

# Zur Kenntniss der Metalle der seltenen Erden

Von der  
Technischen Hochschule der Freien Stadt Danzig  
zur Erlangung der Würde eines Doktor-Ingenieurs  
genehmigte

## D i s s e r t a t i o n

Vorgelegt von

Dipl.=Ing. Heinrich Bommer  
aus Röhrigshof (Werra)

Referent: Prof. Dr. W. Klemm  
Korreferent: Prof. Dr. H. Albers  
Tag der Promotion: 3. April 1937

1 9 3 7

---

L e o p o l d V o s s i n L e i p z i g

II 38386



---

Sonderabdruck aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie  
Band 231 (1937), Heft 1—2  
Printed in Germany

B-ka GPG  
D/G-226/57

Faint, illegible text, likely bleed-through from the reverse side of the page.

Faint, illegible text at the bottom of the page, possibly a footer or page number.

Von den Metallen der seltenen Erden sind bisher nur die bereits in der klassischen Untersuchung von MUTHMANN und WEISS<sup>1)</sup> dargestellten ersten Glieder Lanthan, Cer, Praseodym und Neodym gut bekannt. Außerdem ist in neuerer Zeit das Gadolinium dargestellt und magnetisch untersucht worden<sup>2)</sup>. Weniger zuverlässig erscheinen die bisherigen Angaben über metallisches Samarium, das von MUTHMANN und WEISS nur in unreiner Form erhalten wurde. Von den Yttererden ist außer Gd noch das Erbium dargestellt worden; jedoch sind die für dieses Element angegebenen physikalischen Daten sehr eigenartig: die von J. C. McLENNAN und R. J. MONKMAN<sup>3)</sup> bestimmte Gitterkonstante ist ungewöhnlich groß, die von M. OWEN<sup>4)</sup> an einem allerdings sehr unreinen Präparat gemessene magnetische Suszeptibilität ist außerordentlich klein.

Es war das Ziel der vorliegenden Untersuchung, möglichst die Metalle aller seltenen Erden herzustellen. Hierfür mußte eine Methode angewendet werden, die es gestattet, auch mit sehr geringen Substanzmengen die Metalle in einer Form zu erhalten, die die Ermittlung besonders wichtiger Eigenschaften ermöglicht. Gewählt wurde das alte WÖHLER'sche Verfahren, die wasserfreien Chloride mit Alkalimetall zu reduzieren. (Über die im einzelnen angewandte Methodik vgl. Teil A.) Man erhielt zwar dabei das Metall nicht in kompakter Form, sondern nur ein pulverförmiges Gemisch des Erdmetalls mit dem betreffenden Alkalichlorid. An einem solchen Gemisch lassen sich aber bereits die Kristallstruktur des Metalls und damit seine Dichte sowie die magnetischen Eigenschaften untersuchen. Das beigemengte Alkalichlorid dient bei den Pulveraufnahmen gleichzeitig

---

<sup>1)</sup> W. MUTHMANN u. L. WEISS, Lieb. Ann. **320** (1901), 231.

<sup>2)</sup> F. TROMBE, Bull. Soc. chim. France [5] **2** (1935), 660; G. URBAIN, P. WEISS u. F. TROMBE, Compt. rend. **200** (1935), 2132.

<sup>3)</sup> J. C. McLENNAN u. R. J. MONKMAN, Trans. Roy. Soc. Canada (3) Sect. III, **23** (1929), 255.

<sup>4)</sup> M. OWEN, Ann. Phys. **37** (1912), 657.

als Eichsubstanz, bei der magnetischen Messung als ein bei dem zu erwartenden hohen Magnetismus der seltenen Erdmetalle erwünschtes Verdünnungsmittel.

Versuche ähnlicher Art sind bereits von E. ZINTL und S. NEUMAYER<sup>1)</sup> durchgeführt worden. ZINTL reduzierte  $CeCl_3$  mit Na- und K-Dampf. Aus den erhaltenen Röntgendiagrammen und Versuchen über das Verhalten von Cer-Mischmetall gegenüber Kalium-Dampf kam ZINTL jedoch zu dem Schluß, daß die Erdmetalle Alkalimetall aufnehmen, zum Teil unter Gitteraufweitung. Wir führten unsere Versuche mit flüssigem Alkalimetall durch und benutzten neben Kalium auch Caesium- und Rubidiummetall als Reduktionsmittel, da wir glaubten, daß diese sehr weiträumigen Metalle sich nicht so leicht im Erdmetall auflösen würden. Die Versuche an den bereits in metallischer Form bekannten seltenen Erden, über die Einzelheiten in den späteren Abschnitten mitgeteilt werden, ergaben folgendes:

1. Die Analysen der erhaltenen Gemische entsprachen, wie Tabelle 1 für einige herausgegriffene Beispiele zeigt, recht gut den Werten für Produkte der allgemeinen Zusammensetzung: Erdmetall + 3 Alkalichlorid.

Tabelle 1

Präparat	Berechnet			Gefunden			
	selt. Erde	Chlor	Kalium	selt. Erde	Chlor	Kalium	Summe
La + 3KCl	38,30	29,35	32,35	38,1	29,4	32,4	99,9
Pr + 3KCl	38,65	29,18	32,17	38,9	29,3	31,9	100,1
Nd + 3KCl	39,21	28,91	31,88	39,3	28,5	31,8	99,6

2. Beim La, Ce, Pr und Nd erhielt man unabhängig von der Art des verwendeten Alkalimetalls (K, Rb, Cs) neben den Linien der Alkalichloride stets die gleichen Röntgeninterferenzen.

3. Die aus diesen Diagrammen ermittelten Strukturen und Gitterabstände (vgl. B 2) entsprachen, wie die Tabelle 5 S. 149 zeigt, genau den von anderer Seite an kompaktem Material gefundenen Werten.

4. Als wir verschiedene Alkalimetalle im geschmolzenen Zustande auf kompaktes Lanthan einwirken ließen, zeigten die Reaktionsprodukte keinerlei Verschiebung der Röntgeninterferenzen gegenüber dem Ausgangsmaterial.

5. Schließlich stellten wir bei der magnetischen Untersuchung (näheres vgl. S. 161 ff.) fest, daß die Suszeptibilitäten unserer La-, Ce-, Pr-, Nd- und Gd-Präparate recht gut den besten Literaturwerten entsprachen.

<sup>1)</sup> E. ZINTL u. S. NEUMAYER, Z. Elektrochem. 39 (1933), 85.

Nach diesen Versuchen schienen uns die Grundlagen genügend gesichert, um auf die gleiche Art die Gitterkonstanten und das magnetische Verhalten der bisher noch nicht dargestellten Erdmetalle zu untersuchen. Der vorliegende Bericht bringt unter B 3 Daten über die Gitterstrukturen von Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb und Cp. Für das ebenfalls untersuchte Sm können wir dagegen bisher sichere Angaben über die Struktur noch nicht machen (vgl. dazu S. 157).

In C schließlich werden die erhaltenen Ergebnisse über den Verlauf der Atomradien, Atomvolumina, Gitterstrukturen usw. besprochen. Dieser Verlauf der Atomvolumina zeigt eine Reihe von Besonderheiten, zu deren Aufklärung magnetische Untersuchungen der Präparate erwünscht erschienen. Hierüber wird in D berichtet.

#### A. Ausgangsmaterial; Darstellung der Präparate; Analysen

1. Ausgangsmaterial. Die Cer-Erden (La, Ce, Pr, Nd) waren Präparate der Auergesellschaft, die bereits bei früheren Untersuchungen benutzt worden waren und sich als genügend rein erwiesen hatten. Genauere Angaben über den Reinheitsgrad können wir hier nicht machen. Bei magnetischen Messungen an den Oxyden erhielten wir Werte, die mit den besten Literaturdaten übereinstimmten. Die benutzten Präparate von Samarium, Dysprosium und Erbium stammten von dem verstorbenen Freiherrn AUER VON WELSBACH. Genauere Angaben über die Reinheit können wir nur über das Samarium machen. Für dieses hatte eine vor einigen Jahren von Herrn Dr. BEUTHE, Charlottenburg, durchgeführte röntgenspektroskopische Analyse einen Gehalt von 0,8% Eu und 0,3% Gd ergeben. Das Gadoliniumoxyd stammte von Herrn Prof. Dr. JANTSCH in Graz, der uns mitteilte, daß die Reinheit mindestens 99,5% beträgt; der Rest besteht aus Samarium und den ersten Gliedern der Yttererdenreihe. Europiumoxyd stellte Herr cand. chem. DÖLL über das  $\text{EuSO}_4$  her, wobei man die Erfahrungen von A. BRUKL<sup>1)</sup> und W. KAPFENBERGER<sup>2)</sup> benutzte. Nach einer von Frä. E. MEHNERT und Herrn BRAUER im Institut von Herrn Prof. Dr. TOMASCHEK in Dresden durchgeführten röntgenspektroskopischen Untersuchung waren auch bei sehr langer Belichtungszeit Linien von Fremdbestandteilen nicht zu erkennen. Außerdem stellte uns Herr TOMASCHEK freundlicherweise 200 mg reines  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  zur Verfügung. Röntgenspektroskopisch reines Ytter-

<sup>1)</sup> A. BRUKL, Z. Angew. Chemie 49 (1936), 32.

<sup>2)</sup> W. KAPFENBERGER, Z. analyt. Chem. 105 (1936), 199.

biumoxyd verdanken wir Herrn Generaldirektor Dr. Dr.-Ing. e. h. FEIT, Berlin.

Reine Präparate von Tb, Tm und Cp haben wir bisher nicht untersuchen können. Das von uns benutzte Cassiopeium, das wir Herrn Prof. Dr. PRANDTL, München, verdanken, war nach Angabe von Herrn PRANDTL zwar frei von Yb, aber noch Tm-haltig. Nach unseren magnetischen Messungen enthielt es ungefähr 4% Tm. Thuliumoxyd, das noch 4,7%  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  und 5,7%  $\text{Cp}_2\text{O}_3$  enthielt, überließ uns ebenfalls Herr FEIT. Seiner Liebenswürdigkeit verdanken wir auch ein Terbiumoxyd-Präparat, bei dem der Gehalt an Terbium ungefähr 85% der insgesamt vorhandenen Erden betrug.

Kalium und Natrium reinigten wir durch wiederholtes Destillieren im Hochvakuum. Rubidium und Caesium wurden nach der von W. BILTZ, F. WEIBKE und H. EGGERS<sup>1)</sup> gegebenen Vorschrift durch Erhitzen der Chloride mit Calciumspänen in einem gut evakuierten Gerät aus Jenaer Glas gewonnen und in kleine Vorratsröhrchen destilliert, die abgeschmolzen wurden.

2. Darstellung der Präparate. Die von uns durchgeführte präparative Darstellung der Erdmetalle unterschied sich, wie bereits bemerkt, von dem Vorgehen von E. ZINTL und S. NEUMAYER dadurch, daß wir nicht Alkalimetalldampf auf die Chloride einwirken ließen, sondern das flüssige Alkalimetall. Wir stellten nämlich fest, daß die Reaktion mit Alkalimetalldampf in der Regel nicht zu vollständiger Reduktion des Erdchlorids führt. Außerdem erhält man bei dieser Methode oft stark zusammengebackene Produkte, die erst zerkleinert werden müssen, wodurch die Schärfe der Röntgeninterferenzen leidet. Im Gegensatz dazu kommt man bei der Reduktion mit flüssigem Alkalimetall, die oft schon unter 200° C beginnt, zu einem lockeren Pulver, das auch beim späteren Erhitzen auf 350—400° C nicht mehr zusammenbackt, so daß ein nachträgliches Pulverisieren nicht mehr nötig ist.

Im einzelnen gingen wir folgendermaßen vor: Wir arbeiteten mit wasserfreiem Erdchlorid, das nach O. HÖNIGSCHMID und H. HOLCH<sup>2)</sup> hergestellt wurde, wobei aber nicht ganz bis zum Schmelzen erhitzte. Dabei überzeugte man sich in jedem Falle, daß sich das Chlorid ohne jede Trübung im Wasser löste, also oxydfrei war. Das Chlorid wurde unter sorgfältigem Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit an die

<sup>1)</sup> W. BILTZ, F. WEIBKE u. H. EGGERS, Z. anorg. u. allg. Chem. 219 (1934), 119.

<sup>2)</sup> O. HÖNIGSCHMID u. H. HOLCH, Z. anorg. u. allg. Chem. 165 (1927), 294 und 177 (1928), 94.

Stelle *A* eines mit Argon gefüllten Geräts aus Supremaxglas, wie es in Fig. 1 dargestellt ist, gebracht. Dann führte man in das Rohr *B* ein mit frisch destilliertem Alkalimetall gefülltes Glasröhrchen ein, von dem ganz kurz vorher eine Spitze abgebrochen war. Darauf wurde rasch bei *C* abgeschmolzen und durch *D* hoch evakuiert. Durch leichtes Erwärmen der Metallprobe bei *B* wurde diese zum Schmelzen gebracht, so daß sie durch die enge Kapillare *E* nach *A* floß. Eventuell vorhandene geringe Oxydmengen wurden dabei von der Kapillare

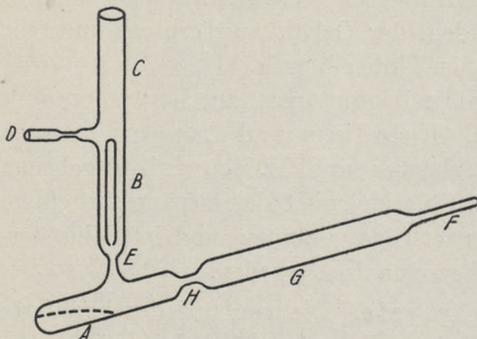


Fig. 1. Apparatur zur Darstellung der Erdmetalle

zurückgehalten. Dann wurde bei *E* abgeschmolzen und das Rohr *AF* auf die Länge *AG* im elektrischen Ofen erhitzt. Dieses Erhitzen wurde in der Regel zunächst bei niedriger Temperatur (200–300° C) durchgeführt. Dabei fand die Reduktion statt und das überschüssige Alkalimetall destillierte langsam an die rechts von *G* gelegenen Stellen des Rohres. Dann erhitze man noch einige Stunden auf etwa 350° C<sup>1)</sup>. Nach dem Erkalten wurde *F* durch einen trockenen Gummischlauch mit der Vakuum-Argon-Apparatur verbunden und die Spitze *F* unter Argon abgebrochen. Das Alkalimetall bei *G* diente dabei gleichzeitig dazu, um Spuren von Wasserdampf, die aus dem Gummischlauch in das Gas kommen konnten, unschädlich zu machen. Jetzt konnte man bei *H* ohne Gefahr für das Präparat absprengen und das bei *A* befindliche Gemisch von Alkalichlorid und Erdmetall in eine mit Argon gefüllte Umfüllapparatur<sup>2)</sup> schütten. In dieser konnte das Präparat, wenn erforderlich, mit einem Glasstab gepulvert werden. Das Pulver wurde dann auf die Röhrchen für die magnetische Messung, die Markröhrchen für die Röntgenuntersuchung und Kölbchen für Analysenproben verteilt.

