron und sollten daher paramagnetisch sein. Über die Größe des Paramagnetismus lassen sich von vornherein eindeutige Aussagen nicht machen. Entweder können nämlich die Radikale in einem sogenannten Σ -Zustand sein, d. h. ohne Bahnmoment¹⁵⁾; dann muß der Magnetismus dem Wert für das Spindrehmoment eines Elektrons entsprechen. Dies war die bisher übliche, aber noch nicht streng bewiesene Annahme. Andererseits besteht die Möglichkeit, daß die Moleküle außerdem noch ein Bahnmoment besitzen,

¹³⁾ J. chem. Physics 2, 31 [1934].

¹⁴⁾ Hier, wie in den Abb. 8 bis 10, ist als Maß für den Magnetismus die „effektive Magnetonenzahl“ μ_{eff} angegeben. Diese ist durch die Gleichung $\mu_{\text{eff}} = 2,84 \cdot \sqrt{\chi_{\text{Mol}} \cdot T}$ definiert und gibt das Moment an, das bei der betreffenden Temperatur vorliegen würde, wenn das Curriesche Gesetz erfüllt wäre. Wenn, wie hier, die μ_{eff} -Werte temperaturabhängig sind, ist dies natürlich nicht der Fall.

¹⁵⁾ Beziiglich „Bahn“- und „Spin“-Moment vgl. den I. Aufsatz dieser Reihe, diese Ztschr. 44, 251 [1931]; s. a. S. 620 dieses Heftes.

wodurch die Verhältnisse in magnetischer Beziehung kompliziert werden würden. Mit dieser Möglichkeit war um so mehr zu rechnen, als das Stickoxyd $\text{—N}=\text{O}$ neben dem Spindrehmoment ein Bahnmoment besitzt. Dies äußert sich unter anderem darin, daß die Θ -Werte der modifizierten Currieschen Formel $\chi \cdot (T - \Theta) = C$ große Werte annehmen. E. Müller¹⁶⁾ hat nun an einer ganzen Reihe von Beispielen zeigen können, daß bei Radikalen das letztere nicht der Fall ist (Tabelle 2); die Θ -Werte sind vielmehr innerhalb der Meßgenauigkeit kaum von Null verschieden. Außerdem entsprechen die nach der Formel $\mu = 2,84 \cdot \sqrt{\chi \cdot (T - \Theta)}$ berechneten Momente sehr gut dem theoretischen Wert von 1,73 Bohrschen Magnetonen für das Spindrehmoment eines Elektrons.

Tabelle 2.

Substanz	$-\Theta^{\circ}$	μ
$(\text{CH}_3)_2=\text{C}-\text{CH}_2-\underset{\parallel}{\text{C}}-\text{CH}_3$ $\text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{O} \quad \text{C}_6\text{H}_5-\text{N}=\text{O}$	2 ± 5	1,76
$(\text{CH}_3\text{O}-\text{C}_6\text{H}_4)_2=\text{N}=\text{O}$	3 ± 5	1,71
$(\text{CH}_3)_2=\text{C}-\underset{\parallel}{\text{N}}=\text{O}$ $\text{HN}=\text{C}-\text{NH}$	6 ± 5	1,76
$(\text{C}_6\text{H}_5)_2=\text{N}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_3(\text{NO}_2)_2-\text{NO}_2$	10 ± 5	1,74
$(\text{C}_6\text{H}_5-\text{C}_6\text{H}_4)_3=\text{C} \dots *$	18 ± 10	1,75*

* Enthält ein Mol Kristallbenzol. Die Reindarstellung dieses Präparates ist so schwierig, daß die Werte schwer reproduzierbar sind.

Bei diesen Untersuchungen hat sich gezeigt, daß das magnetische Verhalten ein sehr empfindliches Kriterium für die Reinheit dieser zum Teil äußerst empfindlichen Stoffe ist; je weiter die Reinigung fortschreitet, desto besser war die Übereinstimmung mit der Theorie.

Mit der Feststellung, daß der Paramagnetismus bei organischen Radikalen nur vom Spin abhängt, ist die Grundlage für die Lösung verschiedener Aufgaben geschaffen. Zunächst kann man daran gehen, den Dissoziationsgrad von Stoffen wie Hexaphenyläthan zu bestimmen, die in freie Radikale zerfallen. Diese Größe läßt sich mit Hilfe der üblichen Methoden (Gefrierpunktserniedrigung und Siedepunktserhöhung) nur sehr roh ermitteln. Sehr viel genauere Werte liefert eine optische Methode, die von K. Ziegler¹⁷⁾ entwickelt wurde; leider hat diese vorläufig nur einen beschränkten Anwendungsbereich. Über die magnetische Bestimmung von Dissoziationsgraden und -wärmen derartiger Stoffe liegt bisher nur eine unveröffentlichte Messungsreihe von E. Müller und zwar am Hexaphenyläthan vor. Es ergaben sich Werte, die mit den optischen Messungen von K. Ziegler und L. Ewald¹⁷⁾ recht befriedigend übereinstimmen, so daß die Brauchbarkeit der Methode erwiesen ist.

Solche Untersuchungen lassen sich allerdings nicht so genau durchführen wie optische. Um zu einer einigermaßen befriedigenden Genauigkeit zu kommen, muß man mit ganz einwandfreien Stoffen Messungen sehr großer Präzision durchführen, so daß man die Suszeptibilität der Lösungen auf ganz wenige Promille genau erhält. Die Bestimmung des Disso-

¹⁶⁾ Mündliche Mitteilung; vgl. diese Ztschr. 48, 477 [1935].

