

u. Red

*Herrn H. Absicht Kollegen
Herrn Dr. G. G. G.
Herrn G. G. G.*

Magnetische Messungen an Alkalimetallamalgamen

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. Bruno Hauschulz
aus Danzig

Referent: Prof. Dr. W. Klemm
Korreferent: Prof. Dr. E. Hertel

Tag der Promotion: 30. Mai 1938

1939

Verlag Chemie, G. m. b. H., Berlin W. 35

Handwritten notes at the top of the page, including the name 'Ludwig B. ...' and other illegible scribbles.

III 38140



Veröffentlicht in der „Zeitschrift für Elektrochemie“ 45, 346 bis 353 (1939).

B-ka GPG
D/G. 830/57

In neuerer Zeit sind, namentlich von G. Grube und Mitarbeitern, des öfteren magnetische Messungen zur Aufklärung von Zustandsdiagrammen herangezogen worden. Leider muß man sagen, daß die theoretischen Unterlagen hierfür noch nicht in allen Punkten geklärt sind. Beschränken wir uns auf para- und diamagnetische Stoffe, so sind die Verhältnisse für den Fall, daß Nichtmischbarkeit im festen Zustande vorliegt, klar. Es bestehen zwei Möglichkeiten:

1. Der Magnetismus der Verbindung kann sich additiv aus dem Magnetismus der Komponenten zusammensetzen. In diesem Falle kann man über die Existenz und die Lage einer Verbindung aus dem magnetischen Verhalten Schlüsse nicht ableiten.

2. Der Magnetismus der Verbindung ist aus dem der Komponenten nach der Mischungsregel nicht berechenbar. Dann wird man bei der Auftragung der Suszeptibilität gegen die Zusammensetzung¹⁾ innerhalb der Zweiphasengebiete Geraden erhalten, die sich bei der Zusammensetzung der Verbindung schneiden. Dabei kann sowohl ein Maximum als auch ein Minimum entstehen, je nachdem ob der Magnetismus der Verbindung höher oder niedriger ist als der der Komponenten.

Durchaus ungeklärt ist es dagegen, wie sich homogene Gebiete variabler Konzentration verhalten. Bei der elektrischen Leitfähigkeit ist es bekanntlich so, daß sich innerhalb eines solchen Homogenitätsgebietes bei einer bestimmten Zusammensetzung ein meist sehr ausgeprägtes, scharf definiertes Maximum findet, aus dessen Lage auf die Zusammensetzung der eigentlichen „Verbindung“ A_xB_y geschlossen werden kann, die gewissermaßen für diese Phase charakteristisch ist. Die Gebiete geringerer und größerer Konzentration an B könnte man dann als Mischkristalle dieser „Verbindung“ mit der A- bzw. B-reicheren Verbindung ansehen. Es würde diese Auffassung außerordentlich stützen, wenn sich auch im magnetischen Verhalten bei der gleichen Zusammensetzung ein solches Maximum oder Minimum finden würde. Ob dies der Fall ist, kann man noch nicht sagen. Hier kann nur die Untersuchung möglichst vieler Systeme Aufklärung verschaffen, wobei magnetische Messungen mit möglichst vielen anderen Untersuchungsmethoden zu verbinden wären.

Nützlich hat sich die Untersuchung von magnetischen Eigenschaften dagegen schon vielfach zur Festlegung der Grenzen derartiger Phasen erwiesen, weil die Suszeptibilität-Konzentrationskurven diese Phasengrenzen oft durch Knicke, vielfach sogar durch spitze Maxima oder Minima anzeigen.

¹⁾ Aufzutragen sind dabei entweder die Grammsuszeptibilitäten gegen die Gewichtsprozentage oder aber die Atomsuszeptibilitäten gegen die Atomprozentage. Die Atomsuszeptibilität ist dabei zweckmäßig so zu wählen, daß im Falle der Zusammensetzung A_xB_y $x + y = 1$ wird, also z. B. statt AB_3 : $A_{0,25}B_{0,75}$.

Bisher sind magnetische Untersuchungen zur Aufklärung von Zustandsdiagrammen meist bei solchen Systemen angewandt worden, in denen stark para- oder stark diamagnetische Phasen vorhanden sind. Dagegen hat man sich wenig mit solchen Systemen beschäftigt, bei denen beide Komponenten nur einen geringen Para- oder Diamagnetismus zeigen und bei denen auch bei den Verbindungen besonders auffällige Erscheinungen nicht zu erwarten sind. Es schien uns lohnend, einmal das magnetische Verhalten der Alkalimetallamalgame zu untersuchen, d. h. von Systemen, bei denen beide Komponenten nur schwach magnetisch sind. Einmal ist hier gerade die Zahl der Verbindungen eine sehr große, wodurch eine gewisse Abwechslung in den Erscheinungen zu erwarten war. Zum anderen gehen bei diesen Systemen die Angaben der Autoren bzgl. der Zustandsdiagramme z. T. noch etwas auseinander, so daß von einer magnetischen Untersuchung eine gewisse Klärung der noch strittigen Fragen zu erhoffen war.

Magnetisch untersucht ist von diesen Systemen nur ein Teilgebiet des Systems Natrium/Quecksilber. W. Franke und H. Katz¹⁾ haben hier den Bereich von 69,8 bis 99,6 Atom-% Na bei Zimmertemperatur gemessen. Sie finden Daten, die im wesentlichen Additivität zeigen. Wir werden später sehen, daß diese Messungen recht gut mit den unsrigen übereinstimmen. Zur Klärung der vorliegenden Fragen kann diese Untersuchung jedoch nicht viel beitragen, da der untersuchte Konzentrationsbereich zu klein ist.

Flüssige Natrium-Amalgame mit 0 bis 7 Atom-% Na hat kürzlich S. Aravamuthachari²⁾ untersucht.