Schwierigkeiten zeigten sich, als man auf diese Weise Samarium-, Europium- und Ytterbiumchlorid reduzieren wollte. In diesem Falle fand nur eine unvollständige Reduktion statt. Es hängt dies

<sup>1)</sup> Über das etwas abweichende Vorgehen bei Sm, Eu und Yb vgl. S. 143.

<sup>2)</sup> Diese Umfüllapparatur ist in ihren wesentlichen Zügen von E. ZINTL und A. HARDER, Z. phys. Chem. A 154 (1931), 92, beschrieben.

offenbar damit zusammen, daß diese Elemente Dichloride bilden. Es wurden daher am  $\text{SmCl}_3$  systematische Versuche angestellt, bei denen man sowohl das Alkalimetall wie auch die Temperaturbedingungen variierte. Von den Alkalimetallen bewährte sich Natrium am wenigsten. Die Reduktion führte hier zu dunkelrotem  $\text{SmCl}_2$ . Bessere Ergebnisse erhielt man mit den schwereren Alkalimetallen, insbesondere mit Kalium. Bezüglich der Temperatur stellte sich heraus, daß jede unnötige Temperatursteigerung zu vermeiden ist. Es findet nämlich, wie bereits ZINTL und NEUMAYER festgestellt haben, bei höheren Temperaturen bei allen Elementen eine Rückbildung von Erdechlorid und Alkalimetall statt. Während aber diese rückläufige Reaktion bei der Mehrzahl der Erden unterhalb  $400\text{--}500^\circ\text{C}$  nicht nennenswert in Erscheinung tritt, wird sie bei den Dichloride bildenden Metallen schon bei  $300^\circ$  merklich. Man durfte daher in diesen Fällen nur bis maximal  $250^\circ\text{C}$  erhitzen; dabei dauerte das Abdestillieren des überschüssigen Kaliums ungefähr 20 Stunden. Nach diesen Erfahrungen war es ohne Schwierigkeiten möglich, bei der Reduktion von  $\text{SmCl}_3$ ,  $\text{EuCl}_3$  und  $\text{YbCl}_3$  analytisch einwandfreie Präparate zu erhalten. Die Röntgendiagramme werden auch in diesen Fällen scharf. Beim Samarium ließen allerdings die Diagramme bisher keine Auswertung zu.

3. Analysen. Bei den ersten Analysen wurden alle drei Bestandteile (Chlor, Erdmetall und Alkalimetall) bestimmt. Vgl. Tabelle 1 S. 139. Bei späteren Proben begnügte man sich damit, Bestimmungen des Chlorid- und Erdgehalts durchzuführen, bei den letzten Versuchen wurde schließlich nur noch Chlor bestimmt. Eine Auswahl aus den Analyseergebnissen gibt Tabelle 2.

Tabelle 2

Präparat	Seltene Erde		Chlor	
	berechnet	gefunden	berechnet	gefunden
La + 3KCl. . .	38,30	38,1	29,35	29,4
Ce + 3KCl. . .	38,52	—	29,24	29,1
Pr + 3KCl. . .	38,65	38,9	29,18	29,3
Nd + 3KCl. . .	39,21	39,5	28,91	28,8
Sm + 3KCl. . .	40,21	40,5	28,43	28,3
Eu + 3KCl. . .	40,46	—	28,32	28,2
Gd + 3KCl. . .	41,29	41,4	27,92	27,9
Tb + 3KCl. . .	41,58	—	27,78	27,4
Dy + 3KCl. . .	42,07	42,2	27,55	27,4
Er + 3KCl. . .	42,84	—	27,18	27,3
Tm + 3KCl. . .	43,17	43,6	27,00	26,9
Yb + 3CsCl. . .	25,58	—	15,68	15,8
Cp + 3KCl. . .	43,89	—	26,68	26,7

## B. Röntgenographischer Teil

1. Allgemeines. Zur röntgenographischen Untersuchung wurden die Substanzproben unter Argon in Markröhrchen von 0,5–0,6 mm Dicke eingefüllt und diese abgeschmolzen. Belichtet wurde in der Regel mit Kupferstrahlung [Nickelfilter, Spannung 35 kV, 10 mA,  $CuK\alpha = 1,539 \text{ \AA}^1$ ]. Die Belichtungsdauer betrug durchschnittlich 3 Stunden; der Kameradurchmesser war 57,3 mm.

Die Diagramme enthielten neben den Linien des Erdmetalls noch die des Alkalichlorids. Obwohl in Molen gerechnet die Menge der Alkalichloride die dreifache war wie die des Erdmetalls, waren die Linien des Erdmetalls sehr deutlich zu erkennen. Ihre Intensität war in der Regel kaum schwächer, manchmal sogar stärker als die der Alkalichlorid-Linien. Die Ausmessung der Diagramme und die Abschätzung der Intensitäten machten daher keinerlei Schwierigkeiten.

Bei der Auswertung der Diagramme dienten die Alkalichlorid-Linien in bekannter Weise gleichzeitig zur Feinkorrektur des Kameraradius. Nach Anbringung der Korrektur für die Stäbchendicke waren die Abweichungen zwischen berechneten und gefundenen Alkalichlorid-Linien klein; sie betragen kaum mehr als  $\pm 5$  Minuten. Dabei benutzte man für KCl, RbCl und CsCl folgende Gitterkonstanten:  $a_{KCl} = 6,277 \text{ \AA}^2$ ,  $a_{RbCl} = 6,535 \text{ \AA}^3$ ,  $a_{CsCl} = 4,113 \text{ \AA}^4$ . Aus den korrigierten  $\vartheta$ -Werten<sup>5)</sup> der nicht dem Alkalichlorid zugehörigen Linien ermittelte man unter Benutzung der HULL'schen Kurven zunächst den Gittertypus, ferner bei hexagonalen Gittern das ungefähre Achsenverhältnis und die Indizes der den einzelnen Linien zugehörigen Ebenen. Dies war durchweg ohne Schwierigkeiten möglich, da nur das kubisch-flächenzentrierte, das [angenähert<sup>6)] hexagonal-dichte sowie das kubisch-raumzentrierte Gitter auftreten. Wir möchten besonders darauf hinweisen, daß unsere Filme sich immer dann frei von Fremdlinien erwiesen, wenn die Präparate</sup>

1) Beim Europium und Ytterbium benutzte man  $CoK\alpha$ -Strahlung.

2) H. OTT, Z. Kristallogr. **63** (1926), 227.

3) S. v. OLSHAUSEN, Z. Kristallogr. **61** (1925), 463.

4) E. BROCH, F. OFTEDAL u. A. PABST, Z. phys. Chem. B, **3** (1929), 209.

5) Für die endgültige Auswertung wurden die mit Kalium hergestellten Präparate benutzt, da  $a_{KCl}$  am besten bestimmt ist.

6) Der Ausdruck angenähert soll darauf hindeuten, daß das Achsenverhältnis  $c/a$  nicht genau dem theoretischen Wert 1,63<sub>3</sub> entspricht.

einwandfrei waren<sup>1)</sup>. Unstimmigkeiten in der Analyse, d. h. unvollkommene Umsetzung, drückten sich in den Röntgendiagrammen stets durch flauere Filme und das Auftreten von Fremdlinien aus.

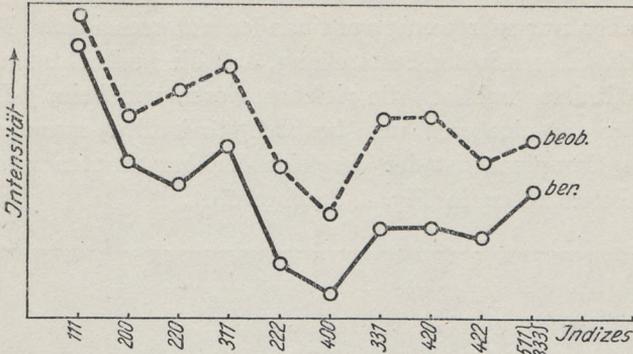


Fig. 2. Beob. und ber. Intensitäten für β-La (kub. flz.)

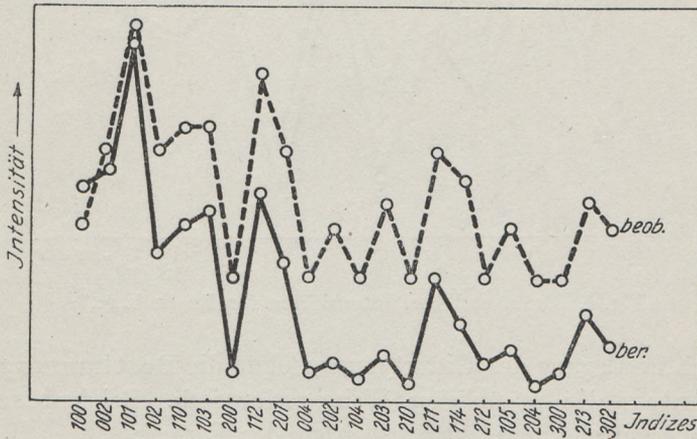


Fig. 3. Beob. und ber. Intensitäten für α-Nd (hex. d.)

Intensitätsberechnungen wurden für β-La (kubisch-flächenzentriert) und α-Nd (hexagonal-dicht) durchgeführt. Wie Fig. 2 und 3 zeigen, stimmen die nach der Gleichung:

$$I \sim F \cdot \frac{1 + \cos^2 2\vartheta}{\sin^2 \vartheta \cdot \cos \vartheta} \cdot S^2$$

<sup>1)</sup> Nur beim β-Cer und β-Praseodym waren die beiden sehr starken Linien (101) und (103) der α-Form als sehr schwache Linien zu erkennen. Wir vermuten, daß auch die von anderen Autoren beobachteten Fremdlinien zum Teil darauf zurückzuführen sind, daß man die α- oder β-Form nicht ganz rein in der Hand hatte.

berechneten Intensitätsverhältnisse mit den beobachteten sehr gut überein<sup>1)</sup>. Für die anderen Gitter dieser Typen war eine Berechnung nicht erforderlich; denn für die Berechnung der relativen Intensitäten erscheinen als Veränderliche in diesen Fällen nur die  $\vartheta$ -Werte, die sich aber nur sehr wenig voneinander unterscheiden. Man begnügte sich daher mit der Feststellung, daß die beobachteten Intensitätsverhältnisse praktisch die gleichen waren wie beim  $\beta$ -La bzw.  $\alpha$ -Nd. Für das eine von uns beobachtete kubisch-raumzentrierte Gitter des Europiums ist der Vergleich der berechneten und beobachteten Intensitäten in Fig. 4 durchgeführt.

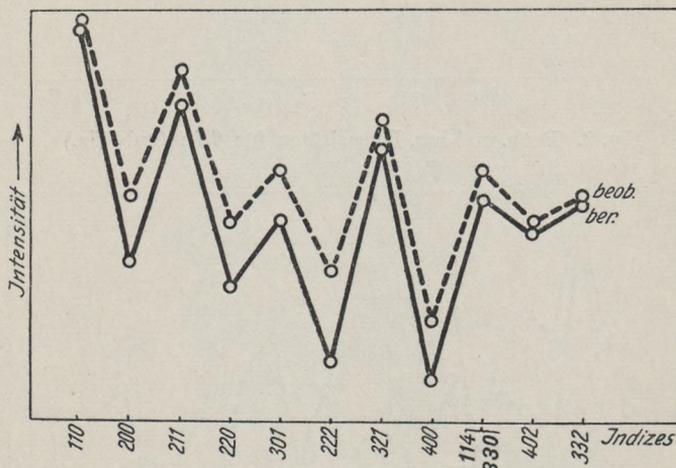


Fig. 4. Beob. und ber. Intensitäten für Eu (kub. rz.)

Nach Festlegung des Gittertypus erfolgte die Bestimmung der Elementarzelle in üblicher Weise rechnerisch. Bei kubischen Gittern ermittelte man zunächst nach der Formel:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{4a^2} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)$$

die Gitterkonstante  $a$ . Aus dieser ergab sich dann beim kubisch-flächenzentrierten Gitter der Radius in Zwölferkoordination zu:  $r^{[12]} = a/4 \cdot \sqrt{2}$  Å. Das Atomvolumen beträgt:

$$AV = \frac{a^3 \cdot 10^{-24}}{4 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} \text{ cm}^3.$$

<sup>1)</sup> Die experimentelle Intensität der Linien, die beim  $\alpha$ -Nd mit KCl-Linien koinzidieren, wurde durch einen Vergleich mit andern Metallen erhalten, bei denen diese Koinzidenz nicht vorhanden ist.

