

dende Fraction als rein anzusehen ist. Es zeigte sich weiter, dass die Ausbeute eine sehr gute war (aus 100 g Aethylaminchlorhydrat 105 g Aethyldichloramin vom Siedepunkte  $85-90^{\circ}$ ), und dass das erhaltene, nicht fractionirte Product sich unter Wasser ohne Zersetzung aufbewahren lässt, was nach Tscherniak nur bei der vollkommen reinen Substanz der Fall ist. Wenigstens habe ich keine Ausscheidung der die Zersetzung anzeigenden Krystalle bei einer Substanzmenge von 70 g, welche unter einer kleinen Schicht Wasser ca.  $1\frac{1}{2}$  Jahr im diffusen Licht gestanden hat, wahrgenommen. Im directen Sonnenlicht wird dagegen eine Probe der Flüssigkeit nach einiger Zeit trübe.

Das  $1\frac{1}{2}$  Jahr aufbewahrte klare Oel wurde vom oben befindlichen, schwach sauer reagirenden Wasser separirt, wie vorher gereinigt, und dann fractionirt. Es ging beim ersten Fractioniren Alles zwischen  $85-91^{\circ}$  über; der grösste Theil siedete zwischen  $87-89^{\circ}$ . Eine Chlorbestimmung nach Carius mit letztgenannter Fraction zeigte, dass diese aus reinem Aethyldichloramin bestand.

0.1152 g Sbst.: 0.2907 g AgCl.

$C_2H_5NCl_2$ . Ber. Cl 62.20. Gef. Cl 62.39.

Helsingfors (Finland), Chemisches Laboratorium der Universität.

#### 492. H. du Bois und Otto Liebknecht: Molekulare Susceptibilität der Salze seltener Erden.

(Eingegangen am 13. November.)

Vorliegende Arbeit wurde im Anschluss an ausgedehntere Untersuchungen der molekularen Susceptibilität paramagnetischer Salze ausgeführt, die hauptsächlich eine genaue Bestimmung jener Grösse für die Fluoride, Chloride, Bromide, Jodide, Sulfate und Nitrate der Metalle Chrom, Mangan, Eisen, Cobalt, Nickel und Kupfer bezweckten. Aus Gründen persönlicher Art verzögerte sich die Publication der ersten Arbeit derart, dass wenn auch ungern, zu einer Veröffentlichung der zweiten Mittheilung<sup>1)</sup> an erster Stelle geschritten werden musste.

Im Folgenden handelt es sich um die molekulare Susceptibilität der Chloride von Yttrium, Cer, Praseodym, Neodym, Samarium,

<sup>1)</sup> Eine vorläufige Mittheilung über erstere Arbeit findet sich in den »Verhandlungen der deutschen physikal. Gesellschaft«. I. Jahrg. No. 10 S. 170: Molekulare Susceptibilität paramagnetischer Salze von A. P. Wills und O. Liebknecht. Der stark paramagnetische Charakter der Salze von Yttrium, Cer, Praseodym, Neodym und Erbium wurde dort betont.

Gadolinium, Erbium, und Ytterbium, sowie des Cerbromids und Neodymnitrats.

Während der Ferien hat sich der Eine von uns mit Hrn. P. T. Cleve in Upsala in Verbindung gesetzt, dessen liebenswürdigem Entgegenkommen wir es verdanken, dass wir heute über Messungen berichten, die mit den reinsten Präparaten von Yttrium, Samarium, Gadolinium, Erbium und Ytterbium angestellt wurden. Cer- und Neodym-Präparate wurden uns von Hrn. Geheimrath Prof. E. Fischer aus der Schottländer'schen Sammlung freundlichst zur Verfügung gestellt, während wir das Praseodympräparat Hrn. Carl von Scheele-Upsala verdanken.