I. Die Suszeptibilität des Quecksilbers und der Alkalimetalle.

Als Grundlage für die weitere Untersuchung mußte natürlich erst einmal das magnetische Verhalten der Ausgangsstoffe untersucht werden. Erstaunlicherweise herrscht nämlich nicht nur bei den Alkalimetallen, deren Reindarstellung ja immerhin eine gewisse Sorgfalt erfordert, sondern auch beim Quecksilber eine ziemliche Unklarheit über die Größe der Suszeptibilität.

A. Quecksilber.

Bis vor wenigen Jahren zweifelte niemand daran, daß der von M. Owen³⁾ für flüssiges Quecksilber bei Zimmertemperatur bestimmte Wert von $-0,1844$) richtig ist. Diese Suszeptibilität ist dann auch vielfach für die Eichung von Magnetfeldern herangezogen worden. Es bedeutete eine ziemliche Überraschung, als E. Vogt⁵⁾ einen wesentlich niedrigeren Wert, nämlich $-0,168$, fand. Dieser Wert von E. Vogt ist von allen späteren Untersuchungen bestätigt

¹⁾ W. Franke und H. Katz, Ztschr. anorgan. allg. Chem. **231**, 63 (1937).

²⁾ S. Aravamuthachari, Current Science **7**, 180 (1938).

³⁾ M. Owen, Ann. Physik (4) **37**, 657 (1912).

⁴⁾ Den Faktor 10^{-6} lassen wir hier und im folgenden stets weg.

⁵⁾ E. Vogt, Ann. Physik (5) **14**, 8 (1932).

worden. So fanden B. F. Bates und A. Baqi¹⁾ den Wert $-0,1675$, S. S. Bhatnagar und M. B. Nevgi²⁾ Werte zwischen $-0,1716$ und $-0,1729$. Ganz neuerdings erhielt S. Aravamuthachari³⁾ für 30° C den Wert $-0,166$, S. S. Bhatnagar, P. L. Kapur und G. L. Mittal⁴⁾ fanden $-0,165$.

Wir selbst haben Ende 1936 die Suszeptibilität einer ganzen Reihe von Quecksilber-Präparaten mit der von Wasser verglichen. Verwendet wurde ein reinstes Präparat von Kahlbaum. Dieses ließ man zunächst mehrfach in feinem Strahl durch eine Lösung von Salpetersäure + Merkuronitrat tropfen, wusch es sorgfältig mit Wasser aus und destillierte es nach dem Trocknen mehrfach im Hochvakuum. Die Mittelfraktion wurde dann gleich im Hochvakuum in das Meßröhrchen eingefüllt. Untersucht wurden insgesamt 6 Präparate. Feldstärkenabhängigkeit war in keinem Falle vorhanden. Der Mittelwert ergab sich zu $-0,1667 \pm 0,0002$. Dieser Wert führt zusammen mit den erwähnten Literaturwerten zu einem Grammsuszeptibilitätswert von $-0,167$. Dieser Wert ist höchstens um $\pm 0,001$ unsicher.

Nachdem somit die Suszeptibilität von Quecksilber sicher feststeht, dürfte es als Eich- bzw. Kontrollsubstanz sehr zu empfehlen sein; denn es ist leicht in reiner Form darstellbar, und die Volumenssuszeptibilität ist rund dreimal so groß wie die vom Wasser, das sonst meist als Eichsubstanz verwendet wird.

Die Suszeptibilität für festes Quecksilber ist von E. Vogt⁵⁾ an Einkristallen gemessen worden. Als mittlere Grammsuszeptibilität ergibt sich $-0,118$. Es liegt keine Veranlassung vor, an der Richtigkeit dieses Wertes zu zweifeln; eine Neubestimmung erübrigte sich daher.

B. Alkalimetalle.

Bei den Alkalimetallen finden sich, wie die Tabelle 1 zeigt, zwischen den Literaturwerten z. T. ganz große Unterschiede. Besonders auffallend ist, daß beim Caesium einige Beobachter Dia-, andere dagegen Paramagnetismus gefunden haben.

J. C. McLennan⁶⁾ gibt, wie die Tabelle zeigt, je zwei Werte an, von denen er folgende bevorzugt: Na $+0,59$, K $+0,45$ und Cs $+0,18$. Dies geschieht auf Grund folgender Überlegung: Die analytische Untersuchung zeigte, daß die verwendeten Präparate Spuren von Eisen enthielten. McLennan nimmt an, daß dieses Eisen in nicht gelöster Form vorhanden ist und zieht daher von der gemessenen Suszeptibilität den Betrag ab, den eine entsprechende Menge elementares Eisen bedingen würde. Uns scheint es unwahrscheinlich, daß dieses zutreffend ist.

¹⁾ B. F. Bates und A. Baqi, *Proceed. physical Soc., London* **48**, 781 (1936).

²⁾ S. S. Bhatnagar und M. B. Nevgi, *Current Science* **6**, 53 (1937). Lahore, Indien, Universität.

³⁾ S. Aravamuthachari, *Current Science* **7**, 180 (1938).

⁴⁾ S. S. Bhatnagar, P. L. Kapur und G. L. Mittal, *Current Science* **7**, 279 (1938).

⁵⁾ E. Vogt, *Ann. Physik* (5) **21**, 791 (1935).

⁶⁾ J. C. McLennan, R. Ruedy und E. Cohen, *Proceed. Roy. Soc. London (A)* **116**, 468 (1927).

Tabelle 1.
Spezifische Suszeptibilitäten $\cdot 10^6$

	Owen ¹⁾	Crow ²⁾	Suck-smith ³⁾	McLennan ⁴⁾	Lane ⁵⁾	Verfasser
Na	+0,51		+0,59	+0,63 (0,59)	+0,65	+0,66
K	+0,40		+0,51	+0,49 (0,45)	+0,54	+0,53
Rb	+0,07		+0,07	+0,17	+0,217	+0,23
Cs	-0,10	-0,06	-0,05	+0,22 (0,18)	+0,22	+0,23

Vielmehr dürfte die geringe Menge Eisen in gelöster Form vorgelegen haben und somit für die Suszeptibilität belanglos sein.

