

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung
Nr. 171

Magnetisierungszahlen seltener Erden

Von

Stefan Meyer

k. M. d. Akad. Wiss.

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 27. November 1924)

Seit der Entdeckung der ungewöhnlichen magnetischen Eigenschaften der seltenen Erden (1899)¹ habe ich durch die Freundlichkeit C. Auer-Welsbach's immer wieder Gelegenheit gehabt, deren Magnetisierungszahlen zu messen und habe darüber wiederholt berichtet.² Im Jahre 1902 konnte ich darauf hinweisen, daß es sich hierbei nicht um eine einfache Periode zwischen den Elementnummern 57 und 72, nach heutiger Bezeichnung, handeln könne, sondern bei Samarium (62) sich viel niedrigere Werte finden als bei Neodym (60) und Europium (63), also ein Minimum in der Gegend der Elemente Nr. 61, 62 zu erwarten wäre.

Zu Beginn des Jahres 1924 habe ich den Interessenten, speziell dem Bohr'schen Institut in Kopenhagen bekanntgegeben, daß sowohl Cassiopeium (71) als Hafnium (72) diamagnetisch sind, und zwar bezog sich erstere Angabe auf Cp-Präparate von 1915 und 1924. Das Cp des Jahres 1908 hatte ich noch paramagnetisch erhalten — es war also noch nicht ganz rein. Ebenso hatte bald darauf G. Urbain³ an seinen Präparaten (Nr. 71) einen sogar noch etwas höheren Paramagnetismus bekommen und auch das von ihm signalisierte Element »Celtium« war von ihm noch deutlich paramagnetisch gefunden worden, woraus wir, abgesehen von allen anderen Gründen, schließen dürfen, daß es mit dem von G. v. Hevesy und D. Coster in Kopenhagen entdeckten und rein dargestellten Hafnium nicht identisch sein kann.

Die Beziehungen zu den Elektronenanordnungen der Elemente Nr. 57 bis 72 nach den Anschauungen von Niels Bohr lassen es erwünscht erscheinen, Mitteilung von neueren Bestimmungen der bezüglichen Magnetisierungszahlen zu machen. Dabei trifft es

¹ Wien. Ber. IIa, 108, 861, 1899.

² Wien. Ber. IIa, 109, 403, 1900; 110, 541, 1901 111, 38, 1902; 117, 995, 1908.

G. Urbain, C. R., 146, 922, 1908; 152, 141, 1911.

sich sehr gut, daß, wie ich aus einem freundlichen Briefe B. Cabrera's entnehmen konnte, von diesem Meister der magnetischen Messungen gerade jetzt auch Neubestimmungen vorliegen, die, wie sich aus dem Folgenden ergibt, meine Zahlen sehr gut bestätigen.

Die Methode, nach der meine Messungen vorgenommen wurden, war eine ganz einfache. Ein zylindrisches Glasgefäß mit Glasstöpsel verschließbar, vom lichten Querschnitt 0.126 cm^2 , aufgehängt an unmagnetischem Material, hing an der einen Seite einer eisenfreien Wage¹ mit seinem unteren Ende in ein starkes Magnetfeld (zirka 10000 Gauss). Es wurde zuerst der sehr geringe magnetische Zug, beziehungsweise Druck auf das luftgefüllte, sonst leere Gläschen bestimmt, dann das Material als Pulver oder in Form kleiner, trockener Kryställchen eingebracht und der Zug in bekannter Weise bei Zimmertemperatur gemessen. Dies kann mit relativ kleinen Substanzmengen durchgeführt werden, ohne das kostbare Material irgendwie zu verändern. Andere Korrekturen als die bezüglich des leeren Gefäßes wurden nicht vorgenommen, da die erwähnte Art der inhomogenen Füllung des Zylinders durch kleine Körner an sich weitergehende Präzisionsmessungen nicht gestattet und daneben Korrekturen wegen der verdrängten Luft oder kleiner Temperaturschwankungen nicht ins Gewicht fallen.

