

8







448

# Magnetochemische Untersuchungen an Chromverbindungen

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. Anna Neuber**  
aus Danzig-Langfuhr

Referent: Prof. Dr. W. Klemm  
Korreferent: Prof. Dr. K. Jellinek

Tag der Promotion: 28. Mai 1936

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 38373

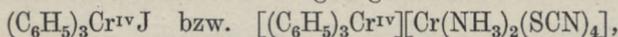


---

Sonderabdruck aus der Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie,  
Band 227 (1936), Heft 3 und Band 234 (1937), Heft 4  
Printed in Germany

B-ka GPG  
D/G-2031/56

Trireihe nicht. Die unbeständigen Verbindungen mit nur drei Phenylgruppen erhält man vielmehr in geringer Ausbeute als Nebenprodukt bei der Aufarbeitung des Rohproduktes der Grignardumsetzung. Zu nennen sind vor allem das Jodid, das Perchlorat und die durch Umsetzung mit Reineckesalz ( $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$ ) ausfallende, in wasserhaltigem Alkohol schwer lösliche Verbindung. HEIN formulierte diese Verbindungen gemäß:



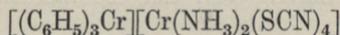
d. h. also mit vierwertigem Chrom<sup>1</sup>).

4. Freie Radikale. Schließlich sei erwähnt, daß F. HEIN bei der Elektrolyse des Tetra- und Triphenylchromjodids in flüssigem Ammoniak Verbindungen von Radikalcharakter erhalten hat, die nur noch Chrom und Phenyl enthalten, z. B.  $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{Cr}$  und  $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cr}$ . Es gelang zwar nicht, diese äußerst zersetzlichen Verbindungen in vollkommen reinem Zustande, insbesondere ganz frei von Ammoniak, zu erhalten. Immerhin konnte festgestellt werden, daß sich diese Radikale wie die Alkalimetalle mit Wasser quantitativ zu den entsprechenden Basen umsetzen<sup>2</sup>).

Nachdem die Verhältnisse soweit geklärt worden sind, wie es auf rein chemischem Wege möglich ist, regte Herr HEIN an, zur weiteren Sicherstellung der Konstitution eine magnetische Untersuchung dieser Verbindungen durchzuführen. Dieser Aufforderung sind wir gern nachgekommen. Wir berichten in B. über die Ergebnisse unserer Messungen und in C. über Versuche zu ihrer theoretischen Auswertung.

### B. Ergebnisse der magnetischen Untersuchungen

Bei der magnetischen Untersuchung der Chromphenylverbindungen haben wir uns auf diejenigen beschränkt, die sich einwandfrei in analysenreinem Zustande herstellen lassen. Infolgedessen schied eine Untersuchung der soeben unter 4. genannten radikalartigen Verbindungen aus. Ferner wurde stets sorgfältig darauf geachtet, daß die Präparate, soweit eine Selbstzersetzung in Frage kam, sofort nach der Darstellung gemessen wurden. Schließlich wurden in der Regel zwei unabhängige Präparate jeder Verbindung untersucht und die Ergebnisse nur dann verwertet, wenn die Messungen innerhalb weniger Prozente übereinstimmten. Beim



<sup>1</sup>) F. HEIN, Ber. 54 (1921), 2727.

<sup>2</sup>) F. HEIN u. W. EISSLER, Ber. 59 (1926), 362; F. HEIN u. E. MARKERT, Ber. 61 (1928), 2255.

fürten wir auch die Messung eines Präparates durch, das unter Leitung von Herrn HEIN im Leipziger Laboratorium dargestellt war. Die Reinheit der Präparate wurde in allen Fällen durch Bestimmung des Chromgehaltes (vorsichtiges Verglühen zum Oxyd) beurteilt. In einigen Fällen führten wir auch Halogenbestimmungen durch.

Bei der Auswertung der magnetischen Messungen mußte besondere Sorgfalt auf die Diamagnetismuskorrektur gelegt werden, da diese zum Teil zahlenmäßig stark ins Gewicht fällt. Wir verwendeten für die Phenylgruppen die PASCAL'schen Inkremente und für die anorganischen Ionen die von ANGUS<sup>1)</sup> berechneten Werte. Nur der Wert für den Diamagnetismus des Chroms mußte geschätzt werden; er fällt jedoch zahlenmäßig gar nicht ins Gewicht.

Besondere Sorgfalt erforderte die Bestimmung der Korrektur für das Triphenylchrom-Reineckesalz, da bei diesem auch im Anion Chrom in paramagnetischer Form vorhanden ist. Wir gingen hier empirisch vor. Zunächst stellten wir mehrere Präparate des Reineckesalzes<sup>2)</sup>  $\text{NH}_4[\text{Cr}(\text{NH}_3)_2(\text{SCN})_4]$  selbst her und bestimmten deren Magnetismus. Die erhaltenen Mittelwerte zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1<sup>3)</sup>

$T^\circ$	Analyse	$\chi_g$	$\chi_{\text{Mol.}}$	$\chi_{\text{Mol. kor.}}$
293	Cr gef. 15,2 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	16,4 ± 0,1	5510	5730
195	bzw. 15,3 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	24,9 ± 0,1	8370	8590
90	ber. 15,47 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	54,0 ± 1	18200	18400

Dann wurde die Triphenylchromverbindung gemessen und von den ebenfalls für den Diamagnetismus korrigierten  $\chi_{\text{Mol.}}$ -Werten dieser Verbindung die Werte der letzten Spalte der Tabelle 1 abgezogen. Da hier die Korrektur sehr groß ist, sind die für das Triphenylchrom-Reineckesalz gefundenen Werte etwas weniger sicher als die für die anderen Verbindungen. Immerhin dürfte auch hier die Unsicherheit in den Magnetonenwerten 5<sup>0</sup>/<sub>0</sub> nicht überschreiten.

Eine Zusammenstellung unserer Meßergebnisse geben die Tabellen 2—4. Wir haben uns dabei auf die Angabe der  $\chi_g$ - und der effektiven Magnetonenwerte  $\mu_{\text{eff.}}$  beschränkt, um die Darstellung nicht zu sehr zu belasten.

Ergebnisse. Die Tabellen 2—4 zeigen einwandfrei, daß in allen Reihen praktisch das gleiche magnetische Moment vorhanden ist, und zwar liegen alle gefundenen Werte sehr nahe bei dem Wert von 1,73 BOHR'schen Magnetonen. Das gefundene Moment ist ferner überall nahezu unabhängig von der Temperatur. Dieses Ergebnis

<sup>1)</sup> W. R. ANGUS, Proc. Roy. Soc. London 136 (1932), 569.

<sup>2)</sup> O. NORDENSKJÖLD, Z. anorg. Chem. 1 (1892), 130.

<sup>3)</sup> Der Faktor  $10^{-6}$  ist hier wie auch in den folgenden Tabellen weggelassen.

Tabelle 2  
Pentareihe

Verbindung	Präparat Nr.	Analyse	$T^{\circ}$	$\chi_g$	$\mu_{\text{eff.}}$
Tetrahydrat $(C_6H_5)_5Cr \cdot OH \cdot 4H_2O$	I	Vgl. beim Dihydrat I	293	1,81	1,74
			195	2,89	1,71
			90	7,16	1,73
	II	Vgl. Anhydro- base II	293	1,84	1,76
			195	3,08	1,75
			90	7,10	1,72
Dihydrat $(C_6H_5)_5Cr \cdot OH \cdot 2H_2O$	Aus Tetrahydrat I Durch Entwässerung über $CaCl_2$	Cr gef. 10,75% Cr ber. 10,61%	293	2,02	1,75
			195	2,82	1,63
			90	7,15	1,66
	Aus Tetrahydrat II	Vgl. Anhydro- base II	293	2,19	1,79
			195	3,36	1,75
			90	7,80	1,73
III	Cr gef. 10,8% Cr ber. 10,61%	293	1,89	1,70	
		195	2,97	1,66	
		90	7,22	1,67	
Anhydrobase $(C_6H_5)_5Cr \cdot OH$	Aus Dihydrat II Durch Entwässerung über $P_2O_5$	Cr gef. 11,65% Cr ber. 11,45%	293	4,2 <sup>1)</sup>	2,2 <sub>5</sub>
			195	6,5 <sup>1)</sup>	2,2 <sub>3</sub>
			90	12,3 <sup>1)</sup>	2,0 <sub>5</sub>
	IV <sup>2)</sup>	Cr gef. 11,8% Cr ber. 11,45%	293	3,58	2,08
			195	4,74	1,94
		90	9,35	1,80	
Anthranilat der Pentabase $(C_6H_5)_5Cr \cdot O_2C \cdot C_6H_4 \cdot NH_2$ $\cdot C_6H_4 \cdot COOH \cdot NH_2$		Cr gef. 7,6% Cr ber. 7,33%	293	1,36	1,80
			195	2,33	1,80
			90	5,33	1,75

Tabelle 3  
Tetrareihe

Verbindung	Präp. Nr.	Analyse	$T^{\circ}$	$\chi_g$	$\mu_{\text{eff.}}$	
Tetraphenylchromjodid $(C_6H_5)_4Cr \cdot J$	I	J gef. 25,8% J ber. 26,04% Cr gef. 10,3% Cr ber. 10,68%	293	1,87	1,68	
			195	3,01	1,66	
			90	7,27	1,66	
	II	J gef. 25,8% J ber. 26,04% Cr gef. 10,4% Cr ber. 10,68%	293	1,90	1,69	
			195	3,18	1,70	
			90	7,62	1,70	
			III vgl. Text	293	2,16	1,77
	$(C_6H_5)_4CrJ \cdot \frac{1}{2}CHCl_3$	III vgl. Text		293	1,52	1,65
				195	2,53	1,64
90				6,01	1,62	

1) Etwas feldstärkenabhängig.