Wir benutzten bei Natrium und Kalium als Ausgangsmaterial das reine Handelsmetall, das sechsmal im Hochvakuum einer Quecksilberpumpe destilliert wurde, wobei man die Vor- und Nachläufe verwarf. Nach der letzten Destillationsstufe wurde im Hochvakuum direkt in das an die Apparatur angeschlossene Meßröhrchen eindestilliert. Rubidium und Caesium stellte man nach L. Hackspill⁶⁾ durch Einwirkung von Calcium auf die Chloride dar, wobei man die Anordnung von W. Biltz, F. Weibke und H. Eggers⁷⁾ verwendete. Die Metalle wurden dann noch mehrfach im Hochvakuum destilliert und auf die Meßröhrchen verteilt. Gemessen wurden von jedem Metall 4 bis 5 Proben, die aus 2 bis 3 Herstellungen stammten. Feldstärkenabhängigkeit wurde in keinem Falle beobachtet. Die erhaltenen Ergebnisse waren:

Natrium	$+0,664 \pm 0,002$
Kalium	$+0,532 \pm 0,002$
Rubidium	$+0,228 \pm 0,002$
Caesium	$+0,226 \pm 0,001$.

Die angegebenen Genauigkeiten sind die der tatsächlich erhaltenen Meßergebnisse. Die absolute Genauigkeit dürfte geringer sein, da es nicht ganz ausgeschlossen ist, daß die Präparate kleine Lunker enthalten haben. Wir haben daher in Tabelle 1 nur die auf 2 Stellen abgerundeten Werte eingesetzt. Man sieht, daß diese Werte mit denen von C. T. Lane gut übereinstimmen. Auch gegenüber den Zahlen von McLennan ist die Abweichung nicht groß. Dagegen ist die Übereinstimmung mit den Messungen der übrigen Autoren z. T. sehr schlecht.

Auch bei den Alkalimetallen war es nicht erforderlich, Messungen bei tiefen Temperaturen durchzuführen, denn alle Autoren stimmen darin überein, daß sich die Suszeptibilität der Alkalimetalle mit der Temperatur nicht nennenswert ändert.

¹⁾ M. Owen, *Ann. Phys.* **37**, 657 (1912).

²⁾ L. Crow, *Proceed. Trans. Roy. Soc. Canada*, **III**, 19, 63 (1925).

³⁾ W. Sucksmith, *Philos. Magazine* **2**, 21 (1926).

⁴⁾ J. C. McLennan, R. Ruedy und E. Cohen, *Proceed. Roy. Soc. London (A)* **116**, 468 (1927).

⁵⁾ C. T. Lane, *Philos. Magazine* (7), **8**, 354 (1929) u. *Physical. Rev.* **35** (1930).

⁶⁾ L. Hackspill, *Bull. Soc. Chim. biol.* (4) **9**, 446 (1911).

⁷⁾ W. Biltz, F. Weibke und E. Eggers, *Ztschr. anorgan. allg. Chem.* **219**, 119 (1934).

II. Die Suszeptibilität der Amalgame.

A. Darstellung.

Zur Darstellung der Amalgame bewährte sich die in Fig. 1 beschriebene Anordnung. Bei *A* wird Quecksilber eingefüllt und dann bei *B* abgeschmolzen. Hierauf wird die Spitze eines mit destilliertem Alkalimetall beschickten Röhrchens unter Stickstoff abgesprengt und bei *C* in die Apparatur gebracht, durch die dauernd reiner Stickstoff strömt. Nachdem bei *C* abgeschmolzen und die Apparatur evakuiert worden ist, fließt das Alkalimetall beim Erwärmen durch die Capillare *D* nach *M*. Sobald dies beendet ist, wird auch bei *D* abgeschmolzen. Nun wird das Quecksilber von *Q* nach *M* destilliert, und zwar vorsichtig und in kleinen Anteilen, da bei zu schneller Zugabe von Quecksilber die Reaktion explosiven Charakter annehmen kann. Schließlich wird bei *F* und *G* abgeschmolzen, das bei *M* befindliche Amalgam zur Homogenisie-

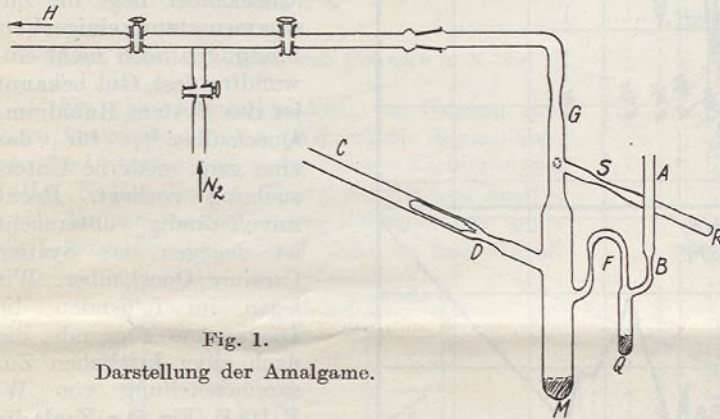


Fig. 1.
Darstellung der Amalgame.

rung gut durchgeschmolzen und durch Kippen in das Meßröhrchen *R* gegossen. Dieses wird bei *S* abgeschmolzen und dann das Präparat ca. 12 Stunden 30° unterhalb seines Schmelzpunktes getempert.