Beim kubisch-raumzentrierten Europium wird entsprechend der Radius in Achterkoordination  $r^{[8]} = a/4 \cdot \sqrt{3} = 0,97 \cdot r^{[12]}$  und das Atomvolumen

$$AV = \frac{a^3 \cdot 10^{-24}}{2 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} \text{ cm}^3.$$

Bei den hexagonalen Gittern gilt:

$$\sin^2 \vartheta = \frac{\lambda^2}{3a^2}(h^2 + hk + k^2) + \frac{\lambda^2}{4c^2} \cdot l^2.$$

Hier wurden, nachdem das ungefähre Achsenverhältnis  $c/a$  aus den HULL'schen Kurven ermittelt war, das genaue Verhältnis  $c/a$  so festgelegt, daß man es solange variierte, bis die Werte von  $\frac{\lambda^2}{3a^2} = q$  und  $\frac{\lambda^2}{4c^2} = r$  untereinander möglichst geringe Abweichungen zeigten.

Aus  $a$  und  $c$  folgt für den Atomradius:  $r^{[12]} = \frac{a+e}{4}$ , wobei  $e = \sqrt{\frac{a^2}{3} + \frac{c^2}{4}}$  ist. Das Atomvolumen errechnet sich zu

$$AV = \frac{a^2 \cdot c \cdot \sqrt{3} \cdot 10^{-24}}{4 \cdot 1,65 \cdot 10^{-24}} \text{ cm}^3.$$

Die Dichte ist in allen Fällen:  $D_R = \frac{\text{Atomgewicht}}{\text{Atomvolumen}}$ .

2. Erprobung der Meßmethode an La, Ce, Pr und Nd. Zur näheren Erläuterung des in B 1 beschriebenen Vorgehens sind unsere Versuchsergebnisse für einen (Nd + 3 KCl)-Film ausführlich in Tabelle 3 (S. 148) mitgeteilt. Tabelle 4 (S. 149) enthält in abgekürzter Form die beobachteten Werte für La, Ce und Pr, die bei unseren Versuchsbedingungen in der  $\beta$ -Form auftraten. Die angegebenen Zahlen stellen Mittelwerte aus untereinander sehr gut übereinstimmenden Messungen an folgenden Präparaten dar: Pulver von kompaktem Lanthanmetall, behandelt mit K-, Rb- und Cs-Metall;  $\text{LaCl}_3$  reduziert mit K und Cs;  $\text{CeCl}_3$  red. mit K;  $\text{PrCl}_3$  red. mit K und Cs;  $\text{NdCl}_3$  red. mit K.

Ein Vergleich der gefundenen Werte mit den Literaturdaten ist in Tabelle 5 (S. 149) gegeben. Die Genauigkeit unserer Messungen schätzen wir unter Berücksichtigung aller möglichen Fehlerquellen auf  $\pm 0,003 \text{ \AA}$ . Die Übereinstimmung unserer Messungen mit den besten Literaturwerten bei La, Ce und Nd ist ausgezeichnet. Beim Praseodym war bisher nur die  $\alpha$ -Form bekannt. Der von uns aus der Gitterkonstanten für die  $\beta$ -Form ermittelte Atomradius für Pr stimmt recht gut mit dem aus der  $\alpha$ -Form abgeleiteten überein.

Tabelle 3

Intensität		h k l		2d - s		φ			sin <sup>2</sup> φ = g(h <sup>2</sup> + h k + k <sup>2</sup> ) + r · l <sup>2</sup>
beob.	ber.	KCl	Nd	unkorr.	KCl ber.	Nd kor.			
s	2,18	200	100	28,3	14° 09'	14° 11'	14° 29'	0,06255	
m-st	2,41		002	28,9	14° 27'		15° 11'	0,06860	
stst	9,26		101	30,3	15° 09'		16° 02'	0,07628	
		220		32,0	16° 00'			1 · 0,05913 +	
s	1,49		102	40,5	20° 15'	20° 17'		1 · 0,06255	
(stst)	1,76		102	41,8	20° 54'		20° 56'	1 · 0,05910 +	
m-st	1,93		110	50,2	25° 06'	25° 08'	27° 29'	Koinzidenz mit KCl (222)	
(st)	0,27	400	103	54,9	27° 27'	29° 22'		1 · 0,05910 +	
st	2,12		200	58,7	29° 21'		29° 43'	Koinzidenz mit KCl (400)	
s-m	1,39		112	59,4	29° 42'		30° 13'	3 · 0,05910 +	
ss	0,29	420	201	60,4	30° 12'	33° 15'	31° 36'	4 · 0,05905 +	
			004	63,2	31° 36'			1 · 0,01710	
			202	66,5	33° 15'			0,2746	
ss	0,39		104	70,6	35° 18'		35° 18'	1 · 0,05910 +	
ss	0,31	422		73,8	36° 54'	36° 55'		16 · 0,01717	
ss	0,52		203	77,2	38° 36'		38° 38'	4 · 0,05905 +	
ss	0,22		210	79,9	39° 57'		39° 59'	7 · 0,05898	
s	1,25		211	82,0	41° 00'		41° 02'	7 · 0,05912 +	
m	0,78		114	84,3	42° 09'		42° 11'	1 · 0,01716	
(s-m)	0,37	440	212	87,7	43° 51'	43° 54'		3 · 0,05910 +	
s	0,54		105	88,4	44° 12'		44° 15'	Koinzidenz mit KCl (440)	
ss	0,17		204	91,0	45° 30'		45° 33'	1 · 0,05910 +	
(st)	0,33	442	300	94,6	47° 18'	47° 21'		25 · 0,01712	
s	0,92	620	213	97,6	48° 48'	50° 50'		4 · 0,05905 +	
				101,5	50° 45'		48° 53'	Koinzidenz mit KCl (442)	
								7 · 0,05910 +	
								9 · 0,01710	

Mittel: sin<sup>2</sup> φ = 0,05910 (h<sup>2</sup> + h k + k<sup>2</sup>) + 0,01712 · l<sup>2</sup>; a = 3,655 ± 0,003 Å, c = 5,880 ± 0,007 Å, c/a = 1,609  
 r<sup>[12]</sup><sub>Nd</sub> = 1,819 Å, AV = 20,62 cm<sup>3</sup>, D<sub>R</sub> = 6,998.

Tabelle 4

Intensität	<i>hkl</i>	Lanthan		Cer		Praseodym	
		$\vartheta_{\text{korr.}}$	<i>a</i>	$\vartheta_{\text{korr.}}$	<i>a</i>	$\vartheta_{\text{korr.}}$	<i>a</i>
st	111	14° 35'	5,294	15° 02'	5,138	15° 00'	5,150
sss	101			hexagonales Ce und Pr			
m	200	16° 54'	5,294	17° 26'	5,137	17° 23'	5,151
m-st	220	24° 16'	5,296	Koinzidenz mit KCl (222)			
sss	103			hexagonales Ce und Pr			
st	311	28° 50'	5,292	29° 46'	5,141	29° 42'	5,151
s	222	30° 15'	5,291	31° 15'	5,138	31° 09'	5,153
ss	400	35° 30'	5,296	Koinzidenz mit KCl (422)			
m	331	39° 20'	5,291	40° 42'	5,143	40° 37'	5,152
m	420	40° 33'	5,293	42° 00'	5,143	41° 55'	5,151
s	422	45° 24'	5,295	47° 09'	5,142	47° 00'	5,154
s-m	511 + 333	49° 02'	5,295	51° 01'	5,143	Koin. mit KCl (620)	
ss	440	55° 18'	5,295				
s-m	531	59° 18'	5,294				
s	600 + 442	60° 40'	5,295				
Mittel: $a = 5,294 \pm 0,002 \text{ \AA}$				5,140 $\pm$ 0,002 $\text{ \AA}$		5,151 $\pm$ 0,002 $\text{ \AA}$	
Atomradius $r^{[12]} = 1,872 \text{ \AA}$				1,817 $\text{ \AA}$		1,821 $\text{ \AA}$	
Atomvolumen $AV = 22,48 \text{ cm}^3$				20,58 $\text{ cm}^3$		20,71 $\text{ cm}^3$	
Dichte $D_R = 6,18_0$				6,81_0		6,80_5	

Tabelle 5

Metall	Gitter-Typus	Literaturwert				Hier gefunden			
		<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	Atomradius	<i>a</i>	<i>c</i>	<i>c/a</i>	Atomradius
$\alpha$ -La	hex. P.	3,72 <sup>1)</sup>	6,06	1,63	1,86	5,294	—	—	1,872
		3,754 <sup>2)</sup>	6,063	1,613	1,870				
$\beta$ -La	kub. flz.	5,296 <sup>3)</sup>	—	—	1,872				
$\alpha$ -Ce	hex. P.	3,65 <sup>4)</sup>	5,96	1,63	1,81				
$\beta$ -Ce	kub. flz.	5,12 <sup>4)</sup>	—	—	1,81				
		5,143 <sup>2)</sup>	—	—	1,819				
		5,140 <sup>3)</sup>	—	—	1,817	5,140	—	—	1,817
$\alpha$ -Pr	hex. P.	3,657 <sup>5)</sup>	5,924	1,620	1,824				
$\beta$ -Pr	kub. flz.	—	—	—	—	5,151	—	—	1,821
$\alpha$ -Nd	hex. P.	3,657 <sup>2)</sup>	5,880	1,608	1,819	3,655	5,880	1,609	1,819
$\alpha$ -Er	hex. P.	3,74 <sup>6)</sup>	6,09	1,63	1,86	3,532	5,589	1,582	1,748

<sup>1)</sup> I. C. McLENNAN u. R. W. Mc KAY, Trans. Roy. Soc. Canada (3) Sect. III, 24 (1930), 33; Chem. Zbl., 1931, II, 2418.

<sup>2)</sup> L. L. QUILL, Z. anorg. u. allg. Chem. 208 (1932), 273.

<sup>3)</sup> E. ZENTL u. S. NEUMAYER, Z. Elektrochem. 39 (1933), 85.

<sup>4)</sup> A. W. HULL, Physical Review 18 (1921), 88.

<sup>5)</sup> A. ROSSI, Atti Rendic. Reale Accad. Naz. Lincei (6) 15 (1932), 298.

<sup>6)</sup> I. C. McLENNAN u. R. I. MONKMANN, Trans. Roy. Soc. Canada (3) Sect. III, 23 (1929), 255.

Tabelle 6

Inten- sität beob.	$h k l$	Gd		Tb		Dy	
		$\vartheta_{\text{korr.}}$	$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$
s	100	14° 24'	1 · 0,06185	14° 24'	1 · 0,06185	14° 44'	1 · 0,06468 ?
m	002	15° 36'	+ 4 · 0,01808	15° 45'	+ 4 · 0,01842	15° 49'	+ 4 · 0,01856
ststst	101	16° 14'	1 · 0,06020 + 1 · 0,01795	16° 25'	1 · 0,06143 + 1 · 0,01845	16° 27'	1 · 0,06165 + 1 · 0,01855
m-st	102	21° 17'	1 · 0,06016 + 4 · 0,01790	21° 35'	1 · 0,06140 + 4 · 0,01848	21° 38'	1 · 0,06168 + 4 · 0,01856
st	110	koin. mit KCl (222)		25° 24'	3 · 0,06133	25° 29'	3 · 0,06170
st	103	28° 06'	1 · 0,06020 + 9 · 0,01795	28° 27'	1 · 0,06140 + 9 · 0,01840	28° 35'	1 · 0,06170 + 9 · 0,01858
ss	200	koin. mit KCl (400)				29° 48'	4 · 0,06174
stst	112	30° 09'	3 · 0,06021 + 4 · 0,01791	30° 31'	3 · 0,06143 + 4 · 0,01840	30° 36'	3 · 0,06165 + 4 · 0,01854
m-st	201	30° 33'	4 · 0,06011 + 1 · 0,01790	30° 55'	4 · 0,06139 + 1 · 0,01845	31° 00'	4 · 0,06165 + 1 · 0,01854
s	004						
s	202	33° 48'	4 · 0,06009 + 4 · 0,01789	34° 25'	4 · 0,06141 + 4 · 0,01845	34° 30'	4 · 0,06166 + 4 · 0,01855
ss	104			koin. mit KCl (422)		koin. mit KCl (422)	
s-m	203	39° 21'	4 · 0,06020 + 9 · 0,01791	39° 55'	4 · 0,06142 + 9 · 0,01844	40° 04'	4 · 0,06174 + 9 · 0,01858
ss	210					41° 04'	7 · 0,06165
m-st	211	41° 27'	7 · 0,06018 + 1 · 0,01790	42° 01'	7 · 0,06152 + 1 · 0,01845	42° 10'	7 · 0,06169 + 1 · 0,01855
m	114	43° 06'	3 · 0,06020 + 16 · 0,01789	43° 50'	3 · 0,06145 + 16 · 0,01846	43° 59'	3 · 0,06170 + 16 · 0,01857
ss	212	44° 36'	7 · 0,06020 + 4 · 0,01790	45° 11'	7 · 0,06138 + 4 · 0,01842	45° 20'	7 · 0,06166 + 4 · 0,01855
s	105	45° 28'	1 · 0,06020 + 25 · 0,01792	46° 21'	1 · 0,06140 + 25 · 0,01848	46° 30'	1 · 0,06170 + 25 · 0,01858
ss	204			koin. mit KCl (600) (442)		koin. mit KCl (600) (442)	
ss	300	koin. mit KCl (600) (442)				48° 10'	9 · 0,06168
s-m	213	49° 45'	7 · 0,06018 + 9 · 0,01792			koin. mit KCl (620)	
s	302	51° 35'	9 · 0,06023 + 4 · 0,01795			52° 30'	9 · 0,06161 + 4 · 0,01854
$\frac{\lambda^2}{3a^2} = 0,06018$				0,06140		0,06168	
$\frac{\lambda^2}{4c^2} = 0,01792$				0,01845		0,01856	
$a = 3,622 \pm 0,003 \text{ \AA}$				$3,585 \pm 0,003 \text{ \AA}$		$3,578 \pm 0,002 \text{ \AA}$	
$c = 5,748 \pm 0,005 \text{ \AA}$				$5,664 \pm 0,005 \text{ \AA}$		$5,648 \pm 0,005 \text{ \AA}$	
$c/a = 1,587$				1,580		1,579	
$r^{[12]} = 1,794 \text{ \AA}$				1,773 \text{ \AA}		1,769 \text{ \AA}	
$AV = 19,79 \text{ cm}^3$				19,11 \text{ cm}^3		18,97 \text{ cm}^3	
$D_R = 7,948$				8,332		8,562	