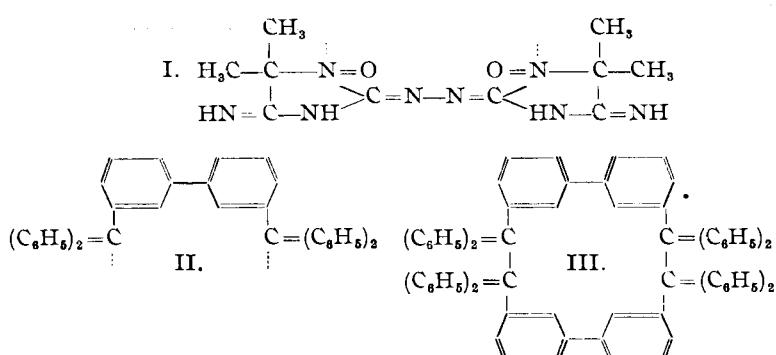
¹⁷⁾ K. Ziegler u. L. Ewald, Liebigs Ann. Chem. 473, 163 [1929].

ziationsgrades auf Grund magnetischer Messungen ist an konzentrierten Lösungen leichter möglich als an verdünnten. Die Methode kommt ferner weniger in Frage für Stoffe mit geringem Dissoziationsgrad, da hier die prozentualen Fehler allzu groß werden. Sie ist dagegen aussichtsreich für Stoffe hohen Dissoziationsgrades. Ihre Anwendung ist also gerade für die Stoffe zu empfehlen, bei denen optische Methoden sich bisher als nicht durchführbar erwiesen haben, und ergänzt so die optische Methode aufs beste.

Ein besonderer Vorteil der magnetischen Methode liegt darin, daß sie sich auch anwenden läßt, um den Dissoziationszustand fester Stoffe zu beurteilen. Freilich können hier die Ergebnisse nicht ganz so sicher ausgewertet werden, weil die Gitterfelder geringe Änderungen des magnetischen Verhaltens bedingen können.

Ferner lassen sich magnetisch Beiträge zur Frage der Existenz von Biradikalen¹⁸⁾ erbringen, d. h. solcher Stoffe, die zwei freie Bindungen besitzen. Da der Begriff besagt, daß eine gegenseitige Beeinflussung der beiden ungebundenen Elektronen nicht stattfinden soll, so müssen sich die Spins der beiden freien Elektronen unabhängig voneinander in ein äußeres Magnetfeld einstellen, und man sollte bei Zimmertemperatur eine Suszeptibilität von $2.1260 \cdot 10^{-6}$ finden, entsprechend 1,73 Magnetonen für jede Molekülhälfte.

Magnetisch sind bisher zwei derartige Biradikale nachgewiesen worden: Im Porphyrindin (I)^{19), 20)} liegt ein N-haltiges Biradikal vor, dessen Magnetismus im festen Zustande bei Zimmertemperatur recht gut der Theorie entspricht. Allerdings scheint das Curiesche Gesetz nicht genau zu gelten; hier



sind noch weitere Messungen erforderlich. Ein stickstofffreies Biradikal fanden E. Müller und I. Müller-Rodloff²¹⁾ im in, m'-Diphenylen-bis-[diphenylmethyl]. (II). Hier tritt allerdings im festen Zustande und in Lösung bei Zimmertemperatur Assoziation zum (diamagnetischen) Doppelmolekül (III) ein. Bei höheren Temperaturen beweisen aber die Farbvertiefung und der Paramagnetismus die Dissoziation dieses Doppelmoleküls.

In letzter Zeit hat sich nun eine gewisse Tendenz bemerkbar gemacht, auch viele andere Stoffe, die sich durch ein besonders großes Reaktionsvermögen und starke Farbigkeit auszeichnen, ebenfalls als Biradikale zu formulieren. So bevorzugte man z. B. in der Literatur für einen von Tschitschibabin entdeckten höchst sauerstoffempfindlichen, tief gefärbten Kohlenwasserstoff statt der p-chinoiden Formulierung IV die Biradikalformel V.

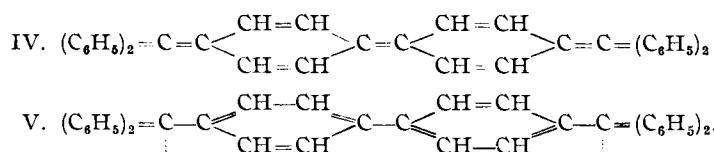
¹⁸⁾ Vgl. dazu E. Müller, W. Klemm, W. Schüth, Naturwiss. **22**, 335 [1934] sowie E. Müller, Z. Elektrochem. angew. phys. Chem. **40**, 542 [1934] ferner Ann. 21.

¹⁹⁾ R. Kuhn, H. Katz u. W. Franke, Naturwiss. **22**, 808 [1934].

²⁰⁾ Herr Müller machte mich darauf aufmerksam, daß möglicherweise neben der Formulierung $>\text{N}=\text{O}$ (gleich $[\text{N}:\text{O}]$) auch andere gemäß $>\overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{O}}$ (gleich $[\overset{\cdot}{\text{N}}:\overset{\cdot}{\text{O}}]$) oder sogar $[\overset{\cdot}{\text{N}}:\overset{\cdot}{\text{O}}]$ in Betracht

zu ziehen sind. Auf die semipolare Formel $>\overset{+}{\text{N}}-\overset{-}{\text{O}}$ weisen in einer soeben erschienenen Mitteilung auch R. Kuhn u. W. Franke, Ber. dtsch. chem. Ges. **68**, 1534 [1935] hin.

²¹⁾ Liebigs Ann. Chem. **517**, 134 [1935].



Die magnetische Untersuchung²²⁾ zeigte hier und in ähnlichen Fällen, daß der der Formel V entsprechende Paramagnetismus nicht vorhanden ist. Ein eventuell vorhandener Biradikalanteil überschreitet sicher nicht 2%. Diese Verbindungen sind also gemäß IV zu formulieren.

III.

Bei den unter II beschriebenen Beispielen handelt es sich um Fragen, bei denen eine Entweder-Oder-Entscheidung zu treffen war, die sich magnetisch erbringen ließ. Verwickelter liegen die Verhältnisse, wenn man sich auf Grund magnetischer Messungen ein Bild über die feineren Wechselwirkungen zwischen den Ionen im Molekül oder Gitter verschaffen will. Hier kann sich die Forschung zurzeit nur tastend vorwärts bewegen; einiges ist jedoch schon erreicht, was zu einer Wiedergabe an dieser Stelle berechtigt.