2) Dargestellt durch Entwässerung des Tetrahydrates über  $P_2O_5$  in einer besonderen Apparatur mit angeschmolzenem Meßröhrchen.

Tabelle 4  
Trireihe

Verbindung	Präp. Nr.	Analyse	$T^{\circ}$	$\chi_g$	$\mu_{\text{eff}}$
$(C_6H_5)_3Cr[Cr(\overset{S}{\parallel}NHCN)_4] \cdot 1 H_2O$	I	Cr gef. 16,6 % Cr ber. 16,8 %	293	11,0	1,83
			195	16,5	1,76
			90	35,9	1,71
$(C_6H_5)_3Cr[Cr(\overset{S}{\parallel}NHCN)_4] \cdot 1 H_2O$	II	Cr gef. 16,6 % Cr ber. 16,8 %	293	10,9	1,78
			195	16,0	1,63
			90	34,9	1,62
$(C_6H_5)_3Cr[Cr(\overset{S}{\parallel}NHCN)_4] \cdot 2 H_2O$	III		293	10,6	1,82
			195	16,1	1,79
			90	35,2	1,79
$(C_6H_5)_3CrJ \cdot C_2H_5OC_2H_5$		J gef. 26,5 % J ber. 26,38 % Cr gef. 11,0 % Cr ber. 10,78 %	293	2,23	1,80
			195	3,39	1,75
			90	8,23	1,76

ist nur so zu deuten, daß in allen Fällen eine ungerade Gesamt-  
elektronenzahl vorliegt, höchst wahrscheinlich fünfwer-  
tiges Chrom. Sechs- und vierwertiges Chrom scheiden unter allen  
Umständen aus. Ein Versuch, diesen Befund mit den Ergebnissen  
der chemischen Untersuchungen in Einklang zu bringen, findet sich  
im nächsten Abschnitt.

Zu den Ergebnissen der Tabellen 2—4 sind noch einige Einzelbemerkungen erforderlich.

Zu Tabelle 2. Während die Werte für das Tetrahydrat und der Base untereinander und mit den theoretisch für fünfwertiges Chrom berechneten sehr gut übereinstimmen, zeigen sich beim Dihydrat geringe, bei der Anhydrobase erhebliche Schwankungen von Präparat zu Präparat. Es dürfte dies damit zusammenhängen daß mit der Entwässerung stets eine geringe Zersetzung verbunden ist, die unter Umständen zu ferromagnetischen Verunreinigungen führt. Dies war dann deutlich in einer geringen Feldstärkenabhängigkeit der Suszeptibilitätswerte zu erkennen. Die angegebenen Daten stellen deshalb nur Maximalwerte dar. Eine Annäherung an den theoretischen Wert 1,73 ist jedoch auch hier nicht zu verkennen.

Zu Tabelle 3. Die gefundenen Werte liegen hier durchweg eine Kleinigkeit zu niedrig. Es ist dies offenbar dadurch begründet, daß die Präparate noch etwas Chloroform gebunden enthalten. Dies würde auch die ein wenig zu niedrigen Analysenwerte gut erklären. Bei Präparat III wurde zunächst ein Jodid gemessen, das noch ungefähr  $\frac{1}{2} CHCl_3$  enthielt. Nachdem das Präparat sorgfältig im Tensimeter bei Erwärmung auf etwa  $50^{\circ} C$  im Vakuum von Chloroform befreit war, fand man hierfür 1,77 Magnetonen, d. h. einen gut mit der Theorie übereinstimmenden Wert.

Zu Tabelle 4. Die für  $[(C_6H_5)_3Cr][Cr(NH_3)_2(SCN)_4]$  gefundenen Werte stimmen besser mit der Theorie überein, als man es bei der Größe der Korrektur für das Anion überhaupt erwarten durfte. Das Jodid ist recht zersetzlich; wir

haben uns daher begnügt, hiervon nur ein Präparat, das uns einwandfrei erschien, zu messen. Es gibt ebenfalls einen mit der Theorie recht gut übereinstimmenden Wert.

### C. Zur Frage der Konstitution der Chromphenylverbindungen

Aus den magnetischen Messungen folgt, daß alle bisher untersuchten Chromphenylverbindungen höchstwahrscheinlich fünfwertiges Chrom besitzen. Dieses Ergebnis erscheint chemisch befriedigend; denn alle Chromphenylverbindungen, gleichgültig ob sie 5, 4 oder 3 Phenylgruppen enthalten, sind einander in der Farbe außerordentlich ähnlich. Man wird daher schon durch das Aussehen auf die Vermutung geführt, daß sie auch in ihrem inneren Aufbau starke gemeinsame Züge aufweisen sollten. Freilich könnte es merkwürdig erscheinen, daß hier eine sonst wenig bekannte Wertigkeitsstufe des Chroms vorliegt. Aber einmal stellen die Chromphenylverbindungen eine so neuartige Klasse von Chromverbindungen dar, daß man kaum erwarten kann, die normalen Wertigkeitsverhältnisse der Salzchemie zu finden. Zum anderen ist die Fünfwertigkeit des Chroms auch sonst in einigen Fällen sichergestellt. Genannt seien hier die roten Perchromate<sup>1)</sup> und Verbindungen wie  $\text{CrOCl}_3 \cdot 2\text{KCl}$ <sup>2)</sup>.

Die Frage ist, wie dieser magnetische Befund mit den Ergebnissen der von F. HEIN durchgeführten chemischen Untersuchungen vereinbar ist. Leider stellt sich heraus, daß hier recht große Schwierigkeiten auftreten und daß man ohne weiteres überzeugende Formulierungen zur Zeit noch nicht angeben kann. Als Ergebnis einer eingehenden Erörterung, an der sich auch Herr HEIN in freundlicher Weise beteiligte, geben wir in der nachstehenden Zusammenstellung zwei Formelreihen, die beide mit dem Ergebnis der chemischen und der magnetischen Untersuchung in Einklang erscheinen. Wir haben dabei die Basen als Beispiele gewählt; für die Salze würden sich die Formeln entsprechend ändern:

	Vorschlag I	Vorschlag II
Pentareihe . . .	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 > \text{Cr}^v < \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{C}_6\text{H}_5 > \quad \quad \quad \text{C}_6\text{H}_5 \\   \\ \text{C}_6\text{H}_4\text{—OH} \end{array}$	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4 > \text{Cr}^v < \text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{OH}$
Tetrareihe . . .	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{Cr}^v < \text{C}_6\text{H}_5 \right] \text{OH}$	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4 > \text{Cr}^v < \text{H} \right] \text{OH}$
Trireihe . . .	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5 > \text{Cr}^v < \text{H} \right] \text{OH}$	$\left[ \text{C}_6\text{H}_5\text{—C}_6\text{H}_4 > \text{Cr}^v < \text{H} \right] \text{OH}$

<sup>1)</sup> Vgl. W. KLEMM u. H. WERTH, Z. anorg. u. allg. Chem. 216 (1933), 128 und die dort zitierte Literatur.

<sup>2)</sup> R. F. WEINLAND u. M. FIEDERER, Ber. 39 (1906), 4042; 40 (1907), 2090.

Die Vorschläge I und II unterscheiden sich im wesentlichen dadurch, daß in Vorschlag I, wie bisher stets, nur Phenylgruppen vorhanden sind, während in Vorschlag II auch eine Diphenylgruppe angenommen wird. Zu diesen Vorschlägen ist im einzelnen folgendes zu sagen:

Vorschlag I. Wir beginnen mit der Triphenylreihe. Gegen die Formulierung  $[(C_6H_5)_3Cr \cdot H]OH$  bestehen keine Bedenken. Der Unterschied im Wasserstoffgehalt gegenüber der früher von HEIN angenommenen Formel  $(C_6H_5)_3CrOH$  ist so gering, daß er innerhalb der analytischen Fehlergrenzen liegt. Als Stütze für die neue Formel kann der Umstand betrachtet werden, daß bei der spontan erfolgenden Zersetzung einer dieser recht unbeständigen Verbindungen Geruch nach Benzol<sup>1)</sup> auftrat, das man sich durch gleichzeitige Abspaltung des H-Atoms und einer  $C_6H_5$ -Gruppe entstanden denken kann.

Schwieriger liegen die Verhältnisse in der Tetraphenylreihe. Um hier zu fünfwertigem Chrom zu kommen, muß man auf die Annahme des in der HEIN'schen Formulierung  $[C_6H_5)_4CrH]OH$  direkt an Metall gebundenen Wasserstoffatoms verzichten. Dann muß man aber die reduzierende Wirkung dieser Verbindungen auf Methylenblau<sup>2)</sup>, die man bisher als eine Wirkung des direkt an Metall gebundenen Wasserstoffs ansah, als sekundäre Zersetzungsreaktion ansehen. Nun ist bei derartigen zersetzlichen Stoffen gewiß immer mit Sekundärreaktionen zu rechnen; sie sind es ja gerade, die das Studium dieser Verbindungen so außerordentlich erschweren. Recht merkwürdig erscheint es aber nach dieser Annahme, daß man mit Hilfe von Palladium genau die der Methylenblau-reduktion entsprechende Menge Wasserstoff wieder anlagern kann. Handelte es sich um irgendeine sekundäre Zersetzungsreaktion, so wäre diese quantitative Übereinstimmung kaum verständlich. Sicher ist, daß die Annahme von HEIN, daß hier an Metall direkt gebundener Wasserstoff vorhanden ist, diese Beobachtung besser erklärt, wenn sie auch wegen der Unvollständigkeit der Umsetzungen noch nicht als unbedingt sicher bewiesen anzusehen ist.

Noch größer werden die Schwierigkeiten, wenn man zur Pentaphenylreihe übergeht.

<sup>1)</sup> Es handelt sich um das Reineckesalz der Triphenylreihe, das nach völliger Entwässerung der Luft ausgesetzt wurde; vgl. F. HEIN, Ber. 54 (1921), 2734.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu S. 262.