Die nachstehenden Angaben sind alle im Vergleich mit Quecksilber gewonnen. Es ist die Suszeptibilität, Magnetisierungszahl pro Volumeneinheit, $z = 2 \frac{p}{H^2} q$, worin $g = 981 \text{ cm/sec}^2$; $q = \text{Querschnitt} = 0.126 \text{ cm}^2$; $p = \text{unmittelbar an der Wage abgelesener Wert}$, $H = \text{magnetische Feldstärke}$ bedeuten. Dabei ist natürlich eigentlich unendlich langer Zylinder vorausgesetzt; wegen des Quadrates von H genügen praktisch bei der gewählten Stellung schon 30 bis 40 mm. Für noch geringere Füllhöhen wird, entsprechend Messungen mit gleich hoch eingefülltem Hg, eine Reduktion durchgeführt. χ ist die Magnetisierungszahl pro Masseneinheit $= z \rho$. Für die »Dichte ρ ist dabei die scheinbare Dichte, d. h. Raumerfüllung des mehr minder lockeren Pulvers samt der Luftzwischenräume einzuführen. k ist die Magnetisierungszahl pro Mol (oder Grammatom) im Liter. Für Quecksilber sind bei 18° C .

$$z = -2.05 \cdot 10^{-6}; \quad \chi = -0.151 \cdot 10^{-6}; \quad k = -0.0303 \cdot 10^{-6}$$

gewählt.

Die Resultate beziehen sich für Pr und Nd auf Sulfate der Form $M_2(\text{SO}_4)_3 + 8 \text{ H}_2\text{O}$, wasserfreie Sulfate, Oxalate und Oxyde; für Sm, Eu, Gd, Dy, Ho, Er, Yb (Aldebaranium), Cp sowie Yttrium

¹ Wien. Ber. IIa, 108, 171, 861, 1899; 109, 284, 400, 1900; 110, 541, 1901 111, 38. 1902; 113, 1007, 1904; 117, 995, 1908.

(Nr. 39) das nur nebstbei erwähnt wird, auf Sulfate mit 8 Krystallwassern. Tb und Tu lagen mir als Oxyde vor. Alle diese Materialien waren reinste Produkte C. Auer-Welsbach's. Zirkonfreies Hafniumoxyd verdanke ich G. v. Hevesy; hafniumfreies Zirkon aus Hevesy's Material erhielt ich von O. Hönigschmid und verwandelte es ebenfalls in Oxyd. Der Wert für Zirkon ist nur zum Vergleich mit Hf angeführt.

Bei den folgenden Werten ist auf die un-, beziehungsweise schwach magnetischen anderen Komponenten neben der Magnetisierungszahl der Elemente der seltenen Erden keine Rücksicht genommen, was natürlich nur mit erster Annäherung statthaft ist, und die Angaben beziehen sich auf das Atom. Der gleiche Vorgang ist auch für die diamagnetischen Elemente Cp, Hf, Zr eingehalten, obwohl derartige Angaben hier ohne Rücksicht auf die anderen Bestandteile des Moleküles nur von problematischer Bedeutung sind. Doch handelt es sich im vorliegenden Falle wesentlich um die Feststellung des magnetischen Charakters und den Vergleich mit verwandten anderen Elementen und in diesem Sinne bleiben die angeführten Daten von illustrativem Werte.

Nr.	(58)	(59)	59	60	61	62	63	64	65	66
	IV'	IV	III	III	—	III	III	III	III	III
	Ce	Pr	Pr	Nd	—	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy
k. 10 ⁶ =	0·01	3·3		5·3	—	0·87	5·6	28·2	35	48·8

Nr.	67	68	69	70	71	72	39	40
	III	III	III	III	III	IV	III	IV
	Ho	Er	Tu	Yb (Ad)	Cp	Hf	Y	Zr
k. 10 ⁶ =	47·5	38·2	24·5	8·8	— 0·037	— 0·023	0·066	— 0·014

B. Cabrera, dem ich im Juli 1924 meine Zahlen brieflich mitgeteilt hatte, war so freundlich, mir im September seine Ergebnisse bekanntzugeben. Er wählt hierfür die Darstellung in Weiß'schen Magnetonen und setzt deren Zahl $n = 7·58 \sqrt{k \cdot 10^6}$. Für die diamagnetischen Substanzen sei hier einfach ohne Zahlenwerte »dia« angeschrieben.

Z	57	(58)	58	(59)	59	60	61	62	63
	III	IV'	III	IV'	III	III	—	III	III
	La	Ce	Ce	Pr	Pr	Nd	—	Sm	Eu
B. Cabrera	—	—	11·42	—	17·79	18·00	—	8·02	17·94
St. Meyer	dia	0·8	—	13·8	17·3	17·45	—	7·05	17·96

Z	64	65	66	67	68	69	70	71	72
	III	III	III	III	III	III	III	III	IV
	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tu	Yb	Cp	Hf
B. Cabrera	40·03	47·14	18	52·02	46·96	35·64	21·85	—	—
St. Meyer	40·2	44·8	53·0	51·9	46·7	37·5	22·5	dia	dia

Es erscheint bemerkenswert, daß meine einfache Meßmethodik schon so gute Werte lieferte, die sich mit denen B. Cabrera's vergleichen lassen; bei mangelnder Übereinstimmung ist aber den Angaben Cabrera's der Vorzug zu geben. Dies gilt besonders für Tb und Tu, die ich nur als Oxyde maß, während Cabrera auch diese Substanzen als wohldefinierte Sulfate untersuchte. Nach seiner Darstellung ergibt sich der nachstehende Kurvenzug.