Da die Menge des verfügbaren Materials der von P. T. Cleve erhaltenen Präparate (Oxyde, Sulfate oder Oxalate obiger Metalle) ungefähr nur je 1 g betrug, kam uns die Methode der unmagnetischen Lösungen<sup>1)</sup> sehr zu statten, welche die rascheste und genaueste Messung bei Benutzung sehr geringer Substanzmengen gestattet. Wir haben zu dem Zweck den in der in nächster Zeit erscheinenden längeren Mittheilung beschriebenen Apparat noch wesentlich verkleinert, sodass wir schon mit 2 g Lösung operiren konnten. Die unmagnetischen Lösungen wurden stets bei 18° gegen Leuchtgas abgeglichen. Wir haben geglaubt, uns im Allgemeinen mit der Bestimmung der molekularen Susceptibilität der Chloride begnügen zu können.

Zur Untersuchung gelangten:

Name des Metalls	Symbol	Atomgewicht 0 = 16	Dargestellt von:
1. Yttrium	Y	89.0	P. T. Cleve-Upsala
2. Cerium	Ce	140.0	Schottländer †
3. Praseodym	Pr	140.4	C. v. Scheele-Upsala
4. Neodym	Nd	143.6	Schottländer
5. Samarium	Sa	150	P. T. Cleve-Upsala
6. Gadolinium	Gd	156	Benedicks-Upsala
7. Erbium	Er	166	P. T. Cleve-Upsala
8. Ytterbium	Yb	173	Frl. Cleve-Stockholm

<sup>1)</sup> H. du Bois. Wied. Ann. 35, 167 (1888); 65, 38, 1898). Das Prinzip ist folgendes: Man neutralisirt den Diamagnetismus des Wassers durch Auflösen paramagnetischer Salze. Man bringt zu dem Zweck die zu untersuchende Flüssigkeit in ein fast wagerechtes Capillarrohr, dessen Meniskus man zwischen die Pole eines Ringelectromagneten einstellt. Erregt man den Electromagneten, so geht der Meniskus vorwärts oder rückwärts, je nachdem die Lösung para- oder diamagnetisch ist. Bei Neutralität der Lösung bleibt der sehr empfindliche Meniskus, ohne Veränderung zu erleiden, stehen.

Thulium und Holmium sind bisher nur in concentrirten Mutterlaugen vorhanden; von der Untersuchung dieses Materials wurde daher abgesehen. Im Uebrigen enthalten wir uns jeder kritischen Beurtheilung der Reinheit des angewandten Materials, sowie der bekanntlich vielfach discutirten Frage, ob einige der angeblichen Elemente aus verschiedenen anderen zusammengesetzt sind<sup>1)</sup>.

Die molekulare Susceptibilität ergibt sich in einfacher Weise aus der Gleichung:

$$i_m = -m \cdot \frac{M_w}{M_s} \cdot x,$$

wo  $m$  das Molekulargewicht,  $\frac{M_w}{M_s}$  das Massenverhältniss von Wasser und Salz in der unmagnetischen Lösung bedeutet. Mit  $x$  ist die specifische Susceptibilität des Wassers bei 18° provisorisch bezeichnet, da diese Grösse nicht mit der Genauigkeit bekannt ist, welche unseren Messungen entspräche.

In folgender Tabelle geben wir nun die Resultate unserer Messungen. In der vorletzten Spalte sind wegen der Unsicherheit der Constanten  $x$  die relativen Werthe  $\frac{i_m}{x}$  verzeichnet, die von  $x$  unabhängig sind; in der letzten Spalte befinden sich die absoluten Werthe  $i_m$  unter Annahme von  $x = -0.75 \cdot 10^{-6}$ .