Die bei diesem Vorgehen auftretenden Schwierigkeiten bestanden zum größten Teile darin, daß die Meßröhrchen zersprangen, und zwar namentlich dann, wenn man aus irgendeinem Grunde das Amalgam umschmelzen mußte, z. B. wenn die Füllung unter Lunkerbildung erstarrt war. In manchen Fällen destillierte auch etwas Quecksilber in die Spitze, so daß mehrfaches Umschmelzen erforderlich war, um eine Homogenisierung zu erreichen. Dies war besonders lästig bei Präparaten der ungefähren Zusammensetzung NaHg_2 . Hier konnte nur ein kleiner Teil der angesetzten Präparate zur Messung gebracht werden. Oft sprangen die Röhrchen beim Tempern ohne sichtlichen Grund. Auch das Abkühlen auf die Temperatur des flüssigen Sauerstoffs bzw. der Wiederausgleich auf Zimmertemperatur führten gelegentlich zum Bruch des Röhrchens. Wegen dieser Schwierigkeiten konnte man in einigen Konzentrationsgebieten die Reproduzierbarkeit nicht auf das erwünschte Maß bringen. Auf einen Sonderfall, das Gebiet zwischen 35 und 50 Atom-% Cesium, kommen wir später noch zu sprechen.

B. Analyse.

Bei den großen Unterschieden im Atomgewicht zwischen Quecksilber und den leichteren Alkalimetallen würde eine Wägung der

Ausgangsstoffe nur dann die Zusammensetzungen der Amalgame genügend genau charakterisieren, wenn es möglich wäre, diese Wägung sehr genau durchzuführen. Dies ist jedoch bei den Alkalimetallen nicht ganz leicht zu erreichen, da meist an den Wänden der Reaktionsgefäße etwas Alkalimetall hängen bleibt. Man ging deshalb so vor, daß man stets das im Meßröhrchen befindliche Amalgam analysierte. Dazu wurde das Röhrchen mit Substanz gewogen, danach die Spitze abgebrochen und das Röhrchen in ein Becherglas mit destilliertem Wasser gestellt. Da hierbei nur eine kleine Fläche mit dem Wasser in Berührung kam, erfolgte die Umsetzung auch bei den alkalimetallreichen Amalgamen nicht zu heftig; bei den alkalimetallärmeren Amalgamen mußte sie sogar durch Erwärmen beschleunigt werden. Die Titration geeigneter Anteile ergab den Alkalimetallgehalt. Durch Rückwägung des leeren Röhrchens wurde die Einwaage bestimmt.

C. Magnetische Messungen.

Die Durchführung der magnetischen Messungen brachte keinerlei grundsätzliche Schwierigkeit. Feldstärkenabhängigkeit wurde in keinem Falle beobachtet. Die direkt ermittelte Grammsuszeptibilität wurde, so wie es auf S. 3 Anm. ¹⁾ 1. Spalte angegeben ist, auf die „Atom“-Suszeptibilität umgerechnet. Z. B. multiplizierte man für ein Natriumamalgam mit 70 Atom-% Natrium das „mittlere Atomgewicht“ 76,3 ($0,7 \cdot 23,0 + 0,3 \cdot 200,6$) mit der Grammsuszeptibilität. Da es zu weit führen würde, die gemessenen Grammsuszeptibilitäten tabellarisch darzustellen, geben wir in Fig. 2 (S. 6) eine zeichnerische Darstellung des gesamten Versuchsmaterialies.

D. Vergleich mit Messungen anderer Autoren.

Wie bereits S. 3 erwähnt wurde, haben W. Franke und H. Katz einen Teil des Systems Natrium/Quecksilber untersucht. Ein Vergleich ihrer Messungen mit den unsrigen gibt Fig. 3 (S. 7). Im großen und ganzen stimmen die Messungen gut überein.

Schlechter ist dagegen die Übereinstimmung unserer Messungen mit denen von Aravamuthachari (vgl. S. 3 u. 4). Der indische Autor hat Messungen nur in dem kleinen Konzentrationsbereich durchgeführt, in dem die Amalgame flüssig sind. Seine Ergebnisse zeigt Fig. 4 (S. 7). Vergleichbar sind von unseren Messungen nur einige Punkte. Diese zeigen das charakteristische Minimum, das Aravamuthachari bei seinen Untersuchungen fand, nicht. Dabei ist jedoch zu bedenken, daß die größte Abweichung gegenüber der Suszeptibilität des Quecksilbers bei Aravamuthachari nur 8% beträgt. Die Aufklärung dieser Unstimmigkeit muß für später zurückgestellt werden.

III. Besprechung der Versuchsergebnisse.

A. Suszeptibilität und Zustandsdiagramme.

In der Fig. 2 sind die Versuchsergebnisse zusammengestellt. Schon ein erster Überblick über die erhaltenen Kurven zeigt, daß die Suszeptibili-

täten in den einzelnen Systemen recht verschiedene Werte annehmen, und daß sich einzelne

Verhalten überwiegend Abweichungen in Richtung eines größeren Diamagnetismus. Es kommen jedoch auch Abweichungen vor, die einem größeren Paramagnetismus entsprechen.