Tabelle 6

Er		Tm		Cp	
$\vartheta_{\text{korr.}}$	$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	$q(h^2 + hk + k^2) + r \cdot l^2$
14° 32'	1 · 0,06297	14° 35'	1 · 0,06339	14° 39'	1 · 0,06397
15° 58'	+ 4 · 0,01892	16° 02'	+ 4 · 0,01908	16° 04'	+ 4 · 0,01915
16° 40'	1 · 0,06330 +	16° 44'	1 · 0,06375 +	16° 47'	1 · 0,06416 +
	1 · 0,01895		1 · 0,01915		1 · 0,01920
21° 54'	1 · 0,06332 +	22° 00'	1 · 0,06368 +	22° 02'	1 · 0,06410 +
	4 · 0,01895		4 · 0,01916		4 · 0,01916
25° 51'	3 · 0,06337	25° 54'	3 · 0,06360	26° 00'	3 · 0,06404
28° 55'	1 · 0,06335 +	29° 03'	1 · 0,06365 +	29° 06'	1 · 0,06407 +
	9 · 0,01893		9 · 0,01913		9 · 0,01916
30° 13'	4 · 0,06332	30° 17'	4 · 0,06359	30° 25'	4 · 0,06409
31° 01'	3 · 0,06328 +	31° 08'	3 · 0,06360 +	31° 15'	3 · 0,06418 +
	4 · 0,01892		4 · 0,01913		4 · 0,01915
31° 27'	4 · 0,06332 +	31° 33'	4 · 0,06366 +	31° 39'	4 · 0,06404 +
	1 · 0,01895		1 · 0,01914		1 · 0,01915
35° 01'	4 · 0,06336 +	35° 07'	4 · 0,06363 +	35° 13'	4 · 0,06400 +
	4 · 0,01895		4 · 0,01912		4 · 0,01913
37° 16'	1 · 0,06330 + 16 · 0,01896	37° 25'	1 · 0,06360 + 16 · 0,01910	37° 30'	1 · 0,06404 + 16 · 0,01913
40° 37'	4 · 0,06331 +	40° 47'	4 · 0,06364 +	40° 53'	4 · 0,06401 +
	9 · 0,01895		9 · 0,01911		9 · 0,01915
41° 41'	7 · 0,06318	41° 51'	7 · 0,06357	42° 03'	7 · 0,06407
42° 48'	7 · 0,06325 +	42° 57'	7 · 0,06360 +	43° 12'	7 · 0,06421 +
	1 · 0,01895		1 · 0,01912		1 · 0,01915
44° 39'	3 · 0,06335 +	44° 51'	3 · 0,06365 +	44° 57'	3 · 0,06410 +
	16 · 0,01899		16 · 0,01914		16 · 0,01915
46° 03'	7 · 0,06322 +	46° 12'	7 · 0,06352 +	46° 24'	7 · 0,06399 +
	4 · 0,01895		4 · 0,01909		4 · 0,01915
koin.	mit KCl (600) (442)	koin.	mit KCl (600) (442)	koin.	mit KCl (600) (442)
48° 18'	4 · 0,06330 + 16 · 0,01901	48° 30'	4 · 0,06368 + 16 · 0,01915	49° 22'	9 · 0,06400
48° 59'	9 · 0,06326	49° 08'	9 · 0,06355	51° 56'	7 · 0,06391 +
51° 33'	7 · 0,06321 +	51° 45'	7 · 0,06354 +		9 · 0,01915
	9 · 0,01895		9 · 0,01909	53° 55'	9 · 0,06412 +
53° 25'	9 · 0,06322 +	53° 37'	9 · 0,06353 +		4 · 0,01915
	4 · 0,01895		4 · 0,01909		
0,06330		0,06362		0,06410	
0,01895		0,01912		0,01915	
3,532 ± 0,002 Å		3,523 ± 0,002 Å		3,509 ± 0,003 Å	
5,589 ± 0,005 Å		5,564 ± 0,005 Å		5,559 ± 0,005 Å	
1,582		1,580		1,584	
1,748 Å		1,742 Å		1,737 Å	
18,29 cm <sup>3</sup>		18,12 cm <sup>3</sup>		17,96 cm <sup>3</sup>	
9,164		9,346		9,740	

3. Die Strukturen von Eu, Gd, Tb, Dy, Er, Tm, Yb und Cp. Auf die soeben beschriebene Methode ließen sich von allen uns zur Verfügung stehenden Erden<sup>1)</sup>, deren Strukturen bisher nicht bekannt waren, die Gitter der Metalle ermitteln.

a) Von den untersuchten Erden kristallisieren hexagonal in angenähert dichter Packung: Gd, Tb, Dy, Er, Tm und Cp. Die Daten für diese Elemente sind in Tabelle 6 (S. 150—151) zusammengestellt.

Für diese Elemente sind noch folgende Bemerkungen erforderlich:

1. Die angegebenen Genauigkeiten sind die der Messungen. Nun standen uns, wie S. 141 beschrieben, beim Thulium und Cassiopeium und besonders beim Terbium nur angenähert reine Präparate zur Verfügung. Infolgedessen dürften die für diese Elemente ermittelten Gitterkonstanten nur angenähert richtig sein. Der Fehler kann aber nicht groß sein. Wir kommen auf diese Frage S. 157 noch einmal zurück.

2) Bei einem Terbiumpräparat beobachteten wir neben den Linien der hexagonalen Form auch schwach die stärksten des kubisch-flächenzentrierten Gitters. Vgl. S. 160.

3. Für Erbium liegt bereits eine Strukturbestimmung von J. C. MAC LENNAN und R. J. MONKMAN<sup>2)</sup> vor. Die Ergebnisse dieser Bestimmung sind mit unseren unvereinbar. Wie sich in C zeigen wird, paßt der  $r$ -Wert dieser Autoren in keiner Weise in den allgemeinen Verlauf der Atomradien. An der Richtigkeit des Befundes von MAC LENNAN und MONKMAN hat auch schon W. BILTZ<sup>3)</sup> Zweifel geäußert.

b) Kubisch-flächenzentriert kristallisiert das Ytterbium. Die Ergebnisse sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7  
Yb (Co  $K\alpha$ -Strahlung)

Intensität beob.	Indizes $hkl$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	Gitter- konstante $a$	Intensität beob.	Indizes $hkl$	$\vartheta_{\text{korr.}}$	Gitter- konstante $a$
stst	111	{ Koin- zidenz }	KCl[200*])	ss	400	40° 48'	5,469
m-st	200			19° 05'	5,465	m-st	331
st	220	27° 33'	5,464	m-st	420	46° 55'	5,471
stst	311	32° 49'	5,468	m-st	422	53° 08'	5,471
m	222	34° 29'	5,465	st	511; 333	58° 03'	5,471
				s	440	67° 23'	5,475

Mittel:  $a = 5,468 \pm 0,002 \text{ \AA}$

$r^{[12]} = 1,933 \text{ \AA}$ .  $AV = 24,76 \text{ cm}^3$ .  $DR = 7,010$

\*) Für Yb (111) aus (Yb + CsCl)-Film  $a = 5,470$

c) Kubisch-raumzentriertes Gitter fanden wir beim Europium. Vgl. Tabelle 8 (S. 153).

<sup>1)</sup> Bis auf Sm; vgl. S. 157.

<sup>2)</sup> J. C. MAC LENNAN u. R. J. MONKMAN, Trans. Roy. Soc. Canada (3), Sect. III, 23 (1929), 255.

<sup>3)</sup> W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934, S. 18.

Tabelle 8  
Eu (Co  $K\alpha$ -Strahlung)

Intensität beob.	Indizes $hkl$	$\vartheta$ kor.	Gitter- konstante $a$	Intensität beob.	Indizes $hkl$	$\vartheta$ kor.	Gitter- konstante $a$
ststst	110	16° 02'	4,575	st	321	47° 01'	4,571
s-m	200	22° 59'	4,576	sss	400		
stst	211	28° 35'	4,575	m	114; 330	56° 03'	4,571
s	220	33° 33'	4,573	s	402	60° 59'	4,570
m	301	38° 10'	4,572	s-m	332	66° 33'	4,568
ss	222	42° 35'	4,574				

Mittel:  $a = 4,573 \pm 0,002 \text{ \AA}$  $r^{[8]} = 1,980 \text{ \AA}$ .  $r^{[12]} = 2,042 \text{ \AA}$ .  $AV = 29,00$ .  $DR = 5,24_4$ 

4. Zusammenstellung der Ergebnisse. Tabelle 9 gibt eine Übersicht über alle Gitter der Erdmetalle, die bisher röntgenographisch ermittelt sind. Wir haben in dieser Tabelle vorzugsweise unsere eigenen Messungen berücksichtigt. Nur die Werte für Yttrium und die  $\alpha$ -Formen des Lanthans, Cers und Praseodyms sind der Literatur entnommen. Die Auswertung dieser Tabelle wird im nächsten Abschnitt erfolgen.

Tabelle 9

Element	Gitter- typus	$a$	$c$	$c/a$	Atom- radius f. Ko.-Z.12	Atom- volumen in $\text{cm}^3$	Dichte
$\alpha$ -La <sup>1)</sup>	hex. P.	3,754	6,063	1,613	1,870	22,43	6,19 <sub>4</sub>
$\beta$ -La	kub. flz.	5,294	—	—	1,872	22,48	6,18 <sub>0</sub>
$\alpha$ -Ce <sup>2)</sup>	hex. P.	3,65	5,96	1,63	1,81	20,7	6,78
$\beta$ -Ce	kub. flz.	5,140	—	—	1,817	20,58	6,81 <sub>0</sub>
$\alpha$ -Pr <sup>3)</sup>	hex. P.	3,657	5,924	1,62	1,824	20,79	6,77 <sub>7</sub>
$\beta$ -Pr	kub. flz.	5,151	—	—	1,821	20,71	6,80 <sub>5</sub>
Nd	hex. P.	3,655	5,880	1,609	1,819	20,62	6,99 <sub>8</sub>
61	—	—	—	—	—	—	—
Sm	?	—	—	—	—	—	—
Eu	kub. rz.	4,573	—	—	2,042	29,00	5,24 <sub>1</sub>
Gd	hex. P.	3,622	5,748	1,587	1,794	19,79	7,94 <sub>3</sub>
Tb	hex. P.	3,585	5,664	1,580	1,773	19,11	8,33 <sub>2</sub>
Dy	hex. P.	3,578	5,648	1,579	1,769	18,97	8,56 <sub>2</sub>
Ho	—	—	—	—	—	—	—
Er	hex. P.	3,532	5,589	1,582	1,748	18,29	9,16 <sub>1</sub>
Tm	hex. P.	3,523	5,564	1,580	1,742	18,12	9,34 <sub>6</sub>
Yb	kub. flz.	5,468	—	—	1,933	24,76	7,01 <sub>0</sub>
Cp	hex. P.	3,509	5,559	1,584	1,737	17,96	9,74 <sub>0</sub>
Y <sup>4)</sup>	hex. P.	3,663	5,814	1,588	1,814	20,46	4,34

1) Vgl. S. 149, L. L. QUILL.

2) Vgl. S. 149, A. W. HULL.

3) Vgl. S. 149, A. ROSSI.

4) L. L. OUIII, Z. anorg. u. allg. Chem. **208** (1932), 59.

Hier möchten wir nur auf den Gang der  $c/a$ -Werte der hexagonalen Gitter hinweisen. Diese sind bei den Anfangsgliedern der Cer-Erden am größten, sie fallen dann beim Neodym und Gadolinium deutlich ab und nehmen schließlich vom Terbium bis zum Cassiopeium einen praktisch konstanten Wert an.

### C. Auswertung der Ergebnisse

1. Die Atomvolumenkurve. Zeichnet man die Atomvolumenkurve für die seltenen Erdmetalle<sup>1)</sup> (vgl. Fig. 5), so erkennt man deutlich einen periodischen Verlauf. Während man insgesamt einen ziemlich gleichmäßigen Abfall vom Lanthan zum Cassiopeium feststellen kann (Lanthanidenkontraktion), fallen Europium und Ytterbium durch sehr hohe, Cer, Praseodym und Terbium durch etwas zu niedrige Werte auf. Mit diesem periodischen Verlauf erinnert die Atomvolumenkurve der seltenen Erden sehr an die Atomvolumenkurve aller chemischen Elemente, die bekanntlich LOTHAR MEYER zur Aufstellung des periodischen Systems der Elemente führte.

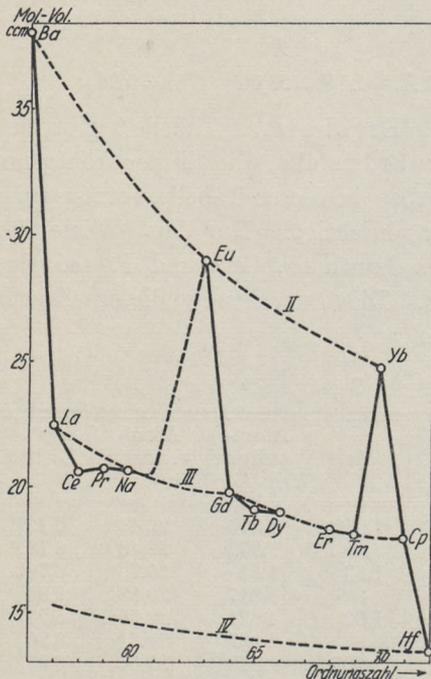


Fig. 5. Atomvolumenkurve

Bei den seltenen Erden liegt nun ein periodisches System für die Ionen<sup>2)</sup> bereits vor, das von W. KLEMM insbesondere auf Grund des Auftretens

höherer und niedrigerer Wertigkeiten aufgestellt worden ist. Fig. 6, die einer Abhandlung von G. JANTSCH und W. KLEMM<sup>3)</sup> entnommen ist, möge die Verhältnisse noch einmal in Erinnerung rufen. Atomtheoretisch ausgezeichnet sind die Konfigurationen des  $\text{La}^{3+}$  (Edelgaskonfiguration),  $\text{Gd}^{3+}$  (halbabgeschlossene Untergruppe)

<sup>1)</sup> Auf die Darstellung der Atomradienkurve ist verzichtet, da sie der Atomvolumenkurve vollkommen entspricht.