Name des Salzes	Formel	Atomgewicht 0 = 16	Molekulargew.m	$\frac{M_w}{M_s}$	$-\frac{i_m}{x}$	$i_m$
1. Yttriumchlorid . .	YCl <sub>3</sub>	89.0	195.35	1.41	276	0.00021
2. { Ceriumchlorid . . .	CeCl <sub>3</sub>	140.0	246.35	13.197	3250	0.00243 }
{ Ceriumbromid . . .	CeBr <sub>3</sub>	140.0	379.88	8.4398	2210	0.00240 }
3. Praseodymchlorid .	PrCl <sub>3</sub>	140.4	246.75	17.72	4370	0.00328
4. { Neodymchlorid . .	NdCl <sub>3</sub>	143.6	249.95	27.995	7000	0.00525 }
{ Neodymnitrat . . .	Nd(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	143.6	329.72	20.98	6920	0.00519 }
5. Samariumchlorid .	SaCl <sub>3</sub>	150	256.35	60.52	15510	0.01164
6. Gadoliniumchlorid	GdCl <sub>3</sub>	156	262.35	130.24	34170	0.02563
7. Erbiumchlorid . .	ErCl <sub>3</sub>	166	272.35	179.59	48910	0.03668
8. Ytterbiumchlorid .	YbCl <sub>3</sub>	173	279.35	33.95	9480	0.00711

Beim Yttriumchlorid war die unmagnetische Lösung nahezu gesättigt und schwerflüssig; die Messung wurde deshalb in einem

<sup>1)</sup> Vergleiche W. Muthmann und L. Stützel: Beiträge zur Spectralanalyse von Neodym und Praseodym. Diese Ber. 32, 2658 (1899). Das Cer aus der Schottländer'schen Sammlung ist etwas lanthanhaltig, während das Neodym mit ungefähr 2 pCt. Praseodym verunreinigt ist.

weiteren, schwach geknickten Rohre<sup>1)</sup> vorgenommen und steht an Genauigkeit hinter den übrigen Messungen zurück<sup>2)</sup>).

Aus der Tabelle geht der starke Paramagnetismus der untersuchten seltenen Erden hervor, und zwar steigt der Paramagnetismus, wie aus der Tabelle sofort ersichtlich, allmählich vom Yttrium bis zu den sehr hohen Zahlen für Gadolinium und Erbium und fällt jäh auf das Ytterbium ab.

Ein derartiges Ansteigen zu einem Maximum und Heruntergehen auf einen Minimalwerth zeigt sich auch bei den in der nächsten Arbeit zu veröffentlichenden Zahlen für den Paramagnetismus der Gruppe Cr, Mn, Fe, Ni, Co, Cu. Nur steigen hier die Zahlen rasch zu einem Maximum empor, das sich beim Mn und Fe befindet, um dann langsamer bis zum Kupfer abzufallen. Auffällig ist, dass der Paramagnetismus des Kobalts grösser ist, als der des Nickels, während doch allgemein als feststehend gilt, dass das Atomgewicht des Nickels kleiner ist, als das des Kobalts<sup>3)</sup>. Es würde also die Reihenfolge der Elemente in der Anordnung nach dem Atomgewicht und nach dem Paramagnetismus an dieser Stelle nicht übereinstimmen.

Es ist aber offenbar, dass der grössere Paramagnetismus des Kobalts, wodurch es dem Mn und Fe näher gerückt ist, seinen chemischen Eigenschaften vollständig entspricht, in denen es ja dem Mangan und besonders Eisen viel ähnlicher ist, als das Nickel. Vielleicht ergeben neuere Atomgewichtsbestimmungen doch noch das grössere Atomgewicht für Nickel.

<sup>1)</sup> Methode der Toepler'schen Drucklibelle: Toepler und Hennig: Wied. Ann. 34, 790 (1888).