## I. Teil

### Das magnetische Verhalten der Chromphenylverbindungen

F. HEIN<sup>1)</sup> hat gefunden, daß man durch Einwirkung von Grignardverbindungen auf geeignete Chromsalze und Komplexe sowie Chromylchlorid Organochromverbindungen darstellen kann. Diese Verbindungen stellen eine neue Stoffklasse dar, deren Untersuchung aus verschiedenen Gründen besonderes Interesse beansprucht.

#### A. Die bisherigen Ergebnisse über Chromphenylverbindungen

Durch eine Reihe sehr mühsamer Untersuchungen gelang es F. HEIN zu zeigen, daß man aus den Rohprodukten der Reaktionen eine Reihe von Verbindungen isolieren kann, die 5—1 Phenylgruppen auf ein Chrom enthalten. Die Konstitutionsaufklärung dieser Verbindungen erwies sich als außerordentlich schwierig, insbesondere deshalb, weil diese Stoffe zum Teil sehr zersetzlich sind. HEIN kam auf Grund chemischer Versuche zu dem Ergebnis, daß die bisher am besten untersuchten Verbindungen mit 5—3 Phenylgruppen folgendermaßen zu formulieren sind:

1. Pentareihe. Die wichtigste Verbindung ist hier eine Base, das Pentaphenylchromhydroxyd, die HEIN gemäß der Formel  $(C_6H_5)_5Cr^{VI} \cdot OH$  mit sechswertigem Chrom formuliert<sup>2)</sup>. Von dieser Base ist auch ein Di- und Tetrahydrat bekannt.

Diese Hydrate unterscheiden sich von der wasserfreien Verbindung einmal durch die Löslichkeitsverhältnisse; während die wasserfreie Base spielend leicht in Chloroform löslich ist, sind die Hydrate hierin schwer löslich. Die Hydrate besitzen die typische orange Farbe nahezu aller Chromphenylverbindungen. Die wasserfreie Base dagegen ist von olivgrüner Farbe.

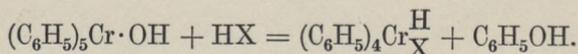
2. Tetrareihe<sup>3)</sup>. Aus der Pentabase sind durch Umsetzungen mit Säuren nur in wenigen Fällen Salze der Pentareihe zu erhalten.

<sup>1)</sup> F. HEIN, Ber. 52 (1919), 195 und Journ. prakt. Chem. 132 (1931), 69.

<sup>2)</sup> F. HEIN, Ber. 54 (1921), 1905.

<sup>3)</sup> F. HEIN, Ber. 54 (1921), 2708; 61 (1928), 730.

Meist entstehen Salze der Tetrareihe. Da sich in diesem Falle stets die äquivalente Menge Phenol bildet, formuliert HEIN<sup>1)</sup> diese anormale Salzbildung gemäß der Gleichung:



HEIN nimmt also an, daß die Verbindungen der Tetrareihe — ähnlich wie der HIEBER'sche Eisencarbonylwasserstoff<sup>2)</sup>  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$  — an Metall gebundenen Wasserstoff enthalten. Auf den Nachweis dieses Wassertoffs, der durch Elementaranalyse natürlich nicht möglich ist, hat HEIN sehr viel Mühe verwandt. Es gelang ihm zu zeigen, daß Methylenblau reduziert wird und daß man nachher mit Palladium wieder die entsprechende Menge Wasserstoff anlagern kann. Auch glückte es, bei einer thermischen Zersetzung in sehr geringer Menge ein Gas zu erhalten, das sich bei der spektroskopischen Prüfung als Wasserstoff erwies. Jedoch ist hervorzuheben, daß bei allen diesen Versuchen die reduzierte Menge Methylenblau bzw. die aufgenommene Menge Wasserstoff höchstens  $\frac{1}{5}$  der berechneten Menge betrug. Dadurch wird natürlich die Beweiskraft dieser Versuche geschwächt. Erwähnt sei noch, daß man unter gewissen Bedingungen an die freie Tetrabase Phenol anlagern und so wieder zur Pentabase kommen kann<sup>3)</sup>.

HEIN hat dem Chrom im  $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{CrH}]\text{X}$  die Wertigkeit fünf zugeschrieben; denn er wollte bezüglich der Art der Bindung des Wasserstoffes bestimmte Annahmen nicht machen und berücksichtigte ihn daher für die Wertigkeit gar nicht. Bei der Beurteilung des magnetischen Verhaltens darf man in einer Verbindung wie der ebengenannten das Chrom aber nicht ohne weiteres als fünfwertig ansehen. Denn durch das Wasserstoffatom kommt ein neues Elektron hinzu, das sich magnetisch nur unter zwei Bedingungen nicht bemerkbar machen würde:

- a) wenn  $\text{H}_2$ -Moleküle vorlägen;
- b) wenn nicht Ionen- oder Atombindungen, sondern ein metallisches System mit einem sich über den ganzen Kristall erstreckenden Elektronengas vorhanden wäre.

Diese beiden Möglichkeiten erscheinen ausgeschlossen. Nimmt man an, daß der Wasserstoff, so wie im  $\text{Fe}(\text{CO})_4\text{H}_2$ , mit einer Atombindung an das Metallatom gebunden ist, so müßte man das Chrom als sechswertig bezeichnen.

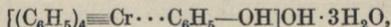
3. Trireihe. Während man von der Penta- in die Tetrareihe experimentelle Übergänge gefunden hat, bestehen solche — bis auf einen noch nicht völlig sichergestellten Fall — von der Tetra- zur

<sup>1)</sup> F. HEIN, Ber. 62 (1929), 1151.

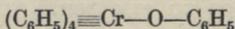
<sup>2)</sup> W. HIEBER u. F. LEUTERT, Z. anorg. u. allg. Chem. 204 (1932), 146, 165.

<sup>3)</sup> Vgl. Dissertation W. JUST, Leipzig 1929, S. 19.

Wir haben zunächst geglaubt, daß bei dieser Base nur vier Phenylgruppen durch echte Atombindungen mit dem Chrom verbunden sind, während die fünfte als Phenol vorliegt, das nur durch Dipolbindung — ähnlich wie Hydratwasser — gebunden ist. Damit würde man für das Tetrahydrat die Formel

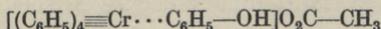


für die Anhydrobase die Formel



erhalten. Diese Formeln würden den Versuchsergebnissen insofern gerecht werden, als sie verständlich machen, daß die Anhydrobase (als Phenolat der Tetrareihe) in ihren Eigenschaften von den Hydraten, die echte Basen darstellen, bezüglich der Löslichkeit in Chloroform und in der Farbe wesentlich verschieden ist. Sie würde es ferner verstehen lassen, daß bei der Umsetzung mit Säuren die fünfte Phenylgruppe (d. h. eben das Phenol) in manchen Fällen im Molekül verbleibt, in anderen dagegen nicht; es würde dies im wesentlichen eine Frage der Löslichkeitsverhältnisse sein. Ebenso wäre verständlich, daß beim Behandeln der wasserlöslichen Tetrabase  $(C_6H_5)_4CrOH$  mit Natriumphenolat und Alkali<sup>1)</sup> die Pentabase ausfällt, weil diese unter jenen Bedingungen schwer löslich ist.

Entscheidende Widersprüche gegen diese Auffassung ergeben sich jedoch bei den wasserfreien Salzen, z. B. dem Acetat. Hier würde die Formel



einen Kohlenstoffgehalt von 74,8% verlangen, während von HEIN 77,3% gefunden wurden. Entsprechend ist es bei anderen wasserfreien Salzen. Damit scheidet diese Annahme aus.

Es bleibt somit nur die in der Zusammenstellung angegebene Formulierung  $(C_6H_5)_4 \equiv Cr - C_6H_4 - OH$  für die Anhydrobase und entsprechend  $(C_6H_5)_4 \equiv Cr - C_6H_4 - O_2C - CH_3$  für das wasserfreie Acetat. Diese Formel ist mit dem analytischen Befund im Einklang: ber. 77,5% C, gef. 77,3%. Dagegen spricht gegen diese Formulierung die Tatsache, daß die OH-Gruppe nicht sauren, sondern ausgesprochen basischen Charakter besitzt. Nun ist gewiß nicht vorauszusagen, wie weit der Charakter einer phenolischen OH-Gruppe durch die Bindung des Phenolrestes an ein Chromatom verändert wird; denn über den Einfluß einer solchen Bindung fehlen Erfahrungen. Immerhin wird man sich gefühlsmäßig gegen eine solche Annahme sträuben.

Zusammenfassend ist über den Vorschlag I folgendes zu sagen: Es gibt zwar keinen experimentellen Befund, der diese Formulierungen mit Sicherheit widerlegt; es ergeben sich jedoch in der Tetra- und in der Pentareihe Schwierigkeiten.

Vorschlag II. Entschließt man sich dazu, in den chromorganischen Verbindungen neben Phenylgruppen auch eine Diphenyl-

<sup>1)</sup> W. JUST, Dissertation, Leipzig 1929, S. 14.

gruppe anzunehmen, so wird die Formulierung sehr leicht; denn dann kann man die von HEIN entwickelten Anschauungen über den Aufbau der Verbindungen der Penta- und Tetrareihe, die ja genetisch miteinander verknüpft sind, ohne weiteres übernehmen; man braucht in den HEIN'schen Formeln nur jeweils 2 Phenylgruppen durch eine Diphenylgruppe zu ersetzen. Auch für die Triphenylreihe wäre dieses Bauprinzip durchführbar<sup>1)</sup>. Als besonderen Vorteil des Vorschlages II hätte man den Umstand zu buchen, daß die Koordinationszahl einen konstanten und noch dazu recht wahrscheinlichen Wert besitzen würde, nämlich vier.