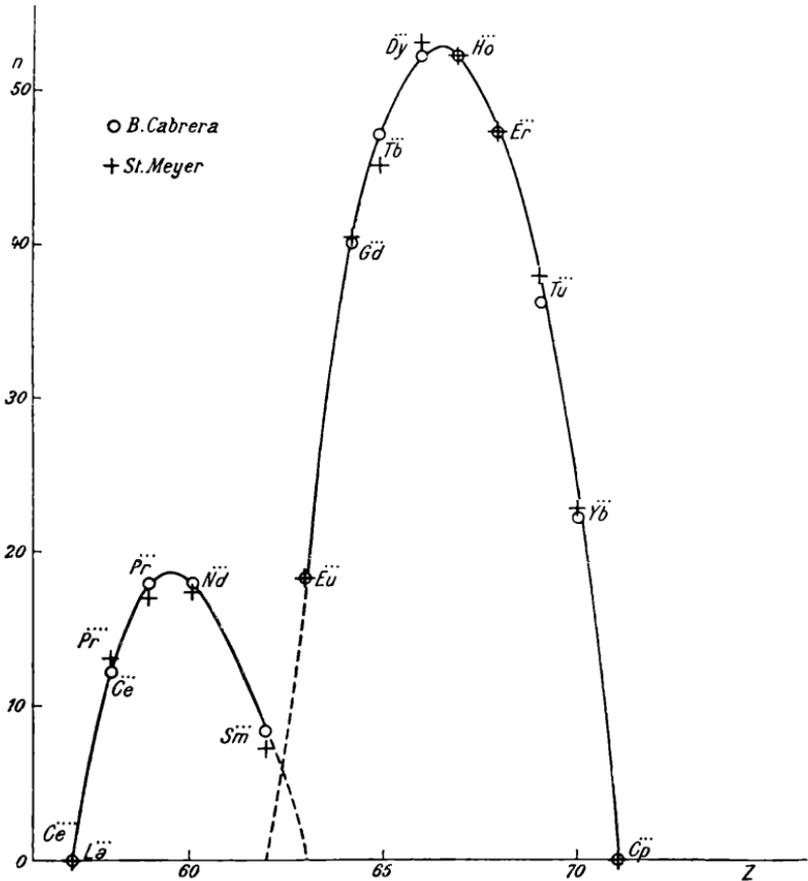


Fig. 1.

Spuren von vierwertigen Oxyden beigemischt dreiwertigem Tb_2O_3 sollte dementsprechend die Magnetisierungszahl erniedrigen; bei Tu_2O_3 hingegen erhöhen, was die größten Unterschiede aufklären könnte. Letzteres war weiß, ersteres hingegen dunkelbraun gefärbt, d. h. hier wohl die Oxydationsstufe nicht scharf definiert. Kleine Unterschiede sind überdies bei verschiedenen Verbindungen nicht unerwartet.

Bekanntlich ist die Elektronenzuordnung für die Elemente Nr. 60 bis 70 noch nicht völlig entschieden.

Schale:		K	L	M	N	O	P
Nr. 57	La		4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 1	2
58	Ce		4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 1	2
59	Pr		4	6 6 6	6 6 6 2	4 4 1	2
60	Nd		4 4	6 6 6			
70	Yb		4 4	6 6 6			
71	Cp		4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 1	
72	Hf		4 4	6 6 6	8 8 8 8	4 4 2	2

Lanthan mit seinen voll ausgebildeten symmetrischen 6 6 6-Gruppen der M- und N-Schalen, ebenso wie Cp und Hf mit den bereits voll hergestellten 8 8 8 8-Anordnungen der N-Schale waren nach N. Bohr's Auffassungen als nicht paramagnetisch zu erwarten, was durch meine Messungen vollauf bestätigt wird.