A. Um diese Untersuchungen verstehen zu können, müssen wir kurz auf die theoretische Berechnung von Ionennmomenten eingehen, wie sie zuerst F. Hund durchgeführt hat. Wie wir in Mitteilung I auseinandergesetzt haben, wird der Magnetismus durch Bahnmomente und Spinnmomente hervorgerufen. Bei komplizierten Ionen vollzieht sich nun der Aufbau der Elektronenhülle (bei sogenannter normaler Termordnung!) nach folgenden Regeln. Zunächst richten sich die Spinnmomente der Einzelelektronen in bestimmter Weise zueinander aus, so daß ein Gesamtspinnmoment S entsteht. In gleicher Weise ordnen sich die Einzelbahnmomente zu einem Gesamtbahnmoment L. Schließlich stellen sich S und L, ebenfalls in eine ganz bestimmte Richtung zueinander ein, so daß man ein Gesamtmoment j des Ions oder Atoms erhält. Das ist die Größe, die den nach außen wirksamen Magnetismus bestimmt. Führt man diese Rechnung bei den seltenen Erden durch, so erhält man mit geringfügigen Ausnahmen, die aber auch leicht erklärt werden können, eine vorzügliche Übereinstimmung mit der Erfahrung. In der Eisengruppe dagegen kommt man zu der von Hund berechneten Kurve I der Abb. 7, die der Erfahrung, so weit Lösungen und einfache Salze in Frage kommen, durchaus widerspricht.

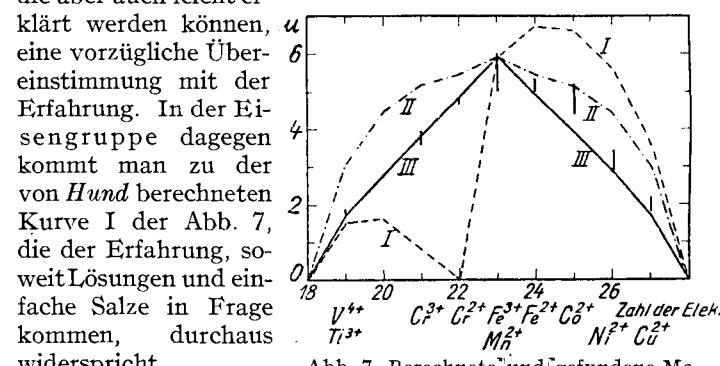


Abb. 7. Berechnete und gefundene Magneetonenzahlen. Die Länge der senkrechten Striche entspricht den Schwankungen der empirisch gefundenen Werte. Über die Bedeutung der Kurven I, II und III vgl. den Text.

Dafür, daß die Berechnung bei den seltenen Erden richtige Werte liefert, in der Eisengruppe jedoch nicht, sind zwei Ursachen verantwortlich zu machen. Die Hundsche Berechnung gilt nämlich streng nur für gasförmig gedachte Ionen beim absoluten Nullpunkt. In Wirklichkeit treten durch den Einfluß der Temperatur und der Gitterfelder Komplikationen ein. Über den Temperatureinfluß

²²⁾ E. Müller u. I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem. **517**, 134 [1935].

ist folgendes zu bemerken. Die Wechselwirkung zwischen L und S ist bei den seltenen Erden groß, die beiden Gesamt Momente sind „stark gekoppelt“. Der Übergang von der Einstellung im Grundzustande zu einer anderen, einem angeregten Zustande, erfordert daher viel Energie, so daß eine Anregung durch Temperaturstöße nur in Ausnahmefällen (Sm^{3+} , Sm^{2+} , Eu^{3+}) in Frage kommt. In der Eisengruppe ist dagegen die Koppelung zwischen S und L schwach. Man muß also damit rechnen, daß durch den Einfluß der Temperaturstöße die Wechselwirkung zwischen L und S verschwindet und daß sich beide Momente unabhängig voneinander in das zur Messung benutzte äußere Feld einstellen. Unter dieser Voraussetzung ergibt sich die Kurve II, die schon besser stimmt, aber auch, namentlich in der ersten Hälfte, noch deutliche systematische Abweichungen zeigt. Über die Kurve III wird im nächsten Absatz zu sprechen sein.

Bisher haben wir den Einfluß der Gitternachbarn noch nicht berücksichtigt. Bei den seltenen Erden ist dies in erster Näherung auch nicht erforderlich; denn hier liegen die den Paramagnetismus bedingenden Elektronen nicht an der Oberfläche der Elektronenhülle, sondern mehr im Innern. Sie werden infolgedessen durch die Kraftfelder der Gitternachbarn wenig beeinflußt, und dementsprechend ist auch — wenigstens bei nicht zu tiefen Temperaturen — der Magnetismus ziemlich unabhängig vom Anion. Anders ist es in der Eisengruppe. Hier sind es die Außenelektronen, die den Paramagnetismus bedingen. Daher wird verständlich, daß die Gitternachbarn von größtem Einfluß auf das magnetische Verhalten sind. *E. C. Stoner*²³⁾ hat gezeigt, daß unter dem Einfluß der Nachbarpartikeln die an und für sich schon sehr schwache Koppelung zwischen L und S gestört wird und daß dafür eine Koppelung der Bahnen mit denen der Nachbarelemente erfolgt. Durch diese Wechselwirkung werden in erster Linie die Bahnmomente betroffen, die Spinnmomente dagegen so gut wie gar nicht. Im Grenzfalle starker Störung treten die Bahnmomente bei der Messung gar nicht in Erscheinung, da sie gleichsam von den Gitternachbarn von einer Einstellung in das äußere Feld gehindert werden. Man sollte dann die Werte der zuerst von *Bose* berechneten Kurve III erhalten, bei der nur die Spinnmomente in Rechnung gesetzt sind. Ist die Wechselwirkung zwischen den Gitternachbarn geringer, so werden die Bahnmomente wenigstens z. T. in Erscheinung treten. So erklären sich die zwischen den Kurven II und III liegenden Werte. Man sieht, daß man magnetisch hier bereits eine Abstufung der Wechselwirkungen zwischen den Ionen und ihren Nachbarn erkennen kann, je nachdem, ob die Kurve II oder III besser zutrifft. Freilich sind die Effekte klein.