Die Schwierigkeit liegt bei Vorschlag II in der Annahme der Diphenylgruppe. Man hat zu fragen, ob nach der Art der Darstellung die Anwesenheit einer Diphenylgruppe überhaupt möglich ist und ob diese Annahme experimentell irgendwie gestützt werden kann. Dazu ist zunächst zu sagen, daß die Bildung dieser Verbindungen aus Chromverbindungen und Phenylmagnesiumbromid sehr unübersichtlich verläuft und schlechte Ausbeuten liefert, so daß man über den Reaktionsmechanismus im einzelnen nicht sehr viel aussagen kann. Wollte man ein genaueres Bild haben, so müßte man wohl systematische Untersuchungen mit in geeigneter Weise substituiertem Phenylbromid durchführen<sup>2)</sup>. Diphenyl tritt bei der Umsetzung, wie meist bei Grignardreaktionen, in großen Mengen als Nebenprodukt auf; es scheint daher immerhin möglich, daß es auch einen Bestandteil der Chromverbindung bilden könnte.

Einen Hinweis für die Existenz einer Diphenylgruppe in chromorganischen Verbindungen könnte man vielleicht darin sehen, daß bei der thermischen Zersetzung der Salze der Tetrareihe große Mengen Diphenyl auftreten. Dies läßt sich natürlich an sich durch den Zusammentritt zweier Phenylgruppen verstehen. Wahrscheinlicher scheint aber, daß die Abspaltung so vor sich geht, daß das H-Atom als besonders beweglich die Zersetzung einleitet und daß dieses nun entweder mit einer Phenylgruppe Benzol<sup>3)</sup> oder mit einer Diphenylgruppe Diphenyl bildet.

<sup>1)</sup> Hier wäre allerdings, auch wenn man sonst den Vorschlag II vorzieht, der Vorschlag I in Betracht zu ziehen, da experimentelle Übergänge aus der Tetrareihe nicht mit Sicherheit bekannt sind.

<sup>2)</sup> Leicht dürfte dies allerdings nicht sein, wie die Versuche zur Darstellung von Brom-phenyl-, Toly- und Xylyl-Chromverbindungen zeigen. Vgl. Ber. 57 (1924), 899 und 59 (1926), 751.

<sup>3)</sup> Die Abspaltung einer Phenylgruppe als Benzol scheint nach in Leipzig durchgeführten, unveröffentlichten Versuchen realisierbar zu sein.

Als Ergebnis haben wir somit folgendes festzustellen. Gegen den Vorschlag II sind an sich geringere Einwände zu erheben als gegen Vorschlag I. Als bewiesen ist jedoch auch Vorschlag II solange nicht anzusehen, als nicht der sichere Nachweis der Diphenylgruppe erbracht ist. Zur endgültigen Klärung sind weitere chemische Untersuchungen erforderlich. Immerhin scheint durch die magnetische Untersuchung insofern ein Fortschritt erreicht, als die Zahl der Möglichkeiten wesentlich eingeschränkt ist.

Es ist uns ein Bedürfnis, Herrn Professor HEIN für zahlreiche Anregungen und Diskussionen und für die Unterstützung durch die Übersendung von Präparaten zu danken. Auch der Gesellschaft der Freunde der Technischen Hochschule Danzig und der Deutschen Forschungsgemeinschaft sind wir für materielle Unterstützung zu Dank verpflichtet.

#### Zusammenfassung

1. Aus magnetischen Messungen an den von F. HEIN entdeckten Chromphenylverbindungen mit fünf, vier und drei Phenylgruppen auf ein Chromatom ergibt sich, daß in allen Fällen — soweit nicht freie Radikale vorliegen — fünfwertiges Chrom vorhanden ist.

2. Es werden die Möglichkeiten für Formulierungen der Chromphenylverbindungen besprochen, die sowohl mit den magnetischen wie mit den chemischen Ergebnissen verträglich sind.



## II. Teil

### Eine magnetische Untersuchung des Systems Chrom-Schwefel

Mit 8 Abbildungen im Text

Magnetische Messungen an Chrom-Schwefelpräparaten sind schon von E. WEDEKIND und C. HORST<sup>1)</sup> ausgeführt worden. Diese Autoren untersuchten die drei Präparate der Zusammensetzung CrS, Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> und Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> und fanden, wie es in Abb. 1 wiedergegeben ist, daß die Suszeptibilität von CrS bis Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> ansteigt, während sie von Cr<sub>3</sub>S<sub>4</sub> bis Cr<sub>2</sub>S<sub>3</sub> wieder abfällt. In einer vorläufigen Notiz<sup>2)</sup> haben die Verfasser der vorliegenden Abhandlung bereits mitgeteilt, daß dieser Verlauf der Suszeptibilitätskurve darauf zurückzuführen ist, daß Chrom-Schwefelpräparate mit etwa 54 Atom-% Schwefel schwach ferromagnetische Eigenschaften besitzen, und daß die Magnetismuswerte sowohl mit zunehmender wie mit abnehmender Schwefelkonzentration stark abfallen.

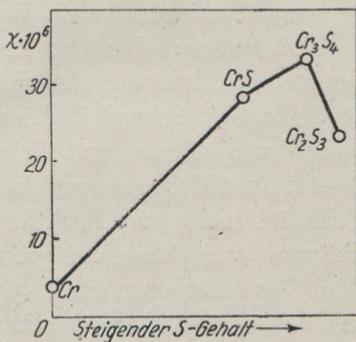


Abb. 1. Suszeptibilitätsverlauf  
im System Cr-S  
nach E. WEDEKIND u. C. HORST

Über die magnetischen Messungen, die zu diesem Ergebnis führten, wird in dieser ersten Abhandlung berichtet. Außerdem finden sich hier nähere Angaben über das magnetische Verhalten sowohl der ferromagnetischen wie der paramagnetischen Chrom-Schwefelpräparate, vor allem bei zahlreichen verschiedenen Tempe-

<sup>1)</sup> E. WEDEKIND u. C. HORST, Ber. 48 (1915), 106.

<sup>2)</sup> H. HARALDSEN u. A. NEUBER, Naturwiss. 24 (1936), 280.

raturen. In der folgenden Abhandlung werden dann die Ergebnisse röntgenographischer Untersuchungen mitgeteilt, die ausgeführt wurden, um die gefundenen magnetischen Erscheinungen mit den im System Chrom-Schwefel auftretenden Phasen und Phasenänderungen vergleichen zu können. Da das System Chrom-Schwefel im magnetischen Verhalten eine gewisse Analogie zu dem System Eisen-Schwefel<sup>1)</sup> zeigt, war es ferner von Interesse, die Beziehungen zwischen den magnetischen Eigenschaften und den Phasenverhältnissen bei den beiden Systemen zu vergleichen.

### I. Präparatives

Die Zusammensetzung der untersuchten Präparate variierte von 33,3 bis 59,7 Atom-% Schwefel. Ihre Darstellung erfolgte in derselben Weise, wie es früher beschrieben wurde<sup>2)</sup>, durch Erhitzen genau berechneter Mengen elektrolytisch gewonnenen Chroms und gereinigten Schwefels in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzröhrchen im elektrischen Ofen. Meistens gelang die Synthese ohne Schwierigkeiten. Bei den stark magnetischen Präparaten mit von 53—55,5 Atom-% Schwefel war es notwendig, die Proben mehrere Male bei 1000° zu tempern, um bei verschiedenen Präparaten derselben Zusammensetzung übereinstimmende Werte für die Suszeptibilität zu erhalten.

Die schwefelreichsten Präparate, die man durch eine solche direkte Synthese aus den Elementen darstellen konnte, enthielten 59,7 Atom-% Schwefel. Diese Präparate gewann man durch Einwägen von Chrom und Schwefel im Atomverhältnis 2:3. Trotz 3—4tägigen Erhitzens und langsamer Abkühlung konnte der gesamte Schwefel nicht zur Reaktion gebracht werden. Man befreite das Präparat von dem nicht gebundenen Schwefel durch Abfächeln mit dem Bunsenbrenner unter gleichzeitiger Kühlung der leeren Spitze des Einschmelzrohres, bestimmte die Menge des hier kondensierten Schwefels durch Zurückwägen und berechnete daraus die Zusammensetzung der schwefelreichsten Präparate.

Beim Abkühlen dieser schwefelreichsten Präparate im elektrischen Ofen zersprang stets das als Reaktionsgefäß benutzte Quarzglasrohr. Diese Schwierigkeit, die wahrscheinlich durch eine große Volumenänderung des Präparates beim Abkühlen verursacht wurde, ließ sich durch Einschmelzen des eigentlichen Reaktionsgefäßes in ein weiteres, ebenfalls evakuiertes Quarzglasrohr beseitigen.

Die erhaltenen Chrom-Schwefelpräparate waren sämtlich bei der Darstellungstemperatur geschmolzen. Sie besaßen ein völlig metallisches Aussehen und waren recht schwer pulverisierbar.

<sup>1)</sup> Vgl. dazu R. JUZA u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 273.

<sup>2)</sup> H. HARALDSEN u. E. KOWALSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 330.

## II. Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen führte man nach der Zylinder-  
methode bei verschiedenen Feldstärken und verschiedenen Tempe-  
raturen aus.