<sup>2)</sup> W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **184** (1929), 345; **187** (1930), 29; **209** (1932), 321; G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 80.

<sup>3)</sup> G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 80.

und  $Cp^{3+}$  (ganz abgeschlossene Untergruppe). Die benachbarten Elemente suchen nun diese abgeschlossenen Konfigurationen zu erreichen, die vorhergehenden durch Bildung von Verbindungen mit 2-wertigen Ionen (Eu und Yb), die folgenden durch Verbindungen mit 4-wertigen Ionen (Ce und Tb). Bei den zwei Stellen von den ausgezeichneten Zuständen entfernt stehenden Elementen zeigt sich in zwei Fällen noch eine Tendenz zur Annäherung an diese ausgezeichneten Konfigurationen (2-Wertigkeit des Sm und 4-Wertigkeit des Pr).

Es liegt nahe, ähnliche Gründe auch für die Besonderheiten der Atomvolumenkurve der seltenen Erden verantwortlich zu machen. Legt man als das einfachste Schema die Vorstellung zugrunde, daß die Metalle der seltenen Erden aus positiven Ionen und einem Elek-

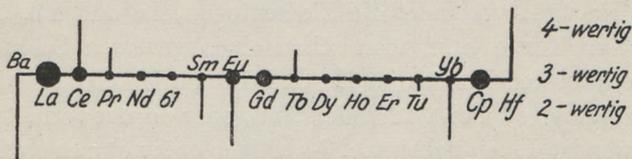


Fig. 6. Schematische Darstellung des Auftretens 2- und 4-wertiger Verbindungen in der Reihe der seltenen Erden, wobei die Striche nach oben das Auftreten 4-wertiger, die Striche nach unten das Auftreten 2-wertiger Verbindungen bedeuten. Die Länge der Striche gibt ein ungefähres Maß der Beständigkeit, die Größe der Punkte deutet die relative Stabilität der Elektronenkonfiguration an, die beim  $Me^{a+}$  vorliegt

tronengas aufgebaut sind, so würden die nur 3-wertig auftretenden seltenen Erden 3fach positive geladene Ionen und je 3 Elektronen pro Atom im Elektronengas erwarten lassen. Dies würde vermutlich zu einem gleichmäßigen Abfall der Atomvolumenkurve führen. Bilden dagegen einzelne Elemente im metallischen Zustand 2-wertige Ionen, so sollte dies in Analogie zum Barium höhere Atomvolumina ergeben, während sich umgekehrt das Vorhandensein 4-wertiger Ionen durch niedrigere Werte für das Atomvolumen kennzeichnen sollte.

Legt man diese Annahme zugrunde, so wäre beim Europium- und Ytterbiummetall auf die Anwesenheit 2-wertiger Ionen im Gitter zu schließen, beim Cer und angedeutet auch beim Praseodym und Terbium auf die Anwesenheit 4-wertiger Ionen. Dies entspräche aber genau den anomalen Wertigkeiten, die man bei salzartigen Verbindungen gefunden hat. Daraus folgt: Die auf Grund der Wertigkeitsverhältnisse begründete Systematik der Ionen der seltenen Erden gilt auch für den metallischen Zustand.

Sie prägt sich im Gang der Atomvolumenkurve sogar besonders deutlich aus.

2. Einzelheiten. Zu diesem allgemeinen Ergebnis mögen noch einige Einzelheiten hinzugefügt werden.

a) In der Fig. 5 sind drei gestrichelte Kurven eingetragen, die mit II, III und IV bezeichnet sind. Diese Kurven bedeuten folgendes: Die Kurve III verbindet diejenigen Elemente, für die mit großer Wahrscheinlichkeit 3-wertige Ionen im Metall anzunehmen sind. Wie man erkennt, verläuft die Kurve nicht ganz gleichmäßig; sie besteht vielmehr aus zwei Hälften: La-Gd einerseits, Gd-Cp andererseits. Die Kurve III spiegelt somit auch in ihrem feineren Verlauf die immer wieder hervortretende Zweiteilung der seltenen Erden wieder.

Die Kurve II verbindet die Elemente Ba, Eu und Yb. Aus dem Gang dieser Kurve kann man schon einen gewissen Schluß darauf ziehen, ob bei den Elementen Eu und Yb im Metall nur oder überwiegend 2-wertige Ionen vorhanden sind, oder ob nur verhältnismäßig wenig 2-wertige Ionen neben viel 3-wertigen anzunehmen sind. Durch den Gesamtverlauf der Kurve II ist der Schluß nahegelegt, daß ganz überwiegend 2-wertige Ionen vorhanden sind.

Anders ist es bei den Elementen, bei denen die Bildung 4-wertiger Ionen im Metallgitter anzunehmen ist, also bei Ce, Pr und Tb. Enthielten diese Elemente im metallischen Zustand nur 4-wertige Ionen, so sollte man Atomvolumina erwarten, die etwa auf der durch das Atomvolumen des Hafniums bestimmten Kurve IV lägen. Aus der tatsächlichen Lage folgt, daß Ce nur einen geringen, Pr und Tb nur einen verschwindend kleinen Bruchteil an 4-wertigen Ionen enthalten können.

Sind die eben genannten Abschätzungen der Anteile der 2- und 4-wertigen Ionen richtig, so würde daraus das allgemeine Ergebnis folgen, daß im Metall die Bildung 2-wertiger Ionen mehr begünstigt ist als die 4-wertiger Ionen. Dieses Ergebnis steht nicht vereinzelt da. Z. B. haben E. VOGT und andere<sup>1)</sup> sehr verdünnte feste Lösungen von Chrom, Mangan, Eisen, Kobalt in unmagnetischen Metallen wie Kupfer, Silber und Gold magnetisch untersucht. Dabei haben sich magnetische Momente für die gelösten Metalle ergeben, die in großen Zügen der Annahme entsprechen, daß 2-wertige positive Ionen gebildet werden. Auch hier ist also offenbar die Bildung 2-wertiger Ionen im metallischen System begünstigt.

<sup>1)</sup> Vgl. W. KLEMM, *Magnetochemie*. Leipzig 1936, S. 207 ff., insbesondere S. 212.

Bei den reinen Metallen der eben genannten Übergangselemente ist ein entsprechender Schluß aus den magnetischen Messungen nicht abzuleiten, da hier infolge der Wechselwirkungen zwischen den Außenelektronen [Ferromagnetismus und Antiferromagnetismus<sup>1)</sup>] die Verhältnisse allzu kompliziert sind. Jedoch gibt es auch hier ein Anzeichen dafür, daß der 2-fach ionisierte Zustand beim Aufbau der Metalle eine besondere Rolle spielt. Das Mangan besitzt als Metall eine deutliche Sonderstellung. Das Gitter ist anders als das der Nachbarn Chrom und Eisen, das Atomvolumen ist etwas größer, das Produkt aus Ausdehnungskoeffizient und Schmelzpunkt<sup>2)</sup> besitzt beim Mangan (und übrigens auch beim Rhenium) ein Maximum. Nun nimmt das Mangan nur in der Reihe der 2-wertigen Ionen eine Sonderstellung: ein (halbbesetzte Elektronenkonfiguration), nicht aber z. B. in der Reihe der 3-wertigen Ionen, bei denen diese Halbbesetzung der  $3d$ -Schale beim  $\text{Fe}^{3+}$  erreicht wird. Die genannten Sonderheiten des metallischen Mangans sind also nur zu verstehen, wenn den  $\text{Me}^{2+}$ -Ionen eine besondere Bedeutung für den Aufbau dieser Metalle zukommt.

b) Bezüglich der Elemente, von denen wir nur angenähert reine Präparate zur Verfügung hatten und derjenigen, deren Strukturen noch nicht festgestellt werden konnten, ist folgendes zu sagen:

$\alpha$ ) Die für Terbium in Frage kommenden Verunreinigungen (in erster Linie Gd und Dy) könnten nur eine Erhöhung des Atomvolumens bewirkt haben. Der genaue Wert für Terbium dürfte etwas niedriger liegen. Der Einfluß der Verunreinigung kann aber nicht groß sein.

$\beta$ ) Ein geringer Cp-Gehalt des verwendeten Thuliums würde ohne Einfluß sein, eine kleine Menge Yb könnte möglicherweise zu einer Gitteraufweitung führen. Der für Thulium gefundene Atomradius ist also ein Maximalwert.

$\gamma$ ) Da das von uns verwendete Cassiopeium nur etwas Thulium enthielt, aber frei von Ytterbium war, ist die Verunreinigung für die Größe des Atomvolumens ohne Bedeutung.

$\delta$ ) Das Atomvolumen von Holmium ist durch die für Dysprosium und Erbium gemessenen Werte mit großer Sicherheit festgelegt.

$\epsilon$ ) Für das Atomvolumen des Samariums läßt sich eine Voraussage aus der S. 156 dargestellten allgemeinen Beziehung, daß die Tendenz zur Bildung 2-wertiger Ionen im metallischen Zustande besonders groß ist, ableiten. Die Untersuchung der salzartigen Verbindungen hat ergeben, daß das Samarium ebenfalls 2-wertige Verbindungen bildet, die aber wesentlich unbeständiger sind als die des Yb und besonders die des Eu. Es ist danach anzunehmen, daß das Atomvolumen des Samariummetalls etwas größer sein wird, als der Kurve III entspricht, aber deutlich kleiner als das des Europiums. Dieser Annahme scheint allerdings die Dichtemessung von MUTHMANN und WEISS<sup>3)</sup>, die zu einem Atomvolumen von nur 19–20  $\text{cm}^3$  führt, zu widersprechen. Diese Messung ist aber vermutlich an einem so unreinen Präparat gemacht, daß ihr entscheidender Wert nicht beizumessen ist. Für unsere Annahme spricht aber das magnetische Verhalten, wie unter D. näher gezeigt werden wird.

<sup>1)</sup> Vgl. W. KLEMM, Magnetochemie. Leipzig 1936, S. 207.

<sup>2)</sup> W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. 198 (1931), 178.

<sup>3)</sup> W. MUTHMANN u. L. WEISS, Lieb. Ann. 331 (1904), 1.

ζ) Für das Element 61 lassen sich sichere Voraussagen zur Zeit nicht machen. Sein Atomvolumen entspricht wahrscheinlich der Kurve III, vielleicht liegt es eine Kleinigkeit höher.

c) Bei der Untersuchung der anomalen Wertigkeiten hatte sich ergeben, daß in der ersten Hälfte der seltenen Erden die Tendenz zur Bildung 4- und 2-wertiger Verbindungen wesentlich größer ist als in der zweiten<sup>1)</sup> (vgl. dazu Fig. 6, S. 155). Das gleiche kann man auch bei den Metallen feststellen. So liegt das Atomvolumen des Terbiums nur ganz schwach unterhalb der Kurve III, das des Cers dagegen recht deutlich. Während ferner das Praseodym noch merklich von dieser Kurve abweicht, liegt das ihm in der zweiten Hälfte entsprechende Dysprosium genau auf der Kurve. Ferner bildet Thulium im metallischen Gitter keinerlei 2-wertige Ionen, während beim Samarium das Vorhandensein einer erheblichen Menge 2-wertiger Ionen durch die magnetischen Messungen erwiesen ist (vgl. S. 169).

d) Die Lanthanidenkontraktion ist bei den Metallen nicht sehr groß. Die Differenz der Atomvolumina von La und Cp beträgt  $4,5 \text{ cm}^3$ . W. BILTZ gibt für die Differenz der Ionenvolumina der beiden Elemente  $3 \text{ cm}^3$  an, also einen nur wenig kleineren Wert<sup>2)</sup>. Diese Abstufung ist ähnlich wie bei den entsprechenden Elementen der Übergangsreihe, die ebenfalls 3-wertige Ionen besitzen. Z. B. beträgt die Differenz der Atomvolumina von Y und In  $5 \text{ cm}^3$ , die der Ionenvolumina ungefähr  $2 \text{ cm}^3$ .

Bei den Metallen niederer Wertigkeiten sind die Unterschiede viel größer; so beträgt die Differenz zwischen Sr und Cd  $20,5 \text{ cm}^3$  für das Atom-, aber nur  $5 \text{ cm}^3$  für das Ionenvolumen. Dem entspricht bei den seltenen Erdmetallen, daß die Differenz zwischen Ba- und Yb-Metall ungefähr  $13 \text{ cm}^3$  beträgt, die zwischen  $\text{BaCl}_2$  und  $\text{YbCl}_2$  aber nur  $5 \text{ cm}^3$ .

e) Vergleicht man das Atomvolumen des Yttriummetalls mit den Werten für die anderen Erdmetalle, so findet man, daß es dem des Neodyms sehr nahe steht. Dagegen liegen die Atomvolumina von Dysprosium und Erbium, deren 3-wertige Ionen etwa die gleiche Größe haben wie  $\text{Y}^{3+}$ , wesentlich tiefer. Die Größe des Elektronengases [Differenz von Atomvolumen und Ionenvolumen<sup>3)</sup>] bei  $0^\circ$  absolut beträgt, wenn man die BILTZ'schen Ioneninkremente zugrunde legt, für Yttrium  $14,2 \text{ cm}^3$ , für Erbium dagegen nur  $12,3 \text{ cm}^3$ .

<sup>1)</sup> G. JANTSCH u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **216** (1933), 80.