Die Wechselwirkungen mit den Gitternachbarn treten viel deutlicher in Erscheinung, wenn auch die Spinnmomente betroffen werden, d. h. wenn sich Atombindungen zwischen den Nachbar teilchen ausbilden. Dann können zwei grundsätzlich verschiedene Erscheinungen beobachtet werden:

a) die Spinnmomente der Elektronen der Atombindung stehen parallel; dies führt zum Ferromagnetismus. Dieser findet sich nicht in Einzelmolekülen, sondern nur in Kristallgittern.

b) die Spinnmomente der Elektronen der Atombindung stehen antiparallel, wie im H_2 -Molekül, so daß die Spinnmomente nach außen hin kompensiert sind. Werden davon alle Valenzelektronen betroffen, was nur bei gerader Gesamtelektronenzahl möglich ist, so erhält man Diamagnetismus. Sind noch Valenzelektronen unverbunden, was bei ungerader Gesamtelektronenzahl immer der Fall ist, so bleibt noch ein restlicher Paramagnetismus.

²³⁾ Philos. Mag. J. Sci. 8, 250 [1929].

Ferner ist für unsere Betrachtungen in der Eisengruppe zu unterscheiden, ob die Atombindungen

- α) zwischen Kationen und Anionen oder
- β) zwischen den Metallpartikeln auftreten.

Ferromagnetismus röhrt, soweit man es bisher weiß, immer von Atombindungen zwischen den Metallpartikeln her.

Schließlich ist noch darauf hinzuweisen, daß die Wechselwirkung — sowohl die zwischen den Metallpartikeln (β) als auch die zwischen Kationen und Anionen (α) — auch zu einer weitgehenden Auflockerung des äußeren Teils der Elektronenhüllen, d. h. zum metallischen Zustand führen kann.

B. Wir behandeln zuerst die Eisengruppe und nennen von den praktisch wichtigen Fällen derartiger Wechselwirkungen zunächst Komplexverbindungen. Hier liegen die Verhältnisse insofern besonders einfach, als im allgemeinen die Grenzfälle — vollkommene Ionen- oder Atombindung — das Bild beherrschen. Wir haben diese Verhältnisse schon in der ersten Mitteilung besprochen und wiederholen hier zur Erläuterung nur einige Daten:

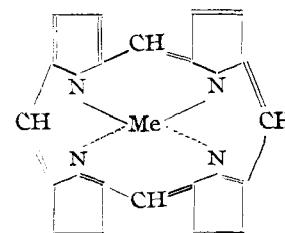
Molekularsuszeptibilität $\cdot 10^6$.

Normale Komplexe	Durchdringungskomplexe	
FeCl_2	13300	nahezu diamagneti- sche
FeJ_2	13900	
$[\text{Fe} \cdot \text{NH}_3] \text{Cl}_2$	13500	
$[\text{Fe} \cdot 6 \text{NH}_3] \text{Cl}_2$	13600	
	$[\text{Fe}(\text{Dipyridyl})_3] \text{Cl}_2$	magne- tisch
	$\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	
	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6\text{CO}]$	2300
	$\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$	

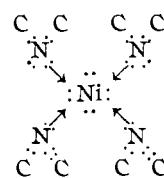
Wir erhalten bei den normalen Komplexen den Magnetismus des Ions unverändert, während bei den Durchdringungskomplexen mit Atombindungen zwischen der Zentralpartikel und den — stark polarisierbaren! — Liganden die Magnetismuswerte weitgehend verändert sind.

Derartige Untersuchungen werden heute bei Komplexverbindungen in großem Umfange durchgeführt, besonders von *Cambi* und von indischen Autoren; denn es hat sich herausgestellt, daß sich die Durchdringungskomplexe auch chemisch als besonders stabil — oder wohl richtiger reaktionsträge — erweisen.

Von einem gewissen allgemeinen Interesse sind vielleicht unveröffentlichte Untersuchungen, die auf Veranlassung von *A. Treibs* von *L. Klemm* an den wichtigen Naturstoffen zugrunde liegenden Porphyrinkomplexen durchgeführt sind²⁴⁾. Diese besitzen folgenden schematischen Aufbau:



Das Ni-Salz erwies sich dabei als diamagnetisch. Da das Ni^{++} -Ion paramagnetisch ist, kann also kein salzartig gebundenes Ni^{++} -Ion vorhanden sein. Vielmehr müssen Atombindungen zwischen dem Ni^{++} -Ion und den N-Atomen bestehen, für die nach einer allgemeinen Theorie von *L. Pauling*²⁵⁾ folgendes Schema am wahrscheinlichsten ist:



²⁴⁾ Vgl. dazu auch die Messungen von *L. u. W. Klemm*, *J. prakt. Chem.*, N. F. 143, 82 [1935], an den ähnlichen Verhältnissen zeigenden Phthalocyaninen.

²⁵⁾ *J. Amer. chem. Soc.* 53, 1391 ff. [1931].

In ähnlicher Weise dürften auch bei der Cu- und Zn-Verbindung Durchdringungskomplexe vorliegen.

Bei der $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Cl}$ - und $\text{Mn}^{\text{III}}\text{Cl}$ -Verbindung²⁶⁾ erhielt man dagegen den den Ionen entsprechenden Magnetismus; man muß also wohl annehmen, daß hier normale Komplexe vorliegen. Sehr interessante Aufschlüsse sind von der Untersuchung der Übergangsglieder zwischen beiden Typen, der Co^{II} - und der Fe^{II} -Verbindung, zu erwarten. Die Untersuchung ist noch nicht durchgeführt; nach Erfahrungen an Phthalocyaninkomplexen²⁴⁾ dürften die Verhältnisse aber recht verwickelt sein.