Um bei Temperaturen oberhalb Zimmertemperatur zu messen, erhitze  
man das Meßröhrchen aus Quarzglas in einem mit Platindraht bifilar gewickelten  
Öfchen, das ebenfalls aus Quarzglas angefertigt war. — Die Temperaturen  $-183^{\circ}\text{C}$   
und  $-78^{\circ}\text{C}$  erreichte man durch Kühlung mit flüssigem Sauerstoff bzw. einem  
Kohlensäureschnee-Spiritusgemisch. Bei den dazwischen liegenden Temperaturen  
verwendete man einen Aluminiumblock, der eine Bohrung zur Aufnahme des

Tabelle 1  
Gramm-Suszeptibilitäten

Atom-% Schwefel	$t^{\circ}\text{C}$	-183	-78	20	150	155	198	200	328	337				
33,33	$\chi \cdot 10^6$	15,1	13,3	12,1 12,5	—	—	12,2	—	—	—				
47,4	$\chi \cdot 10^6$	17,7	17,0	16,9	—	—	—	—	—	—				
48,7	$\chi \cdot 10^6$	—	19,0	18,4	—	18,5	—	—	—	—				
50,0 <sup>1)</sup>	$\chi \cdot 10^6$	20	20,0	19,5	20,6	—	—	—	19,3	18,5				
52,4	$\chi \cdot 10^6$	26,5	24,7	21,0	—	—	—	19,6	—	—				
53,5	$t^{\circ}\text{C}$	Feldstärkenabhängige Suszeptibilitätswerte (Vgl. Tabelle 2)			127	185								
	$\chi \cdot 10^6$				21,8	20,3								
53,9	$t^{\circ}\text{C}$				a) <sup>1)</sup> 45 <sup>2)</sup>	b) <sup>1)</sup> 56	a) <sup>1)</sup> 90	b) <sup>1)</sup> 112	b) <sup>1)</sup> 163	b) <sup>1)</sup> 198	b) <sup>1)</sup> 223			
	$\chi \cdot 10^6$				55,5	30,7	24,9	23,5	22,4	21,4	21,1			
54,2	$t^{\circ}\text{C}$				a) <sup>1)</sup> 45	a) <sup>1)</sup> 92	a) <sup>1)</sup> 186							
	$\chi \cdot 10^6$				44,5	24,3	21,6							
54,55	$t^{\circ}\text{C}$				b) <sup>1)</sup> 50	a) <sup>1)</sup> 53	b) <sup>1)</sup> 80	b) <sup>1)</sup> 185	b) <sup>1)</sup> 250	b) <sup>1)</sup> 318				
	$\chi \cdot 10^6$				35,2	33,6	26,0	22,7	21,3	20,2				
55,55	$t^{\circ}\text{C}$				b) <sup>1)</sup> 40	b) <sup>1)</sup> 53	b) <sup>1)</sup> 102	a) <sup>1)</sup> 190						
	$\chi \cdot 10^6$				26,0	25,2	23,5	21,3						
57,1	$t^{\circ}\text{C}$	b) <sup>1)</sup> 20	b) <sup>1)</sup> 150	a) <sup>1)</sup> 203	b) <sup>1)</sup> 350									
	$\chi \cdot 10^6$	26,1	22,2	20,4	18,6									
58,33	$t^{\circ}\text{C}$	20	195											
	$\chi \cdot 10^6$	24,4	20,5											
59,7	$t^{\circ}\text{C}$	-92	-78	20	a) <sup>1)</sup> 198	b) <sup>1)</sup> 200								
	$\chi \cdot 10^6$	27,5	a) <sup>1)</sup> 26,7 b) <sup>1)</sup> 27,0	a) <sup>1)</sup> 23,2 b) <sup>1)</sup> 23,7	19,1	19,4								

<sup>1)</sup> Nach H. HARALDSEN u. E. KOWALSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. 224 (1935), 332.

<sup>2)</sup> Die Buchstaben a) und b) bezeichnen das Meßergebnis an zwei verschiedenen Präparaten.

Meßröhrchens besaß. Den Block stellte man in einen Weinholdbecher mit flüssigem Sauerstoff, wodurch er sich wegen der guten Wärmeleitfähigkeit des Aluminiums ziemlich rasch auf  $-183^{\circ}\text{C}$  abkühlte. Wenn der gesamte Sauerstoff verdampft war, erwärmte sich der Block langsam wieder. Um einen zu raschen Temperaturanstieg zu verhindern, war es notwendig, in passenden Zeitabständen etwas flüssigen Sauerstoff nachzupumpen. Es gelang so leicht, die Temperatur des Aluminiumblocks 20 Minuten und länger auf  $\pm 1^{\circ}$  konstant zu halten und die magnetische Messung auszuführen. — Die Temperatur wurde mit einem Kupfer-Konstantan-Thermoelement gemessen, das mit flüssigem Sauerstoff und einem Kohlensäureschnee-Spiritusgemisch geeicht war, wobei man im zweiten Falle die Temperatur mit Hilfe eines Stock'schen Dampfdruckthermometers mit Chlorwasserstofffüllung kontrollierte.

Eine Übersicht über das gesamte experimentelle Material geben die Tabellen 1 und 2. Das magnetische Verhalten der untersuchten Präparate war je nach ihrer Zusammensetzung sehr verschieden; man kann deutlich drei Gebiete unterscheiden.

1. Bei weniger als 52,4 Atom-% Schwefel waren die Suszeptibilitätswerte bei allen Untersuchungstemperaturen völlig feldstärken-

Tabelle 2  
Gramm-Suszeptibilitäten

Atom-% Schwefel	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$ bei $H_{\text{max}}$ (OERSTED)		
		1060	2050	3640
53,1	— 78	188	130	96
	20	89	65	50
53,5	— 183	—	<sup>a)</sup> 31,3 <sup>1)</sup>	30,8
	20	$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } 225 \\ \text{b) } 179 \\ \text{c) } 206 \end{array} \right.$	165	121
			121	85
			136	98
53,9	— 183	—	44,0	41,0
	— 136	—	56,6	54,5
	— 122	—	118	116
	— 116	2360	1440	1360
	— 106	5950	3620	2250
	— 96	5650	3440	2150
	— 78	$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } 5120 \\ \text{b) } 4620 \end{array} \right.$	3140	1960
			3180	2100
	0	$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } 3060 \\ \text{b) } 2510 \end{array} \right.$	1870	1150
			1720	1110
	20	$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } 2200 \\ \text{b) } 2000 \end{array} \right.$	1340	805
			1260	795
54,2	— 183	—	<sup>b)</sup> 36,6	36,1
	— 78	<sup>a)</sup> 5060	2920	1880
	20	$\left\{ \begin{array}{l} \text{a) } 2200 \\ \text{b) } 1800 \end{array} \right.$	1280	790
—			—	

<sup>1)</sup> Die Buchstaben a), b) und c) bezeichnen das Meßergebnis an drei verschiedenen Präparaten.

Tabelle 2 (Fortsetzung)

Atom-% Schwefel	$t^{\circ} \text{C}$	$\chi \cdot 10^6$ bei $H_{\text{max}}$ (OERSTED)		
		1060	2050	3640
54,55	-183	—	$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 44,9 \\ \text{b) } 36,6 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 41,3 \\ 36,0 \end{array} \right\}$
	-122	—	71,0	68,0
	-116	2400	1500	1080
	-106	3000	2000	1360
	-97	2900	1900	1300
	-78	2630	1800	1200
	20	$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 1320 \\ \text{b) } 1260 \end{array} \right\}$	840	530
55,55	-183	—	$\text{a) } 35,3$	33,8
	-78	$\text{b) } 130$	126	—
	20	$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 183 \\ \text{b) } 105 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 125 \\ 94 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 86 \\ 79 \end{array} \right\}$
57,1	-183	$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 37,6 \\ \text{b) } 40,2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 34,2 \\ 36,0 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 33,3 \\ 34,8 \end{array} \right\}$
	-78	$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 53,5 \\ \text{—} \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 45,2 \\ \text{b) } 29,2 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 39,1 \\ 28,7 \end{array} \right\}$
	20	$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 36,9 \\ \text{b) } 26,0 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 32,0 \\ 26,1 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 29,3 \\ 26,1 \end{array} \right\}$
	-183	40,1	38,1	36,4
	20	—	24,2	24,6
59,7	-183	$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 1700 \\ \text{b) } 1650 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 960 \\ 930 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} \text{—} \\ 580 \end{array} \right\}$
	-178	$\text{a) } 1180$	675	425
	-165	—	360	210
	-160	—	54,8	46,0
	-126	32,1	31,0	29,7
	-92	—	27,6	27,5
	-78	—	$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 26,5 \\ \text{b) } 26,9 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 26,9 \\ 27,2 \end{array} \right\}$
	20	—	$\left. \begin{array}{l} \text{a) } 23,2 \\ \text{b) } 23,8 \end{array} \right\}$	$\left. \begin{array}{l} 23,2 \\ 23,7 \end{array} \right\}$

unabhängig und von der Größe verhältnismäßig schwach paramagnetischer Substanzen. Das Mittel der bei verschiedenen Feldstärken gefundenen Werte ist in Tabelle 1 zusammengestellt.

2. Zwischen 53,5 und 57,1 Atom-% Schwefel fand man nur bei höheren Temperaturen feldstärkenunabhängige Werte. Bei Zimmertemperatur und tieferen Temperaturen ergaben sich feldstärkenabhängige und zum Teil ziemlich hohe Suszeptibilitätswerte (vgl. Tabelle. 2).

Bei diesen verhältnismäßig stark magnetischen Stoffen ließen sich direkte Messungen der Suszeptibilität mit Hilfe der angewandten Meßmethode nicht ausführen, da die Proben allzu stark vom Magneten angezogen wurden. Die in Tabelle 2 angegebenen Werte sind zum größten Teil durch Messungen an Substanzproben erhalten, denen 75–95% eines unmagnetischen Quarzsandes zugemischt waren. Sie besitzen deshalb nur einen orientierenden Charakter.

3. Zwischen 57,1 und 59,7 Atom-% Schwefel war dies nur ganz abgeschwächt der Fall, und zwar nur bei Temperaturen, die wesentlich tiefer lagen als Zimmertemperatur.

Im folgenden wird zunächst in III. für diese drei Gruppen die Temperaturabhängigkeit besprochen; in IV. werden dann die Isothermen behandelt.