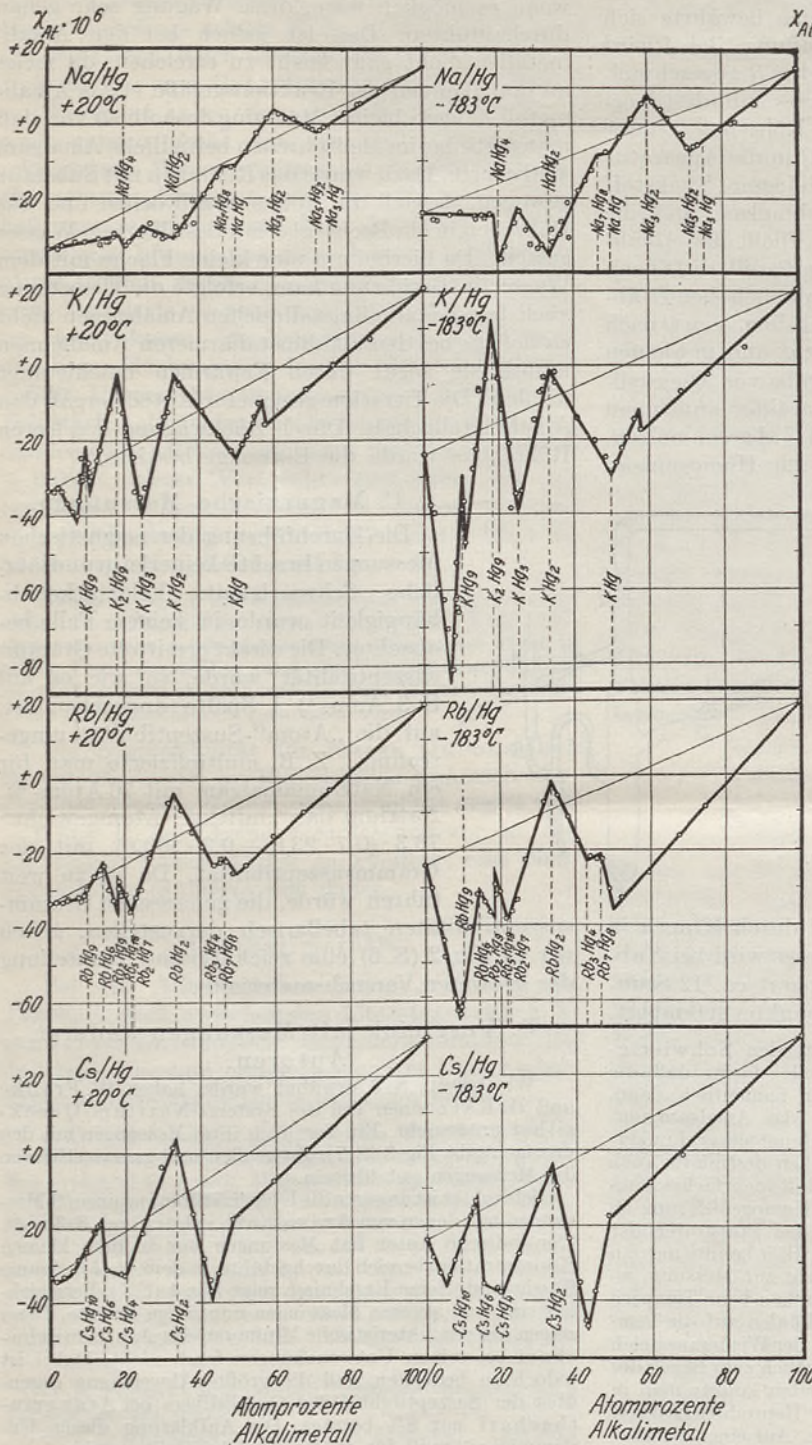


Fig. 2.

Magnetische Suszeptibilitäten der Alkalimetallamalgame. Die dünn gezeichneten Geraden entsprechen der Additivität.

Zusammensetzungen durch ausgeprägte Maxima und Minima deutlich auszeichnen. Dabei zeigen sich gegenüber einem additiven

Die Werte der Fig. 2 sind mit den Zustandsdiagrammen, wie sie die thermische Analyse liefert, zu vergleichen. Leider¹⁾ sind diese Zustandsdiagramme durchaus noch nicht in allen Fällen so gut bekannt, wie man es für den vorliegenden Zweck wünschen würde. Selbst bei Systemen wie Natrium/Quecksilber und Kalium/Quecksilber liegt die Zusammensetzung einiger Verbindungen noch nicht einwandfrei fest. Gut bekannt ist das System Rubidium/Quecksilber²⁾, für das eine ganz moderne Untersuchung vorliegt. Recht unvollständig untersucht ist dagegen das System Caesium/Quecksilber. Wir legen im folgenden die Diagramme zugrunde, die nach einer kritischen Zusammenstellung von W. Biltz²⁾ (Fig. 5) z. Z. als die wahrscheinlichsten gelten können.

Die nach diesen Zustandsdiagrammen vorhandenen Verbindungen sind ebenfalls in Fig. 2 eingetragen. Der Vergleich der Zustandsdiagramme mit dem magnetischen Verhalten liefert im großen und ganzen sehr gute Übereinstimmung.

Darüber hinaus zeigen die Suszeptibilitätsdiagramme jedoch noch weitere Knicke, deren Deutung auf Grund der Zustandsdiagramme nicht möglich ist. Wir werden bei der Besprechung der einzelnen Diagramme sehen, daß auch für diese Fälle

¹⁾ Siehe Hansen, Der Aufbau der Zweistoff-Legierungen, Julius Springer, Berlin 1936.

²⁾ Vgl. S. 4, Anm. 7) 2. Spalte.

zum Teil eine Erklärung gegeben werden kann. In anderen Fällen dagegen lassen sich die Knicke noch nicht deuten. Hier führen unsere Untersuchungen vielmehr zu dem Schluß, daß einzelne Züge der Zustandsdiagramme noch nicht ganz richtig erkannt sind. Es wird eine dankbare Aufgabe für weitere Untersuchungen sein, diese Unstimmigkeiten aufzuklären.

Im einzelnen ist zu den Einzelsystemen folgendes zu bemerken:

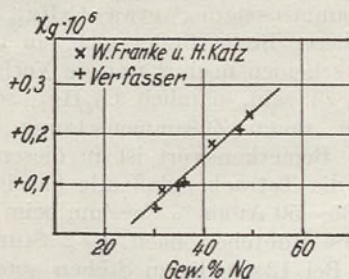


Fig. 3.

Vergleich mit den Werten von Franke u. Katz.

1. Natrium/Quecksilber. Im System Natrium/Quecksilber treten die durch die thermo-analytische Untersuchung festgestellten Verbindungen NaHg_4 , NaHg_2 , Na_7Hg_8 , NaHg , Na_3Hg_2 und Na_5Hg_2 durch Knicke in der Suszeptibilitätskurve deutlich hervor. Die Lage der Knicke ist fast überall

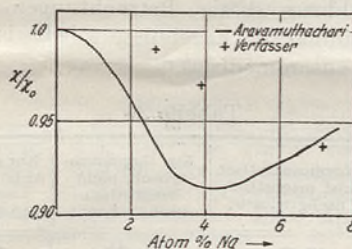


Fig. 4.