C. Während es sich bei den Komplexen in der Regel nur um ein Entweder-Oder handelt, liegen die Verhältnisse bei den einfachen Salzen der Eisengruppe meist komplizierter. Am einfachsten sind sie bei den Halogeniden mit ihren geringen Gitterkräften. Bei nicht zu niedrigen Temperaturen findet sich hier derselbe Magnetismus wie in wäßrigen Lösungen, d. h. also, es liegen Ionen vor, deren Spinnmomente unverändert geblieben sind, während die Bahnmomente durch die Nachbarn gestört sind. Anders ist es bei tiefen Temperaturen, bei denen die feinsten Wechselwirkungen zur Geltung kommen. Messungen des Leidener Laboratoriums haben gezeigt, daß dann die Verhältnisse sehr unübersichtlich werden. Bei den Chalkogeniden,

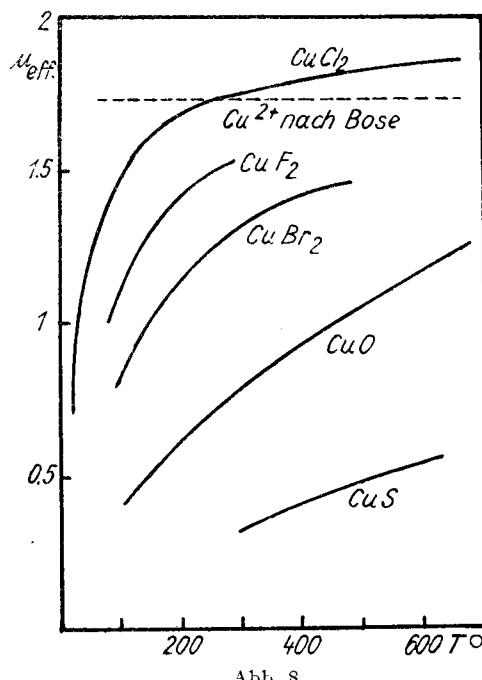


Abb. 8.

d. h. den Oxyden, Sulfiden usw., bei denen die Gitterkräfte wesentlich größer sind, zeigen sich auch bei höheren Temperaturen (also etwa bei Zimmertemperatur) sehr große Abweichungen vom salzartigen Verhalten. Fig. 8 möge erläutern, daß man zwar bei sehr hohen Temperaturen eine Annäherung an die Ionenmomente erhält, daß aber bei tiefen Temperaturen von einem Ionenmagnetismus keine Rede mehr ist.

Man hatte zunächst geglaubt, alle diese Abweichungen durch einen Übergang in den metallischen Zustand erklären zu können; denn die Verbindung mit dem geringsten Magnetismus, das CuS , ist ein typisch metallischer Stoff. Wir sind auch heute noch der Meinung, daß damit ein wichtiger Faktor erkannt ist. Daß aber diese Erklärung nicht für alle Fälle ausreicht, zeigten Messungen von H. Haraldsen und W. Klemm²⁷⁾ an den Manganochal-

²⁶⁾ Der Magnetismus von Fe-haltigen Porphyrinderivaten ist schon von F. Haurovitz u. H. Kittel (Ber. dtsch. chem. Ges. **66**, 1046 [1933]) sowie von R. Kuhn (diese Ztschr. **46**, 478 [1933]) untersucht worden.

²⁷⁾ Z. anorg. allg. Chem. **220**, 183 [1934].

chalkogeniden (Abb. 9). Hier hätte man unter dieser Voraussetzung ein Absinken der effektiven Momente vom Oxyd zum Tellurid erwarten sollen. Man findet aber diesen Abfall nur — gleichzeitig mit einem Gitterwechsel²⁸⁾ — vom Selenid zum Tellurid.

Bei den drei im Kochsalzgitter kristallisierenden Manganochalkogeniden findet man dagegen einen Anstieg vom Oxyd zum Selenid. Man kann dies am einfachsten so erklären, daß — den Magnetismus erniedrigende — Atombindungen zwischen den Manganionen (gemäß b)β) des Schemas S. 621) vorliegen und daß die Festigkeit dieser Bindungen mit der Vergrößerung des Abstandes, d. h. vom Oxyd zum Selenid, abnimmt.

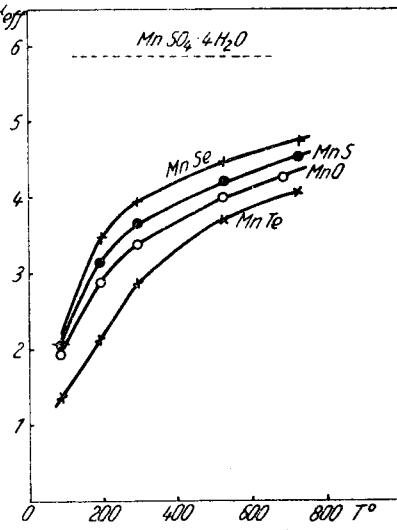


Abb. 9.

Es galt nun, diese Annahme von Atombindungen zwischen den Metallionen auch bei paramagnetischen Stoffen sicherzustellen. Der Beweis konnte dann als erbracht angesehen werden, wenn es gelang, Reihen zu finden, in denen bei sonst völlig analogen Verbindungen plötzlich zwischen paramagnetischen Verbindungen ein ferromagnetischer Stoff auftrat, bei dem sicher Atombindungen zwischen den Metallpartikeln vorhanden sind.

Bisher sind zwei solche Reihen bekannt.