### III. Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitätswerte

1. Die Chrom-Schwefelpräparate im Gebiet von 33,3 bis 52,4 Atom-% Schwefel besitzen nur ganz schwach temperaturabhängige Suszeptibilitätswerte. Eine Feldstärkenabhängigkeit liegt, wie schon erwähnt, überhaupt nicht vor. Als kennzeichnend für dieses

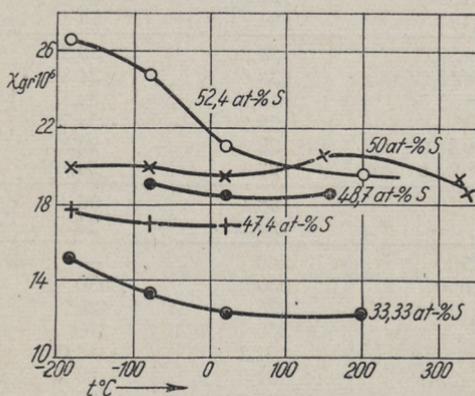


Abb. 2. Temperatur-Suszeptibilitätskurven

Gebiet sind in Abb. 2 die

Temperatur-Suszeptibilitätskurven der Präparate mit 33,3; 47,4; 48,7; 50,0 und 52,4 Atom-% Schwefel eingezeichnet. Erst bei tiefen Temperaturen tritt, besonders bei 52,4 und 33,3 Atom-% Schwefel, eine merkliche Zunahme der Suszeptibilität auf. Sonst verlaufen die Kurven fast horizontal.

2. Viel interessanter und zum Teil von ganz neuartigem Charakter ist die Temperaturabhängigkeit der  $\chi$ -Werte im Gebiet von 53,5—57,1 Atom-% Schwefel, wo sich die S. 337 erwähnten ferromagnetischen Eigenschaften und ausgesprochen feldstärkenabhängige Suszeptibilitätswerte zeigen. Als Beispiel sind in Abb. 3 zunächst für die Präparate mit 53,9 bzw. 54,55 Atom-% Schwefel sowohl die  $\chi$ -Werte selbst als auch die  $1/\chi$ -Werte gegen die Temperatur aufgetragen. Die  $t - 1/\chi$ -Kurven sind gestrichelt gezeichnet und umfassen nur das Temperaturgebiet oberhalb Zimmertemperatur.

Aus der Abb. 3 ist das eigentümliche magnetische Verhalten in diesem Konzentrationsgebiet deutlich zu ersehen. Die ferromagnetischen Eigenschaften kommen durch die hohen Suszeptibilitätswerte und ihre Feldstärkenabhängigkeit zum Ausdruck. Wie die Abbildung ferner zeigt, sind diese charakteristischen Merkmale des Ferromagnetismus nur in einem verhältnismäßig eng begrenzten Tempe-

raturgebiet vorhanden. Sie verschwinden sowohl bei einer bestimmten oberen Temperatur als auch, und das ist das Eigenartige, bei einer bestimmten unteren Temperatur.

a) Wenden wir uns zunächst dem durchaus normalen Verschwinden des Ferromagnetismus bei der höheren Temperatur zu, so sollte man erwarten, daß das CURIE-WEISS'sche Gesetz  $\chi(T - \Theta) = C$  in dem paramagnetischen Gebiet oberhalb der CURIE-Temperatur  $\Theta$  gilt.

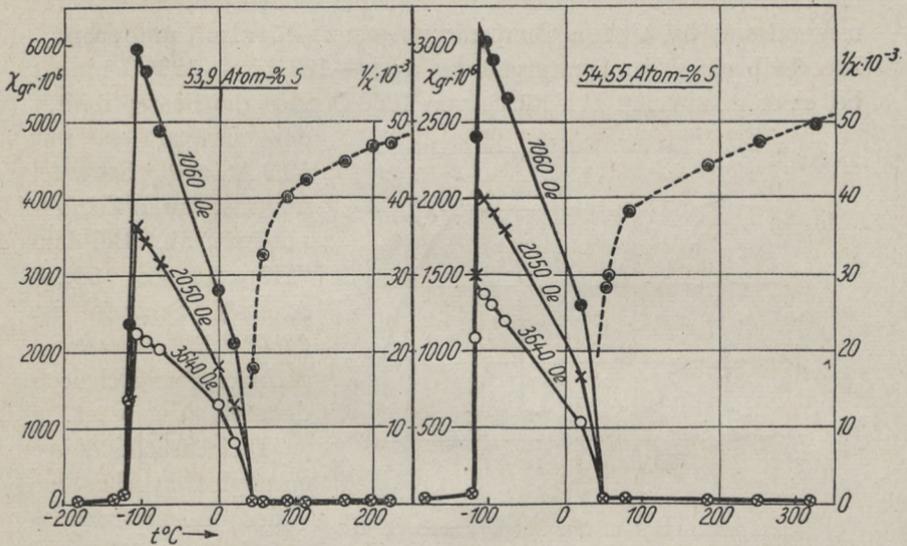


Abb. 3. Temperatur-Suszeptibilitätskurven

Dies ist jedoch nicht der Fall. Abb. 3 zeigt vielmehr, daß die  $t-1/\chi$ -Kurven oberhalb der CURIE-Temperatur, die etwa 30°C beträgt, nicht geradlinig verlaufen, wie es das CURIE-WEISS'sche Gesetz verlangt, sondern daß sie mit steigender Temperatur von einem anfänglichen steilen Anstieg allmählich in einen flachen, nahezu geradlinigen Verlauf übergehen. Eine Extrapolation der  $t-1/\chi$ -Kurven zur genaueren Festlegung der „paramagnetischen“ CURIE-Temperatur läßt sich deshalb nicht ausführen.

Eine Deutung dieser Anomalie ist noch nicht möglich. Wir müssen uns hier vielmehr mit der Feststellung der Tatsache selbst begnügen. Doch sei bemerkt, daß natürliche<sup>1)</sup> und synthetische<sup>2)</sup> Pyrrhotinpräparate von ungefähr derselben Zusammensetzung wie

<sup>1)</sup> P. WEISS u. G. FOEX, Arch. phys. nat. (4) 31 (1911), 101.

<sup>2)</sup> H. HARALDSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 231 (1937), 90.

die hier untersuchten Chrom-Schwefelpräparate das CURIE-WEISSsche Gesetz ebenfalls nicht befolgen. Ob die Anomalie einer allotropen Umwandlung, wie es für Pyrrhotin verschiedentlich vermutet worden ist, zuzuschreiben ist, muß noch untersucht werden.

b) Während die Suszeptibilitätswerte im ferromagnetischen Gebiet mit steigender Temperatur allmählich abnehmen, bis sie schließlich verhältnismäßig plötzlich paramagnetische Werte annehmen, geschieht der Übergang von Ferromagnetismus in Paramagnetismus bei tiefen Temperaturen ganz plötzlich und schroff. Innerhalb eines Temperaturgebietes von  $-106$  bis  $-122^{\circ}\text{C}$  nimmt bei einer maximalen Feldstärke von 1060 Oersted die Suszeptibilität

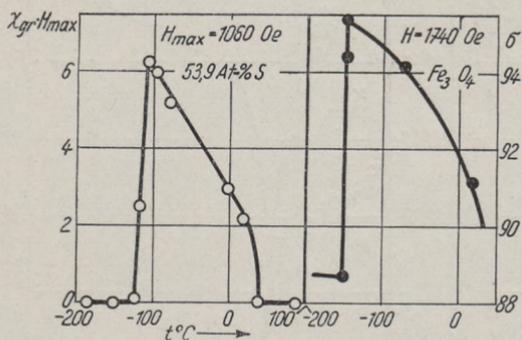


Abb. 4a

Abb. 4b

Temperaturverlauf der Magnetisierbarkeit  
bei 53,9 Atom-% S im System Cr-S  
und vom Magnetit

des Präparates mit 53,9 Atom-% Schwefel um fast zwei Zehnerpotenzen ab. Bei dem Präparat mit 54,55 Atom-% Schwefel ist der Effekt zwar etwas geringer, aber doch noch deutlich ausgeprägt.

Die Ursache dieser sprunghaften Abnahme des Magnetismus zwischen  $-106$  und  $-122^{\circ}\text{C}$  ist ebenfalls noch nicht geklärt. Eine

ähnliche Erscheinung ist jedoch bereits beim Magnetit<sup>1)</sup> beobachtet, wie aus Abb. 4a und b hervorgeht. Als Abszisse ist in beiden Fällen die Temperatur eingetragen; die Ordinate stellt in Abb. 4a das Produkt  $\chi_{gr} \cdot H_{max}$  als ein Maß für die Magnetisierungsintensität dar, während in Abb. 4b die von P. WEISS und R. FORRER<sup>1)</sup> für Magnetit direkt gemessene Magnetisierungsintensität  $\sigma$  aufgetragen ist. Die Ähnlichkeit im Temperaturverlauf des magnetischen Verhaltens der beiden Stoffe ist unverkennbar. Jedoch beträgt beim Magnetit die Änderung der Magnetisierbarkeit an der Sprungtemperatur nur etwa 7% (bei einer Feldstärke von 1740 Oersted), der Ferromagnetismus bleibt also hier auch nach der sprunghaften Abnahme weiter be-

<sup>1)</sup> P. WEISS u. R. FORRER, Ann. chim. phys. (10) 12 (1929), 330. Vgl. auch: RENGER, Dissert., Zürich 1913; CHING HSIEN LI, Phys. Rev. 40 (1932), 1002.

stehen. Bei den Chrom-Schwefelpräparaten geht dagegen die Magnetisierbarkeit auf einen verschwindend geringen Wert zurück. Man kommt hier aus dem ferromagnetischen Gebiet wieder in ein paramagnetisches Gebiet, wenn auch die Suszeptibilitätswerte immer noch schwach feldstärkenabhängig sind (vgl. Tabelle 2).