<sup>2)</sup> Bei den Atomradien beträgt der Unterschied zwischen La und Cp nur  $0,135 \text{ \AA}$ , während die Differenz der Radien von  $\text{La}^{3+}$  und  $\text{Cp}^{3+}$   $0,23 \text{ \AA}$  beträgt. Hier kommt das langsame Absinken bei den Metallen ganz besonders deutlich zum Ausdruck.

<sup>3)</sup> Vgl. W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe. Leipzig 1934, S. 206.

Dieser Unterschied ist leicht zu verstehen. Das Yttriumion enthält wesentlich weniger Elektronen als etwa das Erbiumion. Wenn trotzdem das Ionenvolumen dieser beiden Ionen annähernd gleich ist, so bedeutet dies, daß die kontrahierende Wirkung des Erbiumatomkerns auf die Elektronenhülle des Erbiumions wesentlich größer ist als die des Yttriumkerns auf seine Außen-  
elektronen. Infolgedessen nimmt es nicht Wunder, daß auch die komprimierende Wirkung des Erbiumkerns auf das Elektronengas im Erbiummetall größer ist als die des Yttriumkerns auf das Elektronengas im Yttriummetall.

f) Schließlich sind noch einige Bemerkungen über die Gitterstrukturen erforderlich. Vorherrschend ist die hexagonal-dichte Packung; daneben findet man die  $\beta$ -Formen mit kubisch-dichter Packung beim La, Ce und Pr und vielleicht auch beim Tb. Die hexagonal-dichte Struktur ist nicht beobachtet beim Eu und Yb, von denen das zweite kubisch-flächenzentriert, das erste kubisch-raumzentriert kristallisiert.

Daß es sich bei diesem Auftreten verschiedener Gittertypen um die Auswirkung ganz bestimmter Gesetzmäßigkeiten handelt, erkennt man aus folgendem: In der nachstehenden Tabelle 10 sind die Gitter einiger Elemente mit edelgasähnlichen Ionen im Metallverband nach dem Atomvolumen geordnet zusammengestellt. Es ergibt sich aus dieser Tabelle, daß das Auftreten der verschiedenen Strukturen bei gegebener Valenzelektronenzahl offenbar in erster Linie durch die Größe des Atomvolumens bestimmt ist: Die weiträumigsten Elemente kristallisieren kubisch-raumzentriert, die nächst engeren kubisch-flächenzentriert, die engsten schließlich hexagonal-dicht<sup>1)</sup>.

Tabelle 10

	Atom-Vol.	Gittertyp		Atom-Vol.	Gittertyp		Atom-Vol.	Gittertyp
Cu	7,1	kub. flz.	Be	4,9	hex. d.	B	3,3	hex.
Au	10,2	„ „	Zn	9,1	„ „	Al	10,0	kub. flz.
Ag	10,3	„ „	Cd	13,0	„ „	Sc <sup>2)</sup>	14,5	hex. d.
Li	13,0	kub. rz.	Mg	14,0	„ „	Y	20,5	„
Na	23,7	„ „	Hg	14,1	hex. eig. Typ.	La	22,5	hex. d. u. kub. flz.
K	45,4	„ „	Ca	26,0	hex. d. u. kub. flz.			
Rb	55,8	„ „	Sr	33,7	kub. flz.			
Cs	71,0	„ „	Ba	38,0	kub. rz.			

1) Eine Ausnahme bildet in der 3. Gruppe das Aluminium, das kubisch flächenzentriert kristallisiert, obwohl es ein kleineres Volumen besitzt als das hexagonale Scandium. Das Verhalten des Aluminiums würde ohne weiteres verständlich, wenn man annähme, daß es im Gitter nicht 3-, sondern 1-wertige Ionen bildet, was manche Besonderheiten des Aluminiums, z. B. seinen niedrigen Schmelzpunkt, erklären würde.

2) Privatmitteilung von W. FISCHER, vgl. dieses Heft S. 54.

Bei den Metallen der seltenen Erden betrachten wir die Elemente mit verschiedener Ladung der positiven Ionen im Metall gesondert.

$\alpha$ ) 2-wertige Ionen: Der Gitterwechsel zwischen Eu und Yb entspricht den allgemeinen Erfahrungen: Das weiträumige Element kristallisiert kubisch-raumzentriert, das engere kubisch-flächenzentriert.

Die Grenze zwischen diesen beiden Gittertypen liegt nicht ganz an derselben Stelle wie bei den Erdalkalimetallen, bei denen Sr ( $AV = 33,7 \text{ cm}^3$ ) bereits kubisch-flächenzentriert ist, während Eu ( $AV = 29,0 \text{ cm}^3$ ) noch kubisch raumzentriert ist.

$\beta$ ) 3-wertige Ionen: Hier kommt das größte Element (La) sowohl kubisch-flächenzentriert als auch hexagonal-dicht vor, während die übrigen Elemente Nd, Gd, Dy, (Ho), Er, Tm und Cp nur in hexagonaler Packung kristallisieren.

$\gamma$ ) 3- und 4-wertige Ionen nebeneinander: Hier scheint die kubisch-flächenzentrierte Form etwas mehr bevorzugt zu sein; denn Ce und Pr kommen, obwohl sie im Atomvolumen kleiner sind als Nd, nicht nur hexagonal-dicht, sondern auch kubisch-flächenzentriert vor. Ferner sind auch beim Tb Andeutungen für die Existenz einer kubisch-flächenzentrierten Form gefunden worden (vgl. S. 152).

Dieser Einfluß der  $Me^{4+}$ -Ionen war zu erwarten; denn auch das Thorium kristallisiert kubisch-flächenzentrisch, obwohl sein Atomvolumen etwas kleiner ist als das des Neodyms.

#### D. Magnetische Untersuchungen

Es war erwünscht, die aus der Atomvolumenkurve abgeleiteten Schlüsse über den Ionisierungszustand der seltenen Erden im Metall durch magnetische Messungen zu stützen. Dies kann in allen Fällen, in denen die Annahme zulässig ist, daß die Metalle aus positiven Ionen und einem Elektronengas aufgebaut sind, durch magnetische Untersuchungen geschehen. Es wird dann nämlich die magnetische Suszeptibilität praktisch nur durch das Moment der positiven Ionen bestimmt, während der Diamagnetismus der positiven Ionen und der geringe, temperaturunabhängige Paramagnetismus des Elektronengases ganz zurücktreten. Es war allerdings nicht anzunehmen, daß dieses einfache Schema in allen Fällen ausreichen würde. Vielmehr mußte damit gerechnet werden, daß durch stärkere Wechselwirkungen zwischen den Atomen Komplikationen auftraten, insbesondere ferromagnetische Erscheinungen. Nach derartigen Wechselwirkungen zu suchen, war eine weitere Aufgabe dieser Untersuchung.

Während der Durchführung unserer Versuche erschien eine Mitteilung von URBAIN, TROMBE und WEISS<sup>1)</sup>, in der gezeigt wurde,

<sup>1)</sup> G. URBAIN, F. TROMBE u. P. WEISS, Compt. rend. 200 (1935), 2132.

daß das metallische Gadolinium ferromagnetisch ist, eine Angabe, die wir voll bestätigen können. Damit erschien die Untersuchung der anderen Yttererden ganz besonders dringlich.

Die bisher in der Literatur verzeichneten Angaben über das magnetische Verhalten der Erdmetalle betreffen, wenn man von der Untersuchung eines gänzlich undefinierten Erbiums durch OWEN<sup>1)</sup> absieht, nur die Elemente La, Ce, Pr und Nd. Diese Untersuchungen litten alle darunter, daß es bei der Herstellung von kompaktem Material durch Schmelzelektrolyse offenbar sehr schwierig ist, Eisen, d. h. ferromagnetische Verunreinigungen, ganz auszuschließen. Infolgedessen stimmen die erhaltenen Werte, auf die wir im einzelnen nicht eingehen wollen<sup>2)</sup>, zwar bei Zimmertemperatur leidlich überein, weichen aber bei tiefen Temperaturen stark voneinander ab.

### 1. Die Messungsergebnisse

Wir selbst haben nicht die kompakten Metalle, sondern die bei der Reduktion der Chloride mit Alkalimetall erhaltenen pulverförmigen Gemische aus Erdmetall + 3 Alkalichlorid untersucht. Dies brachte den Vorteil mit sich, daß Verunreinigungen, besonders solche von ferromagnetischen Stoffen, weitgehend vermieden werden konnten. Dementsprechend erwiesen sich die magnetischen Suszeptibilitäten unserer Präparate bei höheren Temperaturen in allen Fällen als unabhängig von der Feldstärke. Bei tiefen Temperaturen fanden auch wir bei einer Reihe der untersuchten Präparate Feldstärkenabhängigkeit. Wir werden später Gründe für die Annahme anführen, daß diese Feldstärkenabhängigkeit den Erden selbst eigentümlich ist und nur unwesentlich durch Verunreinigungen beeinflußt sein dürfte.

Bei der Wiedergabe unserer Meßergebnisse haben wir darauf verzichtet, alle an den verschiedenen Präparaten gemessenen Einzelwerte aufzuführen. Wir geben vielmehr für jedes Element nur Mittelwerte. Diese sind aber jeweils an mindestens zwei unabhängig dargestellten Präparaten gewonnen, deren Einzelwerte auf wenigstens 3% übereinstimmten. Ferner begnügen wir uns, die Atomsuszeptibilitäten anzugeben, da die für das Gemisch aus Alkalichlorid und Erdmetall direkt gemessenen Gramm-Suszeptibilitäten wenig charakteristisch sind. Diese Ergebnisse sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

<sup>1)</sup> M. OWEN, Ann. Phys. **37** (1912), 657.

<sup>2)</sup> M. OWEN, Ann. Phys. **37** (1912), 657; F. TROMBE, Compt. rend. **198** (1934), 1591; V. J. DROZZINA u. R. J. JAANUS, Phys. Ztschr. Sowjetunion **9** (1936), 72; L. F. WERESCHTSCHAGIN, L. W. SCHUBNIKOW u. B. J. LASEREW, Phys. Ztschr. Sowjetunion, Juni (1936), 107.

Zu dieser Tabelle möchten wir noch auf zwei Einzelheiten hinweisen.

a) Es kam uns bei unseren Messungen weniger darauf an, die einzelnen Elemente nach den verschiedensten Richtungen hin in besonders genauer Weise zu untersuchen, als vielmehr darauf, eine allgemeine Übersicht zu

Tabelle 11  
Gemessene Suszeptibilitäten  $\chi_{\text{At.}}$

Element	$T^{\circ}$	$\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6$	Feldstärke	Element	$T^{\circ}$	$\chi_{\text{Atom}} \cdot 10^6$	Feldstärke	
La	90	+ 125	unabh.	Tb	237	327 000	2050	
	291	+ 125	"			~ 324 000	$\infty$	
Ce <sup>1)</sup>	90	4 480	unabh.			273	146 000	unabh.
	195	3 160	"			292	115 000	"
	291	2 340	"			341	74 700	"
Pr	90	14 350	unabh.			406	49 400	"
	195	6 600	"			493	35 100	"
	293	4 380	"			555	29 100	"
Nd	90	16 700	unabh.	Dy	90	1 760 000	350	
	195	7 920	"			1 680 000	540	
	293	5 350	"			~ 1 500 000	$\infty$	
Sm	90	4 940	2050			114	1 460 000	350
		4 550	3 640				1 430 000	540
	~ 4 000	$\infty$	~ 1 350 000				$\infty$	
	195	2 180	unabh.				136	1 000 000
Eu <sup>2)</sup>	90	291	1 820			942 000	540	
		385 000	540	~ 850 000	$\infty$			
		307 000	1060	688 000	350			
		245 000	2050	668 000	540			
	~ 150 000	$\infty$	630 000	1060				
	167	56 300	unabh.	195	~ 560 000	$\infty$		
	195	46 000	"	355 000	540			
	293	30 400	"	348 000	1060			
Gd	418	64 500	unabh.	~ 340 000	$\infty$			
				485	40 500	"		
				495	38 400	"		
				623	23 300	"		
				273	112 000	1060		
Tb	90	3070 000	350	291	102 000	unabh.		
		2850 000	540		337	97 200	"	
		~ 2400 000	$\infty$		396	59 200	"	
		2590 000	350		454	48 000	"	
	195	2350 000	540		508	41 100	"	
		2165 000	800		Er	90	458 000	540
		~ 1800 000	$\infty$				399 000	800
		1240 000	540				355 000	1060
	1180 000	1060	~ 200 000	$\infty$				
	~ 1050 000	$\infty$	195	72 000			unabh.	
	536 000	540	291	44 500			"	
	508 000	1060	Tm <sup>3)</sup>	90			89 500	unabh.
~ 460 000	$\infty$	195		39 000			"	
335 000	540	291		25 600	"			
237	329 000	1060	Yb	90	640	unabh.		
				292	250	"		

<sup>1)</sup> Vgl. auch Fig. 7.

<sup>2)</sup> Vgl. auch Fig. 10.

<sup>3)</sup> Umgerechnet auf den wahren Tm-Gehalt.

erhalten. Infolgedessen sind unsere Messungen nach manchen Seiten hin unvollständig. Z. B. ergab sich, daß einzelne Elemente bei tiefen Temperaturen einen außerordentlich hohen Magnetismus zeigten, so daß wir sie mit unserer Meßeinrichtung bei manchen Temperaturen nur bei verhältnismäßig kleinen Feldstärken (unter 1000 Gauss) messen konnten.

b) Ferner sind wir einigen Sonderheiten im magnetischen Verhalten noch nicht nachgegangen. So hat z. B. F. TROMBE bei der magnetischen Untersuchung des metallischen Cers eine Art Hysterese gefunden, die bei steigender und fallender Temperatur gemessenen  $1/\chi$ - $T$ -Kurven decken sich nicht. Wir haben, wie Fig. 7 zeigt, bei der Untersuchung unserer Cerpräparate das gleiche gefunden. Die Dauer des Erwärmens von 90—195° abs. betrug etwa 4 Stunden. Die nähere Aufklärung dieser Verhältnisse haben wir für später zurückgestellt.