Vergleich mit den Werten von Aravamuthachari.

eindeutig festzulegen, wodurch die Zusammensetzung der Verbindungen nochmals bestätigt wird. In der Umgebung der Verbindung NaHg_2 streuen allerdings die Werte sehr, weshalb die Lage der Linien etwas willkürlich ist. Die Zusammensetzung der Verbindung ist in diesem Falle jedoch auf andere Weise so sicher gestellt, daß kein Zweifel über ihre Existenz besteht.

Nicht hervor tritt im magnetischen Verhalten die Verbindung Na_3Hg . Hier liegt offenbar der Fall vor, daß sich das magnetische Verhalten aus den Nachbarn, hier Na_5Hg_2 und Na , additiv zusammensetzt.

Nicht zu erwarten war nach dem Zustandsdiagramm der Sprung in der Suszeptibilitätskurve zwischen 19 und 20 Atom-% Natrium und das Maximum bei 25 Atom-% Natrium. Das eigenartige Verhalten zwischen 19 und 20 Atom-% Natrium erklärt sich zwanglos so, daß die Phase

NaHg_4 eine gewisse Breite hat und von etwa 19 bis 20 Atom-% Natrium reicht. Dies steht mit dem Zustandsdiagramm in keiner Weise im Widerspruch. Das Maximum bei 25 Atom-% Natrium ist am leichtesten durch die Annahme einer Verbindung NaHg_3 zu deuten. Sie ist nicht unwahrscheinlich, denn man kennt sowohl LiHg_3 als auch KHg_3 . Eine neue Untersuchung dieser Stelle des

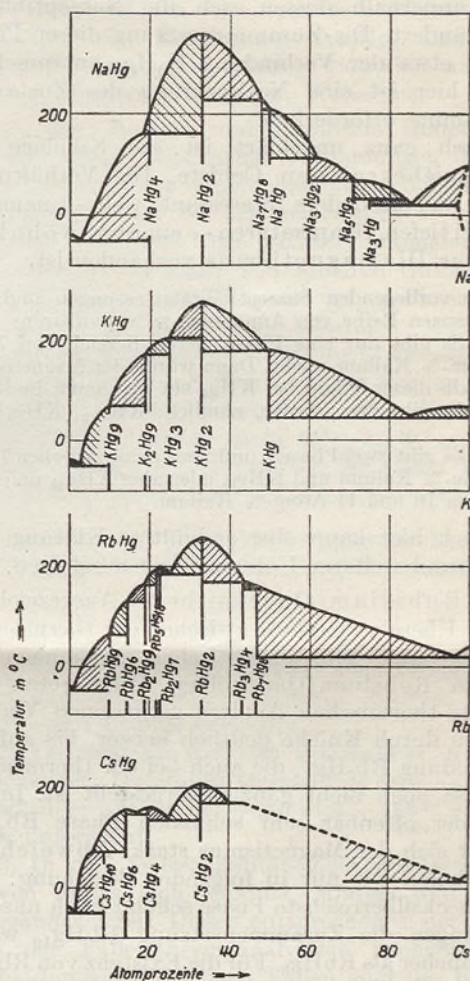


Fig. 5.

Zustandsdiagramme der Alkalimetallamalgame.

Zustandsdiagrammes wird die Sachlage zu klären haben.

Nicht bemerkbar macht sich bei unseren magnetischen Messungen die Löslichkeitsgrenze der Verbindung NaHg_4 im flüssigen Quecksilber. Wir wiesen jedoch schon darauf hin, daß unsere Messungen hier nicht ganz mit denen von Aravamuthachari übereinstimmen. Der indische Autor hat hier einen Zusammenhang zwischen Löslichkeitsgrenze und magnetischem Verhalten gefunden.

2. Kalium/Quecksilber. In diesem System tritt die Löslichkeitsgrenze der Hg-reichsten Verbindung klar hervor, denn bei der Untersuchung der Werte für $+20^\circ\text{C}$ findet sich bei 3 Atom-% Kalium ein Knick, der bei -183°C , wo alles fest ist, fehlt. Diese Löslichkeitsgrenze stimmt mit den

Ergebnissen der thermischen Analyse recht gut überein. Im übrigen bestätigt das Diagramm ausgezeichnet die Existenz der Verbindungen KHg_9 , K_2Hg_9 , KHg_3 , KHg_2 und KHg . Außerdem muß es noch eine weitere feste Phase mit etwa 57 Atom-% Kalium geben; denn hier findet sich ein Sprung in der Suszeptibilität, der nur dadurch zu erklären ist, daß ein schmales Homogenitätsgebiet vorliegt, innerhalb dessen sich die Suszeptibilität stark ändert. Die Zusammensetzung dieser Phase würde etwa der Verbindung K_4Hg_3 entsprechen. Auch hier ist eine Nachprüfung des Zustandsdiagramms erforderlich.

Noch ganz ungeklärt ist die Sachlage im quecksilberreichen Gebiete. Die Verhältnisse liegen hier besonders interessant, weil — namentlich bei tiefen Temperaturen — ein ungewöhnlich starker Diamagnetismus vorhanden ist.

Die vorliegenden Suszeptibilitätsmessungen sind mit einer ganzen Reihe von Annahmen zu vereinbaren:

- a) Es gibt nur eine Phase, deren Bereich von 7 bis 11 Atom-% Kalium reicht. Dann würde der Magnetismus innerhalb dieser Phase bei KHg_9 ein Maximum besitzen.
- b) Es gibt drei Phasen, nämlich: KHg_{13} , KHg_9 und KHg_8 .
- c) Es gibt zwei Phasen, und zwar: eine zwischen 7 und 10 Atom-% Kalium und KHg_8 , oder aber KHg_{13} und eine zwischen 10 und 11 Atom-% Kalium.

Auch hier kann eine endgültige Klärung erst auf Grund weiterer Untersuchungen erfolgen.