Beachtenswert scheint mir das praktisch gleiche Verhalten von dreiwertigen Pr und Nd sowie Dy und Ho und der nahe symmetrische Auf- und Abbau um diese Maxima; weiters die gute Einordnung der Werte für die vierwertigen Praseodym und

IV III IV III

Cerzahlen, indem nämlich Pr und Ce sowie Ce und La nahe gleichen Magnetismus zeigen. Schon 1915 hatte ich darauf hingewiesen, daß die magnetischen Eigenschaften im allgemeinen nicht den Valenzelektronen der äußersten Elektronenbahnen zuzuschreiben seien, sondern in einer weiter innen gelegenen Schale zu suchen wären, ein Gedankengang, den präziser R. Ladenburg durchgeführt hat.¹

IV

Die oben erwähnte nahe, wenn nicht völlige Gleichheit für Pr und
III IV III
Ce sowie Ce und La lassen darauf schließen, daß das vierte Valenzelektron der N-Schale entstammt, etwa, wenn die eingeringten Zahlen die Valenzelektronen bedeuten

III	La	4 4	6 6 6	6 6 6	4 4 ①	②
IV	Ce	4 4	6 6 6	6 6 6 ①	4 4 ①	②
III	Ce	4 4	6 6 6	6 6 6 1	4 4 ①	②
IV	Pr	4 4	6 6 6	6 6 6 1 ①	4 4 ①	②
III	Pr	4 4	6 6 6	6 6 6 2	4 4 ①	②

III III

Bei Nd, dessen Magnetismus nahe gleich dem von Pr ist, wäre dann wohl eher in der N-Schale das Anwachsen bei einem 6 als bei 2 zu denken.

¹ Mitt. Ra-Inst. Nr. 77, Wien. Ber. IIa, 124, 187, 1915; Elster-Geitel, Festschr. 146, 1915; Die Naturwiss. 8, 284, 1920;

R. Ladenburg, Die Naturwiss. 8, 5, 1920; Zeitschr. f. Elektrochem. 26, 262, 1920; Die Naturwiss. 12, 248, 1924.

Der Verlockung, aus dem magnetischen Verhalten weitere spekulative Zuordnungen vorzunehmen, will ich widerstehen und dies berufeneren Forschern auf dem Gebiete des Atombaus überlassen.

Betreffs des Praseodyms möchte ich jedoch auf eine Unstimmigkeit hinweisen. Ältere Angaben von mir und anderen Forschern hatten an einigen Praseodymverbindungen, die als dreiwertig galten, Magnetisierungszahlen enthalten, die nahe gleich sind der nunmehr für die vierwertigen festgestellten, d. h. im runden Verhältnis 3 5 kleiner. Es ist natürlich naheliegend anzunehmen, daß die seinerzeit untersuchten Präparate nicht hinreichend gut definiert waren, was speziell für die hygroskopischen Chloride oder Nitrate zutreffen kann. Immerhin kann man auch gerade bei den seltenen Erden einem anderen Gedanken Raum geben. Es ist sehr auffallend, daß im N. Bohr'schen Elementenaufbau die Elektronenanordnungen zu einer gegebenen positiven Kernladung bis hinauf zu den größten Zahlen ganz eindeutig bestimmt sein sollen, beziehungsweise daß eine Wahrscheinlichkeit der Bahnformen alle anderen Wahrscheinlichkeiten offenbar enorm übersteigt, so daß praktisch nur eine Form zustande kommt. Es wäre prinzipiell denkbar, daß gerade in der betrachteten Elementengruppe die Wahrscheinlichkeit einer zweiten Anordnung (oder sogar von mehr) daneben nicht vo verschwindend klein wäre. Dann würden sich Stoffe finden, die voneinander sich durch Atomgewicht und Kernladung nicht unterscheiden (Isotope höherer Ordnung) aber etwa in der Anordnung der Elektronen in der N- oder O-Schale. Sie könnten Unterschiede in der Magnetisierungszahl und vielleicht der Farbe von Verbindungen, ja sogar kleine Differenzen im chemischen Verhalten aufweisen. So könnte vielleicht Platz gefunden werden für einige der von dem größten Forscher auf dem Gebiete der Chemie der seltenen Erden, Auer-Welsbach, signalisierten Stoffe, für die eine Unterbringungsmöglichkeit im periodischen System derzeit zu fehlen scheint, deren Existenzmöglichkeit aber nicht leichthin bloß deshalb, weil keine Ordnungszahl für sie frei ist, gezeugnet zu werden braucht. Das genauere Studium der Röntgenspektren in jenen Schalen sowie weitere magnetische Untersuchungen bleiben in diesem Sinne abzuwarten.

Zusammenfassung.

Es werden Neubestimmungen für die Magnetisierungszahlen der seltenen Erden mitgeteilt und es wird auf deren Bedeutung für die Zuordnung der Elektronenbahnen im Bohr'schen Atommodell hingewiesen.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1924

Band/Volume: [133_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Meyer Stefan

Artikel/Article: [Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 171. Magnetisierungszahlen seltener Erden. 491-496](#)