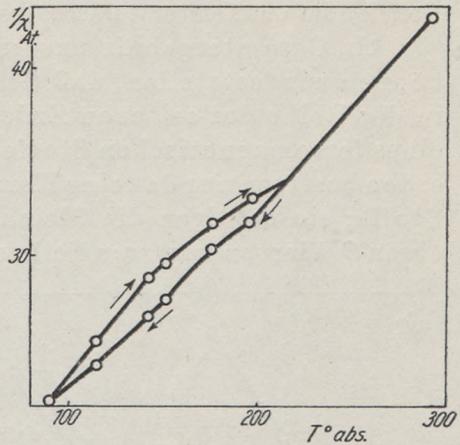


Fig. 7. Temperatur-Hysterese des Ce-Metalls

## 2. Das Auftreten ferromagnetischer Elemente in der Reihe der seltenen Erden

Bei der Besprechung der Ergebnisse behandeln wir zunächst die Frage nach dem Auftreten ferromagnetischer Elemente in der Reihe der seltenen Erden. Die Auswirkungen des Ferromagnetismus sind bekanntlich verschieden, je nachdem in welchem Temperaturgebiet man sich befindet. Unterhalb der sogenannten CURIE-Temperatur findet man sehr hohe Suszeptibilitätswerte, die außerdem feldstärkenabhängig sind. Reicht das zur Messung benutzte äußere Magnetfeld zur Sättigung aus, so sind die  $\chi$ -Werte der äußeren Feldstärke annähernd umgekehrt proportional. Oberhalb der CURIE-Temperatur ist die Suszeptibilität unabhängig von der Feldstärke. Die Temperaturabhängigkeit ist dann durch die Gleichung  $\chi(T - \Theta) = C$  bestimmt. Die durch diese Gleichung gegebene „paramagnetische CURIE-Temperatur“  $\Theta$  fällt bei den meisten ferromagnetischen Stoffen mit der direkt beobachteten „ferromagnetischen CURIE-Temperatur“ praktisch zusammen<sup>1)</sup>. Die Gültigkeit der eben

<sup>1)</sup> Für einen idealen ferromagnetischen Stoff verlangt die Theorie ferner, daß die Momente, die man aus der (ferromagnetischen) Magnetisierungsintensität bei unendlicher Feldstärke einerseits aus der Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten im paramagnetischen Gebiet andererseits berechnet, in einem ganz bestimmten

genannten Gleichung prüft man am einfachsten dadurch, daß man die  $1/\chi$ -Werte gegen die Temperatur aufträgt. Dann ergibt sich eine Gerade, die die Temperaturachse bei der Temperatur  $\Theta$  schneidet.

Als Gesamtergebnis unserer magnetischen Messungen können wir feststellen, daß Gadolinium das einzige Metall in der Reihe der seltenen Erden ist, das alle Kennzeichen eines ferromagnetischen Stoffes zeigt. Alle anderen Yttererden besitzen nur das eine Kennzeichen ferromagnetischer Stoffe: sie befolgen die Gleichung  $\chi(T - \Theta) = C$  mit positiven  $\Theta$ -Werten von zum Teil recht erheblicher Größe. Da-

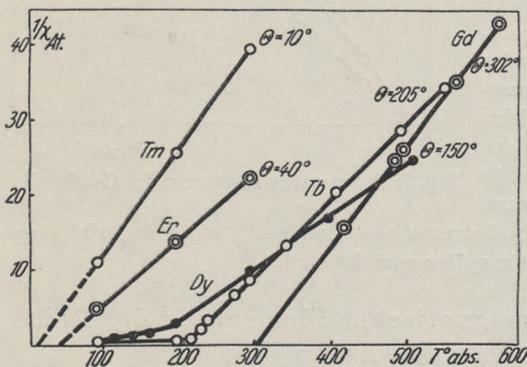


Fig. 8.  $1/\chi_{\text{At.}}$ - $T$ -Kurven für die Metalle der Yttererden

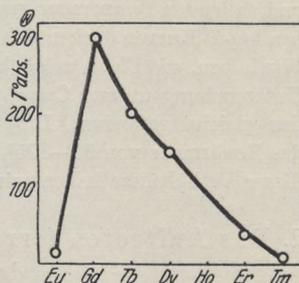


Fig. 9. „CURIE-Temperaturen“ für die Metalle der Yttererden

gegen zeigen sie unterhalb dieser  $\Theta$ -Temperatur keine vollständige Ausbildung von Ferromagnetismus, sondern nur Übergangszustände zwischen paramagnetischem und ferromagnetischem Verhalten.

Betrachten wir zunächst die Verhältnisse oberhalb der  $\Theta$ -Temperatur. Fig. 8 zeigt die Verhältnisse für die Elemente Gd, Tb, Dy, Er und Tm. Man erkennt überall den geradlinigen Verlauf der  $1/\chi$ - $T$ -Kurven bis zumeist sehr kleinen  $1/\chi$ -Werten hin. Die aus den Schnittpunkten dieser Kurven mit der Temperaturachse ermittelten  $\Theta$ -Werte

Verhältnis zueinander stehen. Ist nämlich das Gesamtspinmoment  $S$ , so sollte gelten:  $\mu_{\text{para}} = 2 \cdot \sqrt{S(S+1)}$  und  $\mu_{\text{ferro}} = 2 \cdot S$ . (Vgl. dazu W. KLEMM, Magnetochemie, Leipzig 1936, S. 107.) Diese Forderung der Theorie war bisher noch nie erfüllt. Das erste Beispiel, für das sie wirklich zutrifft, ist das metallische Gadolinium. Für dieses fanden URBAIN, TROMBE und WEISS  $\mu_{\text{ferro}} = 7,15$ ,  $\mu_{\text{para}} = 7,95$  Magnetonen. Da das  $\text{Gd}^{3+}$ -Ion ein Gesamtspinmoment  $S$  von  $7/2 \cdot h/2\pi$  besitzt, so berechnen sich  $\mu_{\text{ferro}} = 7,0$  und  $\mu_{\text{para}} = 7,94$  Magnetonen, also mit dem experimentellen Befunde sehr gut übereinstimmende Werte.

sind in Fig. 9 zusammengestellt. Darin ist auch das Europium mit aufgenommen worden, auf das wir weiter unten zurückkommen werden. Es ergibt sich für die  $\Theta$ -Werte ein Maximum beim Gd<sup>1)</sup> und nach der Seite des Europiums ein schroffer, nach den Elementen höherer Ordnungszahl zu ein flacherer Abfall.

Daß unterhalb der CURIE-Temperatur der vollständige ferromagnetische Zustand nicht erreicht wird, erkennt man bereits aus Fig. 8. Diese zeigt, daß sich der Verlauf der  $1/\chi$ - $T$ -Kurve bei tiefen Temperaturen zwar sprunghaft ändert, daß sich aber dabei die Suszeptibilitäten noch in mäßigen Grenzen halten. Lägen wirklich ferromagnetische Stoffe vor, so würden in unserem Maßstabe die  $1/\chi$ -Werte mit der Abszisse zusammenfallen. Ferner müßten die den ferromagnetischen Substanzen im Sättigungsgebiet zukommenden  $\chi$ -Werte den Meßfeldstärken angenähert umgekehrt proportional sein. Wie Tabelle 11 zeigt, ist dies auch nicht angenähert der Fall. Es wird notwendig sein, das Verhalten dieser Elemente bei hohen Feldstärken zu untersuchen, damit man entscheiden kann, ob diese hier gefundenen Erscheinungen darauf zurückzuführen sind, daß es sich um Ferromagnetika mit einer sehr flachen  $J$ - $H$ -Kurve<sup>2)</sup> handelt oder ob die Suszeptibilitäten bei sehr hohen Feldstärken einem Grenzwert zustreben. Im letzteren Falle würden ganz neuartige Erscheinungen vorliegen.

Man könnte einwenden, daß die bei den Nachbarerlementen des Gadoliniums beobachteten Erscheinungen alle darauf zurückzuführen seien, daß die Präparate Gd-haltig sind. Diese Annahme ist zwar nicht mit völliger Sicherheit zu entkräften. Wir werden sie dadurch zu entscheiden versuchen, daß wir möglichst hochgereinigte Erden verschiedener Herkunft untersuchen und prüfen, ob wir stets dieselben  $\Theta$ -Werte finden. Schon jetzt läßt sich aber sagen, daß viel gegen die Annahme einer Verunreinigung durch Gd spricht. Einmal bilden benachbarte seltene Erden Mischkristalle miteinander, und man weiß aus dem Verhalten des Eisens und anderer ferromagnetischer Elemente, daß Mischkristalle mit einem nichtferromagnetischen Metall als Grundsubstanz nicht ferromagnetisch sind. Ferner waren die von uns untersuchten Präparate von sehr verschiedener Reinheit. Das Terbium z. B. dürfte mindestens 5% Gadolinium enthalten, während unser Dysprosium bestimmt sehr viel weniger enthält. Trotzdem ist der Abfall der Werte vom Gadolinium zum Dysprosium ganz gleichmäßig.

Ein besonders eigenartiges magnetisches Verhalten liegt beim Europium vor. Dieses zeigt nach der  $1/\chi$ - $T$ -Kurve im paramagnetischen Gebiete nur einen verhältnismäßig niedrigen  $\Theta$ -Wert (+ 15° absolut), dagegen finden sich schon

<sup>1)</sup> Auch bei den ferromagnetischen Gliedern der Übergangselemente findet man ein ähnliches Verhalten. Hier besitzt das Co eine wesentlich höhere CURIE-Temperatur (1130°C) als das Fe (680°) und das Ni (370°).

<sup>2)</sup>  $J$  = Magnetisierungsintensität,  $H$  = Feldstärke.

unterhalb  $150^{\circ}$  absolut deutliche Abweichungen von geradlinigen Verlauf der  $1/\chi$ - $T$ -Kurve und gleichzeitig damit Feldstärkenabhängigkeit (vgl. Fig. 10). Es erscheint uns auch hier kaum wahrscheinlich, daß dieser Abfall auf irgendeine Verunreinigung zurückzuführen ist. Jedoch sind noch genauere Untersuchungen erforderlich.

Das bei den Metallen der Yttererden beobachtete magnetische Verhalten scheint uns von besonderem Interesse für die Theorie des Ferromagnetismus. Für das Zustandekommen von Ferromagnetismus sah man bisher zwei Bedingungen als besonders wesentlich an<sup>1)</sup>:

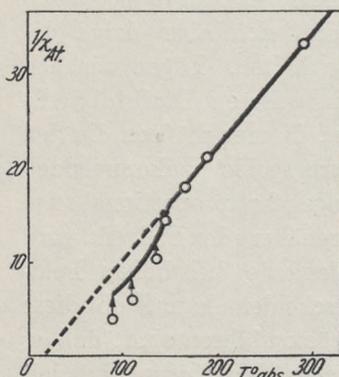


Fig. 10.  $1/\chi_{\text{At}}$ - $T$ -Kurve für Eu-Metall

a) Es muß eine unabgeschlossene Schale mit hoher Nebenquantenzahl vorliegen.

b) Der Gitterabstand muß groß sein gegenüber dem Radius dieser Schale.

Beide Bedingungen sind bei allen Lanthaniden mit Ausnahme von La, Yb und Cp erfüllt; die 4f-Elektronenschale ist unabgeschlossen, der Radius dieser Schale ist klein gegenüber den Atomabständen. Trotzdem ist nur ein einziges Element wirklich ferromagnetisch,

nämlich das in der Mitte der Reihe stehende Gadolinium. Es ist also offenbar notwendig, daß die Zahl der für Atombindungen mit parallelem Spin zur Verfügung stehenden Elektronen der unabgeschlossenen Schale einen ganz bestimmten Wert hat, der irgendwie mit der Zahl der Gitternachbarn in gesetzmäßiger Beziehung steht. Merkwürdig ist dabei, daß zwischen den 7 ferromagnetisch wirksamen Elektronen des Gadolinium-Ions und der Zahl der Nachbaratome, die ja 12 beträgt, kein einfacher zahlenmäßiger Zusammenhang besteht.

Sehr interessant ist fernerhin das Europium. Die in ihm vorhandenen 2-wertigen Ionen besitzen ja die gleiche Elektronenkonfiguration wie die im metallischen Gd enthaltenen 3-wertigen Gd-Ionen. Trotzdem zeigt Eu im Gegensatz zum ferromagnetischen Gd höchstens ganz schwache Andeutungen von Ferromagnetismus. Der Unterschied liegt offenbar in zwei Dingen begründet:

a) Die Zahl der Nachbarn ist hier nicht 12, sondern 8; das Verhältnis der Zahl der 4f-Elektronen zu der der Gitternachbarn ist also anders.

<sup>1)</sup> Vgl. W. KLEMM, Magnetochemie. Leipzig 1936, S. 134.

b) Die Atomabstände sind wesentlich größer. Infolgedessen dürfte die zum Ferromagnetismus führende Austauschenergie sehr viel schwächer sein.

Es wäre sehr interessant, wenn es gelänge, Eu-Metall mit kubisch-flächenzentriertem Gitter darzustellen, da dann die Zahl der Nachbaratome ebensogroß würde wie beim hexagonalen Gadolinium; unterscheiden würden sich dann nur die Abstände. Ferner wollen wir Eu-haltige Mischkristalle untersuchen, sowohl solche mit Gd, als auch solche mit Sm und Nd.

### 3. Die Ionenmomente der seltenen Erdmetalle

Zur Ermittlung der Ionenmomente und damit der Ionenladungen in den Metallen, die in Zusammenhang mit der Atomvolumenkurve besonders wichtig sind, betrachten wir die Elemente Lanthan bis Samarium, bei denen ferromagnetische Erscheinungen überhaupt nicht auftreten, getrennt von denen der Yttererden.

a) Lanthan bis Samarium. Für Lanthan-Metall mit  $\text{La}^{3+}$ -Ionen sollte man unmagnetisches Verhalten erwarten. In der Tat findet man auch nur einen sehr geringen Paramagnetismus.