Auch bei anderen Eigenschaften des Magnetits ist eine solche sprunghafte Änderung nachgewiesen worden, so z. B. bei der spezifischen Wärme<sup>1)</sup>, der thermischen Ausdehnung, der elektrischen Leitfähigkeit usw.<sup>2)</sup>. Als Ursache dieses Verhaltens des Magnetits wurde eine allotrope Umwandlung zwischen  $-158$  und  $-166^{\circ}\text{C}$  angenommen. Es ist aber bis jetzt weder mit Hilfe von DEBYE-SCHERRER-Diagrammen<sup>3)</sup>, noch mit Hilfe von LAUE-Aufnahmen<sup>4)</sup> gelungen, diese Umwandlung röntgenographisch nachzuweisen. Ob bei den ferromagnetischen Chrom-Schwefelpräparaten die Änderung in den magnetischen Eigenschaften ebenfalls ohne Änderung des Gitterbaues vor sich geht, muß noch untersucht werden. Vorläufig läßt sich jedenfalls weder für den Magnetit noch für die

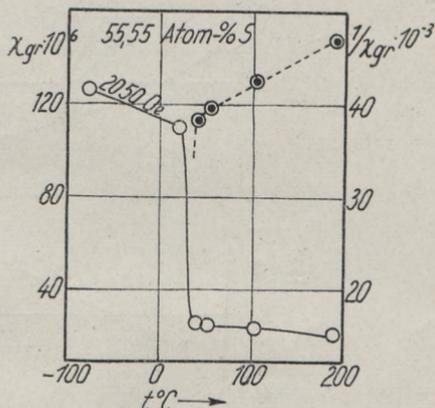


Abb. 5. Temperatur-Suszeptibilitätskurven

hier untersuchten Chrom-Schwefelpräparate eine Erklärung für das auffällige magnetische Verhalten dieser Stoffe geben. Es sei schließlich noch darauf aufmerksam gemacht, daß die eben besprochene Erscheinung stark an die Temperaturabhängigkeit der Dielektrizitätskonstante bei Stoffen wie SEIGNETTE-Salz<sup>5)</sup> erinnert.

Bei 55,55 Atom-% S treten die ferromagnetischen Eigenschaften und die damit verbundenen Eigentümlichkeiten nicht mehr so stark hervor. Es findet zwar immer noch ein Anstieg der Suszeptibilität zwischen  $-183$  und  $-78^{\circ}\text{C}$  (vgl. Tabelle 2) und ein Abfall

<sup>1)</sup> R. W. MILLAR, Journ. Am. chem. Soc. **51** (1929), 215.

<sup>2)</sup> TOSHIKO OKAMURA, Chem. Zbl. **1932** II, 3046; Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **21** (1932), 231.

<sup>3)</sup> CHING HSIEN LI, Phys. Rev. **40** (1932), 1002; T. OKAMURA, l. c.

<sup>4)</sup> H. SHÔJI, Sci. Rep. Tôhoku Imp. Univ. **24** (1935), 250.

<sup>5)</sup> J. VALASEK, Phys. Rev. **19** (1922), 484; P. KOBOKO u. J. KURTSCHATOV, Z. Physik **66** (1930), 199; P. SCHERRER, Angew. Chem. **50** (1937), 570.

zwischen 20 und 40° C (vgl. Abb. 5) statt, aber die Änderungen sind nicht mehr so ausgeprägt wie früher.

3. Noch deutlicher wird der Unterschied, wenn wir uns den noch schwefelreicheren Präparaten mit 57,1—59,7 Atom-% Schwefel zuwenden. Die Temperaturabhängigkeit in diesem Gebiet ersieht man aus Abb. 6. In dieser sind zunächst für das Präparat mit 57,1 Atom-%

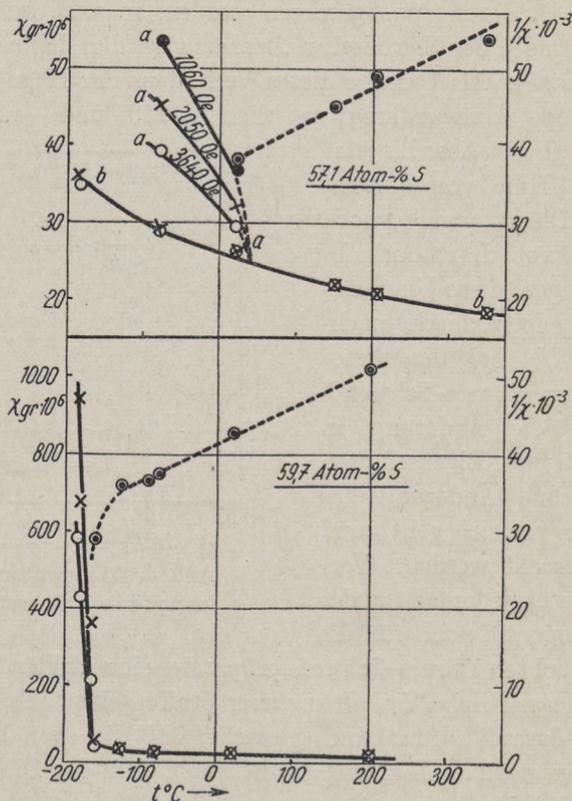


Abb. 6. Temperatur-Suszeptibilitätskurven

Schwefel die an zwei verschiedenen Proben a und b erhaltenen Ergebnisse mitgeteilt. Die  $\chi$ -Werte der beiden Proben unterscheiden sich um eine Kleinigkeit, indem bei der Probe a bei Zimmertemperatur und tiefere Temperaturen noch ein ganz geringer Einfluß des Ferromagnetismus der schwefelärmeren Präparate zu spüren ist. Die  $\chi$ -Werte sind schwach von der Feldstärke abhängig und die bei -78° C gefundenen Werte sind größer als die bei -183° C erhaltenen. Dies ist bei der Probe b nicht mehr der Fall. Hier findet man die größten  $\chi$ -Werte bei -183° C; bei -78° C ist praktisch keine Feld-

stärkenabhängigkeit mehr vorhanden, bei 20° C ist sie sogar völlig verschwunden. Dies Verhalten zeigt, daß wir uns gerade bei einer Konzentration befinden, bei der eine wesentliche Änderung in den magnetischen Eigenschaften stattfindet. Das Maximum zwischen -183 und -78° C ist gerade am Verschwinden und damit verschwinden auch die beiden sprunghaften Änderungen, sowohl die bei der niedrigen Temperatur von etwa -110° C wie die zwischen +20 und +40° C. Statt dessen erhalten wir einen allmählichen Abfall der Suszeptibilitätskurve mit steigender Temperatur. — Oberhalb Zimmertemperatur ist der Verlauf der  $t - 1/\chi$ -Kurve hier praktisch geradlinig, so wie es das CURIE-WEISS'sche Gesetz verlangt.

Bei 58,33 Atom-% Schwefel liegen offenbar dieselben Verhältnisse vor, wie man dies aus den in Tabellen 1 und 2 angeführten Zahlenwerten erkennen kann.

Bei 59,7 Atom-% Schwefel tritt jedoch wiederum eine Änderung ein. Hier findet man nämlich zwar bis -160° C hinunter (vgl. Abb. 6) durchweg geringe  $\chi$ -Werte, die entweder gar nicht oder nur ganz schwach feldstärkenabhängig sind, von -160° C an steigen sie jedoch schnell an; gleichzeitig wird die Feldstärkenabhängigkeit größer. Es zeigen sich in diesem Temperaturgebiet wiederum ferromagnetische Eigenschaften; bei -183° C ist die Suszeptibilität schon ganz erheblich. Wie sie bei tieferen Temperaturen weiter verläuft, konnte noch nicht untersucht werden. Auch hier ist der Verlauf der  $t - 1/\chi$ -Kurve oberhalb der CURIE-Temperatur, die bei etwa -160° C liegen dürfte, nicht normal. Die Kurve ist zwar über ein größeres Temperaturgebiet eine Gerade, sie verläuft aber allzu flach, um die  $t$ -Achse in den CURIE-Punkt zu schneiden. Die in der Nähe des CURIE-Punktes gefundenen  $\chi$ -Werte verlangen deshalb auch hier einen ungebogenen Verlauf der  $t - 1/\chi$ -Kurve.

Zusammenfassend können wir somit sagen, daß das Verhalten der Suszeptibilität der Chrom-Schwefelpräparate je nach dem Konzentrations- und Temperaturgebiet gegenüber Temperaturänderungen sehr verschieden ist: Von 33,3 bis 52,4 Atom-% Schwefel ist die Temperaturabhängigkeit gering. Von 53,5 bis 57,1 Atom-% Schwefel ist sie in dem ferromagnetischen Gebiet zwischen -120 und etwa +30° C ganz erheblich; ganz besonders groß ist sie in der Nähe dieser Grenztemperaturen selbst, wobei die schroffe Abnahme bei -120° C eine ganz besondere Aufmerksamkeit verdient. Bei tieferen und auch bei höheren Temperaturen ist sie nicht mehr so groß;

besonders ist sie bei Temperaturen oberhalb  $90^{\circ}\text{C}$  erheblich geringer, als man es für eine ferromagnetische Substanz oberhalb der CURIE-Temperatur nach dem CURIE-WEISS'schen Gesetz erwarten sollte. In dem Konzentrationsgebiet von 57,1 bis 59,7 Atom-% Schwefel schließlich liegt bei geringeren Schwefelkonzentrationen in dem ganzen Temperaturgebiet von  $-183$  bis  $+350^{\circ}\text{C}$  eine verhältnismäßig schwache Temperaturabhängigkeit vor. Bei den höchsten Schwefelgehalten tritt dagegen bei tiefen Temperaturen (etwa  $-150^{\circ}\text{C}$ ) wiederum eine auffällig starke Temperaturabhängigkeit auf, die ebenfalls mit dem Auftreten ferromagnetischer Eigenschaften in Verbindung steht. Bei höheren Temperaturen ist die Temperaturabhängigkeit auch hier erheblich geringer, als es das CURIE-WEISS'sche Gesetz verlangt.