<sup>2)</sup> Ueber die Analyse sei Folgendes mitgetheilt: Cer, Neodym und Praseodym wurden aus neutraler Lösung mit Ammoniumoxalat gefällt. Cer wurde durch anhaltendes Glühen auf dem Gebläse in  $\text{CeO}_2$  übergeführt und gewogen. Das in reinem Zustande hellblaue, durch Glühen unveränderliche  $\text{Nd}_2\text{O}_3$  war durch beigemengtes (s. o.) dunkelbraunes  $\text{PrO}_2$  grau gefärbt und musste im Wasserstoffstrom geglüht werden, um  $\text{PrO}_2$  in  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  überzuführen, wobei die blaue Farbe wieder hervortritt, da sie durch das hellgrüne  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  nicht mehr verdeckt wird. Praseodymoxalat, das sich beim Glühen zum grössten Theil in  $\text{PrO}_2$  verwandelt, wurde andauernd auf dem Gebläse im Wasserstoffstrom geglüht, um  $\text{PrO}_2$  in  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  überzuführen, was jedoch niemals vollständig gelang. Die hierdurch entstandenen Analysenfehler sind aber sehr unbedeutend. Die übrigen Erden wurden mit Ammoniak gefällt und als Sesquioxide bestimmt. Hrn. Carl v. Scheele, der uns bei den Analysen mit seinem Rathe in liebenswürdigster Weise unterstützte, sagen wir unsern besten Dank.

<sup>3)</sup> Vergl. die neuesten Atomgewichtsbestimmungen des Kobalts durch Theodore William Richards und Gregory Paul Baxter: Z. anorg. Chem. 16, 362; 21, 251; 22, 221. Ferner Stefan Meyer: Wied. Ann. 69, 263.

Die Existenz zweier wohl ausgeprägter paramagnetischer Gruppen mit zusammen mindestens 14 Gliedern dürfte nunmehr zweifellos feststehen. Das Verhalten anderer Gruppen bezw. Elemente kann erst durch sorgfältige systematische magneto-chemische Untersuchungen festgestellt werden. Die vielen, seit Faraday's Zeiten in der Literatur auftauchenden Einzelangaben sind mit grosser Vorsicht aufzunehmen, da die Anwesenheit unmessbarer Eisenspuren bekanntlich die Eigenschaften der Metalle gänzlich verändern kann. Neuere Erfahrungen mit dielektrischen Körpern und bei der Herstellung von Galvanometern mit Spulengehängen haben dies wiederholt bestätigt.

Der Paramagnetismus des Cers war zwar längst bekannt, indessen dürften doch nur sehr unreine Präparate quantitativ untersucht worden sein. Die früher für paramagnetisch gehaltenen Lanthanverbindungen sind in reinem Zustande nicht paramagnetisch, wie der Diamagnetismus eines Schottländer'schen Lanthansulfates beweist.

Wir bedienen uns bei der Herstellung der unmagnetischen Lösungen eines grossen Ringelectromagneten. Indessen könnte man mit kleinen, handlichen Electromagneten<sup>1)</sup>, die sich leicht an eine wohl überall verfügbare Electricitätsquelle anpassen liessen, oder, noch einfacher, mit geeignet construirten permanenten Ringmagneten Resultate erhalten, die an Genauigkeit der chemischen Analyse nicht nachstünden.

Im Septemberheft dieses Jahres von Wiedemann's Annalen veröffentlicht Hr. Stefan Meyer<sup>2)</sup> eine grosse Anzahl von Bestimmungen der »Magnetisirungszahlen anorganischer Verbindungen« u. a. auch der trocknen Oxyde und Nitate der seltenen Erden. Die Mittheilung in den Verhandlungen der deutschen physikalischen Gesellschaft (s. o.) hat er dabei übersehen. Seine Resultate sind qualitativ mit den unserigen im Einklang; erst die von Hrn. Meyer in Aussicht gestellten Messungen auf unserem Wege werden sich mit den unseren direct vergleichen lassen.

Allen den Herren, die uns die Präparate zu dieser Arbeit in liebenswürdigster Weise zur Verfügung gestellt haben, besonders Hrn. P. T. Cleve-Upsala und Hrn. E. Fischer-Berlin, sprechen wir unseren besten Dank aus.

Berlin, Nov. 1899. Phys.-techn. Lab. und wissenschaftl. chem. Lab. Berlin N.

---

<sup>1)</sup> Die Firma Hartmann & Braun, Frankfurt a. M. fertigt solche Apparate nach Angabe des Einen von uns.

<sup>2)</sup> Stefan Meyer: Wied. Ann. 69, 236.