Für das Cer hatten wir aus der Atomvolumenkurve geschlossen, daß sowohl 3- als auch 4-wertige Ionen vorliegen. Diese Annahme ist magnetisch leicht zu prüfen, da das  $\text{Ce}^{4+}$ -Ion kein magnetisches Moment besitzt, während dem  $\text{Ce}^{3+}$ -Ion ein Moment von 2,56 Magnetonen zukommt. Berechnet man nach der Formel  $\mu_{\text{eff.}} = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{At.}} \cdot T}$  die effektiven Momente für Ce-Metall, so erhält man folgende Werte:

$$\begin{aligned} 90^\circ \text{ abs.: } \mu_{\text{eff.}} &= 1,80 \\ 195^\circ \text{ abs.: } \mu_{\text{eff.}} &= 2,23 \\ 291^\circ \text{ abs.: } \mu_{\text{eff.}} &= 2,34, \end{aligned}$$

d. h. in der Tat Momente, die zwischen den beiden Grenzwerten liegen. Die Werte nähern sich um so mehr denen des  $\text{Ce}^{3+}$ , je höher die Temperatur ist. Berechnet man nach der Mischungsregel — was sicher nur in erster Annäherung zulässig ist — aus den gefundenen Suszeptibilitäten das Verhältnis von  $\text{Ce}^{4+}$ - zu  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen, so findet man: Bei  $90^\circ$  liegen beide Ladungsstufen zu etwa gleichen Anteilen vor, bei  $195^\circ$  beträgt die Zahl der  $\text{Ce}^{3+}$ -Ionen 70%, bei Zimmertemperatur 84%.

Beim Praseodym scheinen auf den ersten Blick die Verhältnisse sehr viel einfacher zu sein, weil das effektive Moment unabhängig von der Temperatur ist. Jedoch liegt gerade hier ein vorläufig noch

gänzlich unverständliches Verhalten vor; denn der für das effektive Moment gefundene Wert (3,22 Magnetonen) ist sehr viel niedriger als der für  $\text{Pr}^{3+}$ -Ionen berechnete (3,61 Magnetonen). Eine in entsprechender Weise wie beim Cer durchgeführte Berechnung würde zu dem Schlusse führen, daß hier unabhängig von der Temperatur ein Gemisch von praktisch gleichen Mengen  $\text{Pr}^{3+}$ - und  $\text{Pr}^{4+}$ -Ionen vorliegt. Dieser Befund widerspricht allen chemischen Erfahrungen; denn Praseodym hat viel weniger Neigung, 4-wertig aufzutreten, als Cer. Es ist ferner mit dem Verlauf der Atomvolumenkurve im Widerspruch; nach den Gitterabständen kann höchstens ein ganz geringer Anteil an  $\text{Pr}^{4+}$ -Ionen vorhanden sein. Schließlich wäre unverständlich, daß ein solches Gleichgewicht temperaturunabhängig sein sollte. Es ist zur Zeit noch nicht zu übersehen, durch welche Einflüsse das eigenartige magnetische Verhalten des Praseodyms bestimmt ist<sup>1)</sup>.

Sehr klar liegen die Verhältnisse dagegen beim Neodym. Das effektive Moment beträgt hier 3,49 Magnetonen bei  $90^\circ$  abs., 3,53 bei  $195^\circ$  und 3,56 bei  $293^\circ$  abs. Es ist also sehr wenig temperaturabhängig und entspricht recht gut dem theoretisch berechneten Wert für das  $\text{Nd}^{3+}$ -Ion (3,66). Allerdings ist hier der Schluß vom Moment auf die Ionenladung nicht eindeutig, denn für  $\text{Nd}^{4+}$  berechnet sich praktisch das gleiche Moment (3,62 Magnetonen). Sicher auszuschließen ist auf Grund der magnetischen Messung nur das 2-wertige Ion mit 2,8 Magnetonen. In diesem Falle ergibt sich aber die 3-Wertigkeit der in das Elektronengas eingebetteten Nd-Ionen eindeutig aus der Atomvolumenkurve.

Ob es richtig ist, das Samarium schon bei dieser Gruppe zu besprechen, oder ob es zu der folgenden gehört, sei dahingestellt. Die bei  $90^\circ$  abs. gefundene Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilität weist eigentlich mehr auf einen Anschluß an die Yttererden hin. Wir möchten dieses Element aber doch schon hier betrachten, da bei ihm die Verhältnisse in magnetischer Beziehung besonders verwickelt liegen. Die theoretisch berechneten Momente sowohl von  $\text{Sm}^{3+}$  wie von  $\text{Sm}^{2+}$  sind nämlich temperaturabhängig. Die zur Zeit wahrscheinlichsten  $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte sind in der nachstehenden Zusammen-

<sup>1)</sup> Da wir mit der Möglichkeit rechneten, daß der Befund durch den mangelnden Reinheitsgrad unseres Praseodym-Präparates vorgetäuscht sei, haben wir noch ein ( $\text{Pr} + 3 \text{KCl}$ )-Gemisch untersucht, das aus einem besonders reinen Präparat hergestellt war, das wir Herrn FERR verdanken. Das Ergebnis bestätigte unsere früheren Messungen.

stellung mit den experimentell ermittelten  $\mu_{\text{eff.}}$ -Werten verglichen<sup>1)</sup>. Man sieht, daß diese  $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte zwischen den für die beiden Ionenladungen berechneten Werten liegen. Ermittelt man aus der magnetischen Suszeptibilität den Gehalt an 2-wertigen Ionen, so findet man etwas über 40% bei 90° und etwas über 20% bei 195° und 293° abs. Es liegen die Verhältnisse also ganz ähnlich wie für die 4-wertigen Ionen beim Cer, mit steigender Temperatur wächst auch hier der Gehalt an Ionen mit der normalen 3-Wertigkeit.

$T^{\circ}$	$\mu_{\text{theoret.}}$ für		$\mu_{\text{eff., gef.}}$
	$\text{Sm}^{3+}$	$\text{Sm}^{2+}$	
90	1,1 <sub>0</sub>	2,2 <sub>5</sub>	1,75
195	1,3 <sub>5</sub>	3,0 <sub>6</sub>	1,85
293	1,5 <sub>5</sub>	3,4 <sub>0</sub>	2,07

b) Europium bis Cassiopeium. Bei der Betrachtung dieser Gruppe vermittelt die Angabe der  $\mu_{\text{eff.}}$ -Werte wegen der ferromagnetischen Erscheinungen kein so klares Bild. Es ist hier besser, die paramagnetischen Momente nach der Formel:  $\mu_{\text{para}} = 2,84 \sqrt{\chi_{\text{Atom}} \cdot (T - \Theta)}$  zu berechnen. Diese sind in Tabelle 12 zusammengestellt. Aus dieser

Tabelle 12

	$\Theta$ -Wert	$\mu_{\text{gef.}}$	$\mu_{\text{ber.}}$ für		
			$\text{Me}^{4+}$	$\text{Me}^{3+}$	$\text{Me}^{2+}$
Eu. . . .	+ 15	8,3	1,5 <sup>2)</sup>	3,4 <sup>2)</sup>	7,9
Gd. . . .	+302	7,8	3,4 <sup>2)</sup>	7,9	9,7
Tb. . . .	+205	(9,0)	7,9	9,7	10,6
Dy. . . .	+150	10,9	9,7	10,6	10,6
Ho. . . .	—	—	10,6	10,6	9,6
Er. . . .	+ 40	9,5	10,6	9,6	7,6
Tm. . . .	+ 10	7,6	9,6	7,6	4,5
Yb. . . .	—	0	7,6	4,5	0
Cp. . . .	—	0	4,5	0	≥ 0

Tabelle ersieht man, daß für die Elemente Gadolinium, Erbium, Thulium und Cassiopeium auf Grund der magnetischen Messungen mit Sicherheit auf die Existenz 3-wertiger Ionen geschlossen werden kann. Beim Dysprosium wären nach der magnetischen Untersuchung auch 2-wertige Ionen möglich. Hier liegt der Fall ähnlich wie beim Neodym; die Annahme 2-wertiger Ionen wird durch

<sup>1)</sup> Der „experimentelle“  $\mu_{\text{eff.}}$ -Wert für 90° absolut ist durch Extrapolation auf die Feldstärke  $\infty$  erhalten.

<sup>2)</sup> Für Zimmertemperatur.

das allgemeine chemische Verhalten und die Atomvolumenkurve sicher ausgeschlossen. Ferner beweist das magnetische Verhalten, daß beim Europium und Ytterbium nicht 3-, sondern 2-wertige Ionen vorhanden sind. Beim Yb kann der Gehalt an 3-wertigen Ionen bei 90° abs. höchstens 2%, bei Zimmertemperatur höchstens 3% betragen. Beim Eu findet sich zwar eine kleine Abweichung gegenüber dem theoretisch für 2-wertige Ionen berechneten Wert, jedoch ist diese in Anbetracht des komplizierten magnetischen Verhaltens dieses Elementes ohne Belang.

Beim Terbium hätte man auf Grund der Atomvolumenkurve einen Wert erwartet, der nahe bei dem des 3-wertigen Ions liegt und nur einen geringen Gehalt an 4-wertigen Ionen anzeigt. Der von uns gefundene Wert könnte zu der Annahme verleiten, daß der Gehalt an 4-wertigen Ionen erheblich sei. Bei der geringen Reinheit unseres Präparates halten wir aber vorläufig einen solchen Schluß für unzulässig.

Alles in allem ergibt sich also, daß das aus dem Verlaufe der Atomvolumenkurve abgeleitete Bild über den Aufbau der Metalle der seltenen Erden durch die magnetischen Messungen — mit Ausnahme von Praseodym — ausgezeichnet bestätigt wird. Darüber hinaus vermittelt aber die Betrachtung der magnetischen Momente eine wesentlich genauere Angabe der Mengenverhältnisse, in denen die verschiedenen Ionenladungen vorhanden sind. Ferner geben die ferromagnetischen Erscheinungen Hinweise, in welcher Richtung das grobe Schema: positive Ionen + Elektronengas zu verfeinern ist, um der Wirklichkeit besser zu entsprechen.

Die vorliegende Untersuchung wurde uns dadurch ermöglicht, daß uns die Herren Generaldirektor Dr. Dr.-Ing. e. h. FEIT, Prof. Dr. JANTSCH, Prof. Dr. PRANDTL und Prof. Dr. TOMASCHEK durch Überlassung seltener Erden unterstützten. Wir möchten auch an dieser Stelle für dieses Entgegenkommen danken. Fräulein E. MEHNERT und Herrn BRAUER (Phys. Inst. der T. H. Dresden) sind wir für die röntgenspektroskopische Untersuchung unseres Europiums zu Dank verpflichtet. Ferner unterstützte uns die Deutsche Forschungsgemeinschaft durch die Überlassung von Apparaten und Geldmitteln, wofür wir auch an dieser Stelle danken.

#### Zusammenfassung

1. Es wurden die Metalle aller seltenen Erden (mit Ausnahme von Holmium) durch Reduktion der Erdchloride mit Alkalimetallen hergestellt.

2. An dem so erhaltenen Gemisch von Erdmetall und Alkalichlorid wurden röntgenographische und magnetische Messungen durchgeführt.

3. Die beobachteten Gitterstrukturen entsprechen denjenigen, die nach den in den Nachbargruppen vorhandenen Gesetzmäßigkeiten zu erwarten waren.

4. Die Atomvolumenkurve zeigt ausgeprägte Maxima bei Europium und Ytterbium, flache Minima bei Cer, Praseodym und Terbium.

5. Der aus der Atomvolumenkurve zu ziehende Schluß, daß in einzelnen Metallen der seltenen Erden neben dem Elektronengas nicht nur 3-, sondern auch 2- bzw. 4-wertige Ionen vorkommen, wird durch die magnetischen Messungen bestätigt.

6. Ferromagnetisch ist unter den Metallen der seltenen Erden nur das Gadolinium. Jedoch zeigen auch die benachbarten Elemente Übergangserscheinungen vom Para- zum Ferromagnetismus.

Herrn Prof. Dr. W. KLEMM möchte ich an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank aussprechen, daß mir Gelegenheit zur Durchführung vorliegender Arbeit in seinem Institut gegeben wurde sowie für das Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.



## L e b e n s l a u f

Ich, HEINRICH BOMMER, wurde am 5. Oktober 1912 als Sohn des verstorbenen Schneidermeisters JOHANNES BOMMER in Röhrigshof (Werra), Hessen-Nassau, geboren. Ich bin evangelisch, besuchte von 1925 bis 1932 das Reform-Realgymnasium zu Vacha (Werra). Von Ostern 1932 bis Ostern 1936 studierte ich Chemie an der Universität Göttingen und der Technischen Hochschule Danzig, wo ich im Mai 1936 die Diplom-Hauptprüfung ablegte. Vorliegende Dissertation führte ich im Anorganisch-chemischen Institut der Techn. Hochschule Danzig unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. KLEMM aus.

Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 3. April 1937.





38386

Politechniki Gdańskiej

## Lebenslauf

Ich, Hans-Joachim Böttcher, wurde am 5. Oktober 1912  
 als Sohn des verstorbenen Schneidmeisters Johannes  
 Böttcher in Köhrsdorf (Kreis Hohen-Kassau) geboren.  
 Ich bin evangelisch, besuchte von 1923 bis 1932 das  
 Reform-Realgymnasium zu Vacha (Kreis Von Osterode).  
 1932 bis Ostern 1936 studierte ich Chemie an der Universität  
 Göttingen und der Technischen Hochschule Danzig, wo  
 ich im Mai 1936 die Diplom-Hauptprüfung ablegte. Vor-  
 liegende Dissertation führte ich im Anorganisch-chemischen  
 Institut der Techn. Hochschule Danzig unter Leitung von  
 Herrn Prof. Dr. W. Kaszinski aus.

Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am  
 3. April 1937.