H. Haraldsen und W. Klemm²⁹⁾ untersuchten die Reihe der Disulfide MnS_2 , FeS_2 , CoS_2 , NiS_2 , die sämtlich Pyritstruktur besitzen. Von diesen Verbindungen ist MnS_2 einigermaßen salzartig, die andern sind mehr oder weniger metallisch. Diese Abweichung vom salzartigen Verhalten äußert sich sowohl magnetisch wie im Volumen³⁰⁾. Wie Abb. 10 zeigt, gehen beide Größen symbiotisch, nur beim CoS_2 zeigt sich eine Unstimmigkeit. Als man dieser nachging, fand man, daß das CoS_2 bei tiefen Temperaturen ferromagnetisch ist. Bei dieser Verbindung sind also sicher Co-Co-Bindungen mit parallelem Spin vorhanden, von denen ein geringer Anteil auch noch bei Zimmertemperatur erhalten bleibt und so die $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte über den erwarteten Wert erhöht. Eine zweite Reihe fand H. Haraldsen³¹⁾ in den Chromochalkogeniden, die

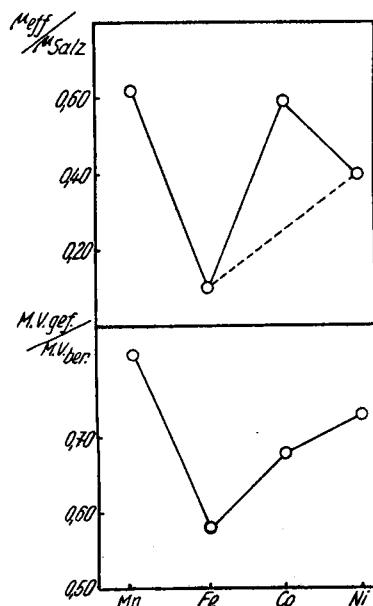


Abb. 10.

²⁸⁾ Die Gitterstruktur ist überhaupt von größter Bedeutung. MnS im Zinkblende-Gitter besitzt nach Messungen von H. Haraldsen und Fuad Mehmet nur 60 % der Suszeptibilität von MnS im Kochsalzgitter.

²⁹⁾ Z. anorg. allg. Chem. **223**, 409 [1935].

³⁰⁾ W. Biltz u. W. Klemm in W. Biltz, „Raumchemie der festen Stoffe“, Leipzig 1934, S. 144.

³¹⁾ H. Haraldsen und E. Kowalski, Z. anorg. allg. Chem. Im Druck.

alle NiAs-Gitter besitzen. CrS und CrSe verhalten sich magnetisch ähnlich wie MnS und MnSe, während CrTe ferromagnetisch ist mit einer Curie-Temperatur von 70°.

Durch diese Untersuchung ist das Auftreten von Atombindungen zwischen den Metallionen auch bei paramagnetischen Stoffen wohl als sicher bewiesen anzusehen und so der Übergang zum Ferromagnetismus experimentell wie theoretisch gezeigt. Die Abweichungen der Verbindungen der Übergangselemente vom salzartigen Verhalten dürften zum großen Teil — neben dem metallischen Charakter! — auf derartige Atombindungen zurückzuführen sein. Z. B. konnte W. Fischer³²⁾ so den Gang der Schmelzpunkte der Manganidenhalogenide in einleuchtender Weise erklären. Bei den Komplexen und Molekülgittern brauchten wir solche Atombindungen im allgemeinen nicht zu berücksichtigen, nur bei mehrkernigen Komplexen könnten sie von Bedeutung sein³³⁾.

Freilich bedeutet der Nachweis des Ferromagnetismus bei Verbindungen wie CoS₂, CrTe usw. eine weitere Erschwernis für die Deutung der Versuchsergebnisse. Denn der Anstieg der μ_{eff} -Werte etwa vom CrS zum CrSe kann einmal davon herrühren, daß in beiden Fällen neben echter Ionenbindung nur Atombindungen mit antiparallelem Spin vorhanden sind, die beim Selenid aber weniger fest sind als beim Sulfid. Es kann aber auch sein, daß beim Selenid schon Atombindungen mit parallelem Spin eine Rolle spielen, die den Magnetismus erhöhen. Eine Unterscheidung zwischen diesen Möglichkeiten ist nur durch weitere systematische Untersuchungen, namentlich bei sehr tiefen Temperaturen, zu erhoffen.

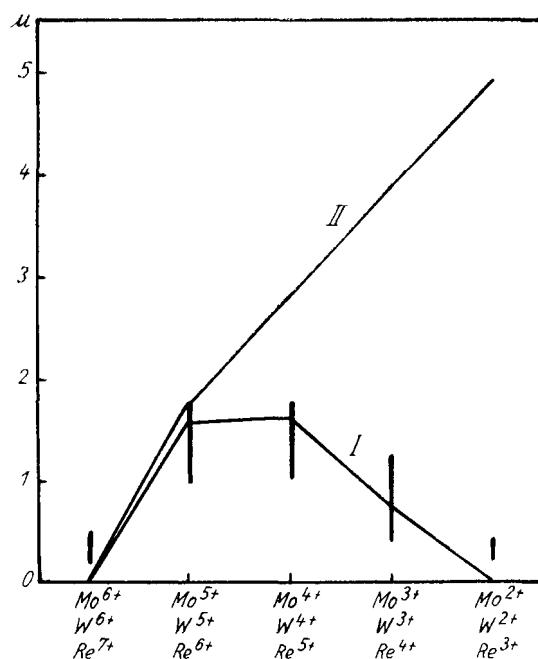


Abb. 11. Kurve I bedeutet die nach Hund, II die nach Bose berechneten, die senkrechten Striche die gefundenen Werte.

D. Weniger gut als über die Übergangselemente der höheren Perioden unterrichtet. Auf Grund neuerer Messungen von Tjabbes³⁴⁾, W. Schüth und W. Klemm³⁵⁾ und H. Steinberg³⁶⁾ scheint es aber jetzt möglich zu sein, wenigstens für die Anfangsglieder, d. h. die Molybdän-, Wolfram- und Rheniumverbindungen, zu einem Verständnis des magnetischen Verhaltens zu kommen. Theoretisch hat man hier zweierlei zu erwarten: Einmal sind die Ionen größer als in der Eisengruppe; die Wechselwirkungen mit den Nachbarn werden

³²⁾ W. Fischer u. R. Gewehr, Z. anorg. allg. Chem. **222**, 303 [1935].
³³⁾ Vgl. z. B. das von W. Klemm, H. Jacobi u. W. Tilk, ebenda

201, 11 [1931], über Fe₈(CO)₉ Gesagte.