3. Rubidium/Quecksilber. Ausgezeichnet ist die Übereinstimmung zwischen der thermischen Analyse und den magnetischen Messungen im System Rubidium/Quecksilber. Hier treten alle bei der thermischen Analyse gefundenen Verbindungen durch Knicke deutlich hervor, bis auf die Verbindung Rb_2Hg_7 , die auch bei der thermischen Analyse noch nicht ganz sichergestellt ist. Innerhalb der offenbar sehr schmalen Phase Rb_2Hg_9 ändert sich der Magnetismus stark. Abweichungen finden wir nur in folgender Beziehung: Für die quecksilberreichste Phase scheint nach unseren Messungen die Zusammensetzung RbHg_{10} wahrscheinlicher als RbHg_9 . Für die Existenz von RbHg_9 spricht allerdings, daß W. Biltz, F. Weibke und H. Eggers [vgl. S. 4, Anm. 7), 2. Sp.] bei 91 Atom-% Hg noch einen Haltepunkt bei $+46^\circ\text{C}$ gefunden haben. Diese kleine Unstimmigkeit wird gelegentlich noch aufzuklären sein. Eine ernste Schwierigkeit liegt jedoch darin, daß sich auch bei 50 Atom-% Rubidium ein Knick findet. Das würde also entweder heißen, daß außer der Verbindung Rb_7Hg_8 noch eine Verbindung RbHg existiert oder aber, daß die Phase Rb_7Hg_8 von 47 bis 50 Atom-% reicht. Für beide Annahmen findet sich im Zustandsdiagramm keine Stütze. Auch dieses Teilgebiet dieses Systems wird man einer neuen Untersuchung unterziehen müssen.

4. Caesium/Quecksilber. Nicht wundernehmen kann es, das im System Caesium/Quecksilber die Übereinstimmung zwischen der thermi-

schon Analyse und den magnetischen Messungen nicht sehr gut ist; denn die thermische Analyse ist hier bisher nur in orientierender Weise durchgeführt worden. Bestätigt wird hier die Existenz der Verbindungen CsHg_6 (starke Änderung des Magnetismus innerhalb des Homogenitätsgebietes), CsHg_4 und CsHg_2 . Ob die Verbindung CsHg_{10} existiert oder nicht, läßt sich nicht sagen; ein Knick fehlt an dieser Stelle. Dagegen muß noch eine sehr quecksilberreiche Verbindung existieren, deren Zusammensetzung etwa CsHg_{20} beträgt; denn an dieser Stelle findet sich ein deutlicher Knick. Es scheinen noch 2 weitere Verbindungen vorhanden zu sein, nämlich Cs_3Hg_4 , sowie eine Verbindung, deren Zusammensetzung nahe bei CsHg liegt. Bemerkenswert ist in diesem Zusammenhange die Tatsache, daß alle Caesium-Amalgame mit 35—50 Atom-% Caesium beim Tempern bei 100° die Röhren nach 1—2 Stunden zersprengten. Bei 12stündigem Stehen sprangen die Röhren sogar bei Zimmertemperatur. Man mußte daher die Messungen hier sofort nach der Darstellung des Amalgams vornehmen. Offenbar gehen in der festen Phase Umwandlungen unter Volumvermehrung vor sich. Um welche es sich handelt, läßt sich noch nicht sagen, da dieser Teil des Zustandsdiagrammes thermisch noch nicht genügend untersucht ist.

Am Schlusse dieser Betrachtungen möchten wir noch einmal die Ergebnisse tabellarisch (siehe Tabelle 2) zusammenfassen.

Tabelle 2.

Me/Hg	Thermoanalytisch und magnetisch nachgewiesen:	Nur thermoanalytisch, nicht magnetisch nachgewiesen:	Nur magnetisch, nicht thermoanalytisch nachgewiesen:
Na/Hg	NaHg_4 NaHg_3 Na_7Hg_8 NaHg Na_7Hg_2 Na_5Hg_2	Na_3Hg	NaHg_3
K/Hg	KHg_9 K_2Hg_9 KHg_3 KHg_2 KHg	—	$\text{KHg}_{13}?$ $\text{KHg}_8?$ $\text{K}_4\text{Hg}_3?$
Rb/Hg	RbHg_6 Rb_2Hg_9 $\text{Rb}_5\text{Hg}_{13}$ RbHg_2 Rb_7Hg_4 Rb_7Hg_8	RbHg_9 Rb_2Hg_7	RbHg_{10} RbHg
Cs/Hg	CsHg_6 CsHg_4 CsHg_2	CsHg_{10}	$\sim \text{CsHg}_{20}$ Cs_3Hg_4 $\sim \text{CsHg}$

B. Theoretische Bemerkungen.

1. Die Elemente. Das magnetische Verhalten der Alkalimetalle ist schon oft mit

theoretischen Berechnungen verglichen worden. Die Suszeptibilität setzt sich hier zusammen aus:

- a) dem Diamagnetismus der positiven Ionen,
- b) dem Dia- und Paramagnetismus des Elektronengases.

a) ist experimentell genügend genau bestimmt, b) ist theoretisch berechenbar¹⁾. Nachdem nun die Suszeptibilitäten der Alkalimetalle recht sicher bekannt sind, lohnt es vielleicht, noch einmal die experimentell für das Elektronengas gefundenen Werte mit den theoretisch berechneten zu vergleichen. Dieser Vergleich ist in der Tabelle 3 durchgeführt. Man sieht, daß die Theorie die Werte bisher nur der Größenordnung nach wiederzugeben vermag. Die experimentell gefundenen Werte sind zwei- bis dreimal so groß, wie man sie berechnet.

Tabelle 3.
Suszeptibilitäten · 10⁶ pro Gramm-Atom.

	Na	K	Rb	Cs	Hg _{fest}	Hg _{fl}
Gemessen	+15	+21	+19,5	+30	-24	-33,5
Diamagnetismus des Kations ²⁾	- 6	-15	-22	-35	-36	-36
Elektronengas aus Messungen	+21	+36	+41,5	+65	+12	+ 2,5
Elektronengas berechnet	+10	+16	+19	+22	+ 9	+ 9

Viel besser ist die Übereinstimmung beim Quecksilber. Hier ist allerdings zu bemerken, daß der Magnetismus des Quecksilber-Ions nur sehr unsicher bekannt ist.