³⁴⁾ Dissertation Groningen 1932.

³⁵⁾ Z. anorg. allg. Chem. **220**, 193 [1934].

³⁶⁾ Dissertation Danzig 1935.

daher geringer sein. Zum anderen ist in den höheren Perioden die Koppelung von Gesamtbahn- und Spinnmoment (L und S) stärker. F. Hund³⁷⁾ hat daher schon früher die Vermutung ausgesprochen, daß die von ihm für den Gaszustand beim absoluten Nullpunkt berechneten Momente hier vielleicht eher gefunden werden könnten als in der Eisengruppe.

Abb. 11 zeigt, daß dies für die Halogenide, d. h. die Verbindungen mit den geringsten Gitterkräften, in großen Zügen auch tatsächlich der Fall ist, zum mindesten, was den allgemeinen Gang betrifft. Der Unterschied gegenüber der nur die Spinnmomente berücksichtigenden Berechnung von Bose, die in der Eisengruppe gilt, ist augenfällig. Freilich ist die Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung nicht so gut wie bei den seltenen Erden; aber das ist auch nicht zu erwarten, da es ja doch hier, ebenso wie in der Eisengruppe, die AußenElektronen sind, die den Paramagnetismus bedingen. Verlangen muß man natürlich, daß diese Einflüsse, soweit man sie zurzeit schon übersehen kann, sich in unsere sonstigen Vorstellungen einordnen.

Tabelle 3.

	$\mu_{\text{gef.}}$	$\mu_{\text{berechnet}}$		für Atom- bindung
		nach Hund	nach Bose	
Rb[Re ^{IV} Cl ₆] ²⁻	0,4	0	4,9	0
K ₃ [Mo ^{III} Cl ₆] ³⁻	3,7	0,8	3,9	1,7
K ₂ [ReVOCl ₅] ²⁻	0,5	1,6	2,8	0
K ₄ [Mo ^{IV} (CN) ₈] ²⁻	0	1,6	2,8	0

Daß dies der Fall ist, zeigt Tab. 3, in der einige Komplexverbindungen aufgeführt sind. Wir legen die Annahme zugrunde, daß die Wechselwirkungen um so größer sind, je kleiner und höher geladen das Zentralion ist. Dann erhalten wir folgende Erklärung für die Tabelle 3: Beim [Re^{IV}Cl₆]²⁻ liegt ein großes, nur dreifach geladenes Zentralion vor; dementsprechend sind die Wechselwirkungen gering und der (nach Hund berechnete) Ionennagnetismus bleibt erhalten. Beim [Mo^{III}Cl₆]³⁻ beträgt zwar die Ladung des Zentralions ebenfalls nur drei, aber das Ion ist kleiner. Dementsprechend werden die Wechselwirkungen größer, und das Ion wird ebenso gestört, wie wir es bei den Ionen der Eisengruppe als den Normalfall in Lösungen und einfachen Halogeniden kennengelernt haben; d. h. es ist die Berechnung nach Bose zuständig³⁸⁾. Beim [ReVOCl₅]²⁻ schließlich liegt ein fünffach geladenes Zentralion vor; dementsprechend sind die Kraftwirkungen sehr groß, und es bilden sich im Komplex Atombindungen aus; die Verbindung ist praktisch diamagnetisch. Auch der Diamagnetismus von [Mo(CN)₈]⁴⁻ ist leicht zu verstehen. Die CN⁻-Gruppen sind besonders leicht polarisierbar; dementsprechend finden sich hier bereits bei einer vierfachen Ladung des Zentralions Atombindungen, wie etwa bei [Fe(CN)₆]⁴⁻. Es darf hervorgehoben werden, daß man alle bisher gemessenen Komplexverbindungen leicht in dieses Schema einordnen kann, wobei man in einzelnen Fällen interessante Übergänge zwischen den einzelnen Bindungsarten beobachten kann. Z. B. verhält sich der [Re^{IV}Cl₆]²⁻-Komplex bei hohen Temperaturen etwa wie [Mo^{III}Cl₆]³⁻, während sich bei tieferen Temperaturen Atombindungen auszubilden scheinen.

Bezüglich der Chalkogenide vom Mo usw. kann man zurzeit noch nichts Sichereres aussagen; ebenso bedürfen die Elemente der Palladium- und Platingruppe noch weiterer Klärung.

IV.

Ein sehr wichtiges Anwendungsgebiet für magnetische Untersuchungen sind die Metalle. Allerdings ist hier die Deutung der Ergebnisse oft außerordentlich schwierig. Näher

³⁷⁾ Z. Physik **33**, 855 [1925]; vgl. auch F. Hund, Linienspektren und periodisches System der Elemente, Berlin 1927, S. 181.

³⁸⁾ Dazu kommt, daß die L-S-Koppelung beim Mo geringer ist als beim W und Re.

hierauf einzugehen, erübrigts sich, da E. Vogt demnächst in dieser Zeitschrift zusammenfassend über diese Frage berichten wird.

Dagegen möchte ich noch ein Gebiet kurz besprechen, bei dem man zwar theoretisch noch völlig im Dunkeln tappet, das aber vielleicht einmal theoretisch und praktisch wichtig werden kann: die „aktiven“ Stoffe, die ja z. B. als Katalysatoren eine große Bedeutung besitzen. G. F. Hüttig und H. Kittel haben bei zahlreichen Untersuchungen von Bildungs- und Zersetzungreaktionen gefunden, daß sich Zwischenzustände bilden, die sich nicht nur durch große Oberflächenentwicklung und hohe katalytische Aktivität, sondern oft auch durch einen ungewöhnlich großen Magnetismus auszeichnen, der manchmal die Kennzeichen des Ferromagnetismus aufweist.