Für flüssiges Quecksilber ergibt sich für den Magnetismus des Elektronengases ein etwas geringerer Wert, nämlich $+2,5 \cdot 10^{-6}$. Es könnte dies damit zusammenhängen, daß im flüssigen Quecksilber eine gewisse Anzahl von Atomen vorliegt, worauf z. B. auch der große Dampfdruck hinweist. Diese Atome besitzen einen erheblichen Diamagnetismus.

2. Die Verbindungen. Wie schon betont wurde, weicht der Magnetismus der Verbindungen fast durchweg von der Additivität ab, und zwar meist nach der diamagnetischen Seite. Diese Abweichungen müssen irgendwelchen Veränderungen im Elektronengas entsprechen. Spezielle Aussagen kann man leider noch nicht machen, da man ja noch nicht einmal die Gitterstrukturen der Verbindungen kennt. Es wäre aber natürlich schon ein großer Gewinn, wenn man in den Diagrammen wenigstens einige gemeinsamen Züge erkennen könnte. Das ist jedoch nur in sehr beschränktem Umfange der Fall. Hinzuweisen ist auf folgendes:

a) Während sich in den Systemen Kalium/Quecksilber, Rubidium/Quecksilber und Caesium/Quecksilber eine gewisse Ähnlichkeit im magneti-

¹⁾ Siehe z. B. W. Klemm, Magnetochemie. Leipzig 1936, S. 139.

²⁾ Für Quecksilber Hg²⁺.

sehen Verhalten feststellen läßt, weicht das System Natrium/Quecksilber deutlich ab.

b) Die Verbindungen MeHg₂, die in allen untersuchten Systemen die höchst schmelzenden Phasen darstellen, zeigen in den Systemen Kalium/Quecksilber, Rubidium/Quecksilber und Caesium/Quecksilber eine deutliche Abweichung nach der paramagnetischen Seite hin. Im System Natrium/Quecksilber könnte man nach dem magnetischen Verhalten die Verbindung Na₃Hg₂ damit in Parallele setzen; diese zeichnet sich aber sonst im Zustandsdiagramm in keiner Weise aus.

c) Beim Kalium und Rubidium findet man bei den quecksilberreichen Verbindungen bei tiefen Temperaturen einen besonders hohen Diamagnetismus, der bei Zimmertemperatur nur angedeutet erscheint. Ein solcher anomaler Diamagnetismus ist auch von anderen Stoffen, wie z. B. Wismut, Graphit und den γ -Phasen von Systemen wie Kupfer/Zink bekannt.

Der Temperaturkoeffizient ist — abgesehen von den quecksilberreichsten Phasen in den Systemen Kalium/Quecksilber und Rubidium/Quecksilber — meist nicht sehr groß. Im allgemeinen treten die Unterschiede bei tiefen Temperaturen deutlicher hervor als bei Zimmertemperatur.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die magnetischen Suszeptibilitäten von Quecksilber, Natrium, Kalium, Rubidium und Caesium bestimmt.

2. Die Systeme Natrium/Quecksilber, Kalium/Quecksilber, Rubidium/Quecksilber und Caesium/Quecksilber wurden bei $+20^{\circ}$ und -183° C magnetisch untersucht.

3. In den Suszeptibilitäts-Zusammensetzungs-kurven finden sich Maxima, Minima und Richtungsänderungen. Diesen entsprechen in der Mehrzahl der Fälle thermoanalytisch nachgewiesene Verbindungen. In einigen Fällen sind die Knicke jedoch auf Grund des Zustandsdiagrammes nicht zu verstehen. Hier sind erneute thermoanalytische und röntgenographische Untersuchungen erforderlich.

4. Für die Abweichungen der Suszeptibilitäts-werte von der Additivität lassen sich nur an wenigen Stellen allgemeine Zusammenhänge erkennen.

Herrn Prof. Dr. W. Klemm möchte ich herzlich dafür danken, daß er mir Gelegenheit gegeben hat, diese Arbeit in seinem Institut auszuführen, sowie für sein förderndes Interesse, das er meiner Arbeit stets entgegenbrachte.

Danzig-Langfuhr, Technische Hochschule, Institut für Anorganische Chemie.

Lebenslauf.

Am 5. November 1912 wurde ich als Sohn des Bäckermeisters Felix Hauschulz in Danzig geboren. Von 1919 bis 1923 besuchte ich die Bezirksknabenschule, bis Ostern 1928 die Rechtstädtische Mittelschule und danach die Oberrealschule zu St. Petri und Pauli in Danzig. Im Sommersemester 1932 begann ich an der Technischen Hochschule Danzig das Studium der Chemie und legte dort im April 1937 meine Diplom-Hauptprüfung ab. In der folgenden Zeit war ich im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig unter Leitung von Herrn Prof. Dr. W. Klemm mit der Ausführung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Meine mündliche Doktorprüfung bestand ich am 30. Mai 1938.





38140

Lebenslauf

Am 5. November 1817 wurde ich als Sohn des Bäckers
meines Vaters Hanschke in Danzig geboren. Von 1819 bis
1828 besuchte ich die Realschule, bis Ostern 1828
die Friedrichs-Philosophie und danach die Oberrealschule
bis zu Ostern und 1831 in Danzig. Im Sommersemester
1831 begann ich an der Technischen Hochschule Danzig das
Studium der Chemie und legte dort im April 1833 meine
Diplom-Hauptprüfung ab. In der folgenden Zeit war ich
an verschiedenen Institutionen thätig der Technischen Hoch-
schule Danzig, wo ich im Jahre 1834 zum Dr. W. Klemm
mit der Ausfertigung vorliegender Arbeit beschäftigt
wurde. Meine hiesige Fortsetzung bestand in demselben
1834.