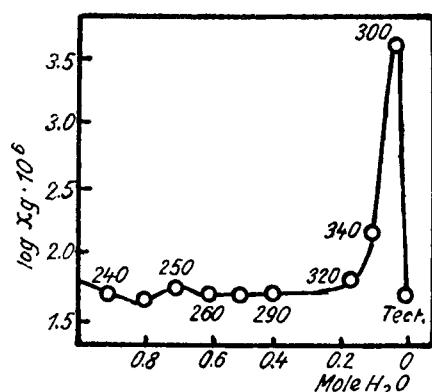


Abb. 12. Magnetismus eines $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Präparats bei Zimmertemperatur in Abhängigkeit vom Entwässerungszustande. Die Zahlen 240, 250 usw. beziehen sich auf die Temperaturen, auf die vorher zur Entwässerung im Vakuum erhitzt war.

magnetismus besitzt. Ein Beispiel dafür bringt Abb. 12, die einem zusammenfassenden Vortrag von G. F. Hüttig³⁹⁾ entnommen ist. Auch wir haben ähnliche Beobachtungen gemacht. Z. B. traten bei der thermischen Zersetzung von NiCO_3 und CoCO_3 gelegentlich Produkte mit einem hohen Ferromagnetismus auf.

³⁹⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41, 527 [1935].

Man könnte nun annehmen, daß es sich in allen diesen Fällen um die Beimengung irgendeiner ferromagnetischen Verunreinigung handelt, etwa Fe_3O_4 . Es ist hier nicht der Ort, die zahlreichen Gründe anzuführen, die gegen diese Annahme sprechen. Viel wahrscheinlicher ist es, daß dieser hohe Magnetismus für die aktiven Stoffe selbst kennzeichnend ist. Die Gründe dafür können verschiedener Art sein. Einmal dürfte bei den „aktiven Stoffen“ das Verhältnis der Zahl der Oberflächenatome zu den Atomen im Innern viel größer sein als sonst, wo die Oberflächenatome zahlenmäßig ganz zurücktreten. Nun weiß man zwar über die magnetischen Eigenschaften von Oberflächenatomen so gut wie gar nichts; es ist aber durchaus denkbar, daß die ungewöhnlichen Magnetismuswerte von den Oberflächenatomen herrühren und daß man auf diese Weise einen Einblick in das magnetische Verhalten von Oberflächenatomen wird erhalten können, was mit Rücksicht auf katalytische und andere Fragen von größter Bedeutung wäre. Es ist aber auch möglich, daß der hohe Magnetismus daher kommt, daß die Einordnung der einzelnen Atome in das Gitter noch unvollkommen ist, daß „aufgerauhte“ Gitterebenen (Fricke), Gitterdehnungen oder andere Gitterstörungen vorliegen. Auch über die Auswirkung derartiger Einflüsse auf den Magnetismus weiß man noch nichts. Auf jeden Fall ist also das magnetische Verhalten von aktiven Stoffen nicht nur ein empfindlicher Indicator dafür, daß etwas vorgeht und daher von praktischer Bedeutung, sondern auch ein Arbeitsgebiet, das man systematisch ausbauen sollte, da es neuartige theoretische Erkenntnisse verspricht.

Die vorliegenden Ausführungen zeigen, daß sich der Magnetismus in den letzten Jahren zu einem wichtigen Forschungsgebiet für den Chemiker entwickelt hat. Ich möchte den Bericht nicht schließen, ohne die Fachgenossen zu bitten, uns auch weiterhin Fragestellungen ihrer Arbeitsgebiete, die sich vielleicht auf magnetischem Wege beantworten lassen, mitzuteilen. Wir werden gern an der Lösung solcher Fragen mitarbeiten. Schließlich ist es mir eine angenehme Pflicht, der „Deutschen Forschungsgemeinschaft“ für großzügige apparative Unterstützung zu danken.

[A. 103.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Über einen neuen empfindlichen Nachweis einiger nichtmetallischer Verunreinigungen in Metallen.

Von Dr. K. W. FRÖHLICH.

Aus dem Kaiser Wilhelm-Institut für Metallforschung in Stuttgart.

(Eingeg. 23. Juli 1935.)

Vorgetragen in der Fachgruppe für analytische Chemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 5. Juli 1935.

Da der Einfluß geringfügiger Beimengungen auf die physikalischen und chemischen Eigenschaften des metallischen Werkstoffes im Zuge seiner Vervollkommenung mehr und mehr beachtet wird, gewinnen die Verfahren, diese Beimengungen qualitativ und quantitativ nachzuweisen, in gleichem Maße an Bedeutung. Neben die rein chemische Analyse, die in einigen Fällen über Verfahren von sehr hoher Empfindlichkeit, in anderen über solche von bemerkenswerter Ungenauigkeit verfügt, ist im letzten Jahrzehnt die Spektralanalyse getreten, die der chemischen Analyse meist überlegen ist. Im folgenden wird ein neues, sehr einfaches und leicht zu handhabendes elektrochemisches Prüfverfahren beschrieben, das einige wichtige nichtmetallische Beimengungen nachzuweisen gestattet. Ein bewertender Vergleich dieses Prüfverfahrens mit den vorher genannten soll am Schluß dieser Arbeit angestellt werden.

Gelegentlich einer früheren Untersuchung über elektrolytische Entfettung¹⁾ hatte sich herausgestellt, daß bei der kathodischen Behandlung eines Bleches aus einer Silber-Kupfer-Legierung, die mit Phosphorkupfer desoxydiert worden war, der Geruch von Phosphorwasserstoff auftrat. Bei der Weiterverfolgung dieser Beobachtung ergab sich, daß elektrolytisch entwickelter Wasserstoff oder vielmehr das im Entladungszustande befindliche Wasserstoffion imstande ist, die in der Legierung vorliegende Verbindung Cu_3P zu Phosphin zu reduzieren.

Schaltet man eine blanke Kupferplatte, die einige zehntel Prozent Phosphor enthält, in einem alkalischen Elektrolyt als Kathode, so tritt der bekannte Phosphingeruch ebenfalls stark auf; nach einstündigem Stromdurchgang ist die Oberfläche der Platte von schwarzem,

¹⁾ K. W. Fröhlich, diese Ztschr. 46, 562 [1933].