#### IV. Isothermen der Suszeptibilität

Die Konzentrations-Suszeptibilitätskurven für verschiedene bestimmte Temperaturen, die „Isothermen“ der Suszeptibilität, ergeben vielfach wichtige Aufschlüsse über Phasenänderungen und Phasengrenzen. Sie sind somit von größter Bedeutung für die Aufstellung von Zustandsdiagrammen, wenn auch meistens nur in Verbindung mit anderen Methoden. Aus dem vorhergehenden ergibt sich bereits, daß das Aussehen dieser Isothermen im System Chrom-Schwefel in hohem Maße von der gewählten Temperatur abhängig ist. Abb. 7 zeigt dies für einige Isothermen.

Die den Isothermen zugrunde gelegten Werte ergaben sich, wenn keine direkte Messung vorlag, durch Interpolation der Temperatur-Suszeptibilitätskurven. In Abb. 7 sind auch schwach feldstärkenabhängige  $\chi$ -Werte mitberücksichtigt. In diesem Falle ermittelte man den benutzten Wert durch Extrapolation einer  $1/H_{\text{max}} - \chi$ -Kurve auf  $1/H_{\text{max}} = 0$  ( $H_{\text{max}} = \infty$ ).

Die auffälligste Erscheinung im Verlauf der Isothermen ist der steile Anstieg zwischen etwa 53 und 54 Atom-% und der ebenso rasche Abfall zwischen 54 und etwa 56 Atom-% Schwefel. In diesem Konzentrationsgebiet haben wir bei Zimmertemperatur und Temperaturen bis  $-120^{\circ}\text{C}$  hinunter den schon mehrmals erwähnten Ferromagnetismus. In der Abb. 7 ist bei den Isothermen für 20 und  $-78^{\circ}\text{C}$  dieser Effekt durch den abgebrochenen Verlauf deutlich bemerkbar; aber auch bei  $-183^{\circ}\text{C}$ , einer Temperatur, bei der der Ferromagnetismus schon verschwunden ist, zeichnet sich die Zusammensetzung 54 Atom-% Schwefel noch durch ein spitzen Maximum aus. Für die beiden anderen Isothermen erkennt

man dieses besser aus Abb. 8 b. Hier ist für die Feldstärke  $H_{\max} = 1060$  und  $3640$  Oe die Konzentrations-Suszeptibilitätskurve bei  $20^{\circ}\text{C}$  in einem kleineren Maßstab für die  $\chi$ -Werte aufgetragen. Die Sonderstellung der Zusammensetzung 54 Atom-% Schwefel ist deutlich zu sehen. Bei  $-78^{\circ}\text{C}$  würde man genau dasselbe Bild bekommen.

Auch oberhalb des „CURIE-Punktes“, der nach S. 343 etwa bei  $30^{\circ}\text{C}$  liegt, ist dies Maximum vorhanden. Für  $50^{\circ}\text{C}$  zeigt ihn die Abb. 7 deutlich, bei den höheren Temperaturen ist er bei einer entsprechenden Maßstabsänderung ebenfalls zu erkennen (Abb. 7 oben).

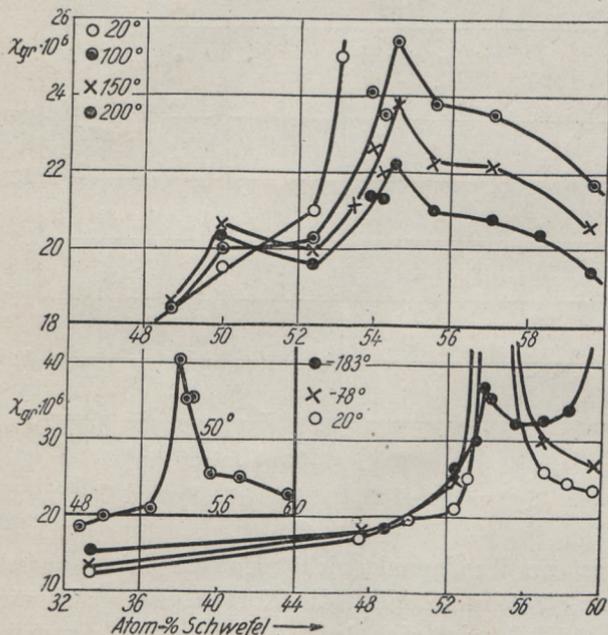


Abb. 7. Isothermen der Suszeptibilität

Allerdings scheint das Maximum bei diesen höheren Temperaturen etwas nach größeren Schwefelkonzentrationen verschoben zu sein (etwa 54,5 Atom-% Schwefel).

Möglicherweise liegen hier sogar zwei Maxima vor, ein erstes bei 54 Atom-% und ein zweites bei 54,5. Jedenfalls ist die bei 54,2 Atom-% gefundene Suszeptibilität bei allen diesen Temperaturen ( $100^{\circ}$ ,  $150^{\circ}$  und  $200^{\circ}\text{C}$ ) entschieden kleiner als die bei 54 und 54,5 Atom-% gefundenen.

Außer dem eben genannten Maximum ist bezüglich der Isothermen noch auf folgendes hinzuweisen.

a) Im Gebiet von 33,3—47,4 Atom-% Schwefel verlaufen sämtliche Isothermen, auch die bei höheren Temperaturen, die in Abb. 7

nicht eingezeichnet sind, ganz gleichmäßig und ohne jede Besonderheit.

b) In Abb. 7 ist bei Temperaturen oberhalb  $20^{\circ}\text{C}$  noch ein zweites Maximum bei 50 Atom-% Schwefel zu erkennen.

c) Die Isothermen für  $50^{\circ}\text{C}$  und aufwärts besitzen einen deutlichen Wendepunkt ein wenig unterhalb 56 Atom-% Schwefel, bei etwa 55,5 Atom-%. Von dieser Konzentration an verlaufen die Kurven ganz gleichmäßig; es scheint ein allmählicher Übergang zu dem bei 59,7 Atom-% gemessenen Wert stattzufinden. Bei  $20^{\circ}$

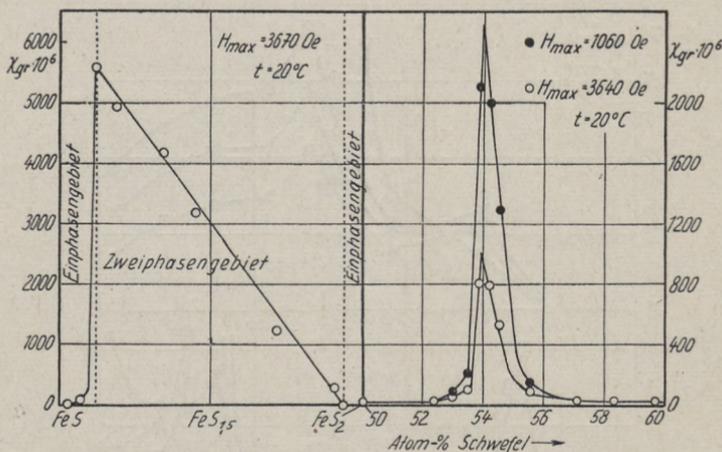
Abb. 8a. System FeS-FeS<sub>2</sub>

Abb. 8b. System Cr-S

und  $-78^{\circ}\text{C}$  ist ein Wendepunkt nicht mehr erkennbar; zwischen 57 und 59,7 Atom-% Schwefel fallen die Kurven ganz gleichmäßig ab.

d) Bei  $-183^{\circ}\text{C}$  zeigt sich bei den höchsten Schwefelkonzentrationen neben dem Maximum bei 54 Atom-% Schwefel noch ein weiterer sehr starker Anstieg, wenn man sich der bisher erreichten Höchstkonzentration an Schwefel nähert.

## V. Vergleich mit dem System Eisen-Schwefel

1. Bei dem im vorhergehenden eingehend besprochenen magnetischen Verhalten im System Chrom-Schwefel ist vor allem hervorzuheben, daß in einem schmalen Konzentrationsbereich um 54 Atom-% Schwefel herum in einem Temperaturgebiet von etwa  $20^{\circ}$  bis  $-120^{\circ}\text{C}$  ferromagnetische Erscheinungen auftreten. Dieses Verhalten erinnert, wie in der Einleitung schon erwähnt, an das System Eisen-Schwefel.

Eisensulfid mit der Zusammensetzung  $\text{FeS}$ , der „Troilit“, ist bekanntlich nur schwach paramagnetisch. Der Troilit vermag aber über die Zusammensetzung  $\text{FeS}_{1,00}$  hinaus Schwefel aufzunehmen. Bei einer bestimmten Zusammensetzung tritt Ferromagnetismus auf, wir kommen zum „Pyrrhotin“ oder „Magnetkies“. Untersuchungen an synthetisch hergestellten Eisensulfidmischkristallen<sup>1)</sup> haben gezeigt, daß dieser Ferromagnetismus bei Zimmertemperatur bei einer Konzentration von etwa 52,5 Atom-% Schwefel in Erscheinung tritt, also bei ziemlich genau derselben Konzentration, bei der sich auch im System Chrom-Schwefel der stärkere Magnetismus geltend macht. Mit zunehmender Schwefelkonzentration nimmt auch im System Eisen-Schwefel der Magnetismus sehr schnell zu und erreicht, wie Untersuchungen an vom Pyrit abgebauten Präparaten<sup>2)</sup> gezeigt haben, ein Maximum schon bei etwa 53 Atom-% Schwefel. Diese Zusammensetzung entspricht der Sättigungsgrenze für die Pyrrhotinmischkristalle. Bei noch größeren Schwefelkonzentrationen gelangt man in ein Zweiphasengebiet, dessen Einzelphasen diese gesättigten Mischkristalle (Magnetkies) und Pyrit sind. Da Pyrit nur ganz schwach paramagnetisch ist, nimmt der Magnetismus in diesem Zweiphasengebiet proportional der wachsenden Schwefelkonzentration ab, bis der Wert für Pyrit erreicht wird. Aus Abb. 8a, die der genannten Untersuchung von R. JUZA und W. BILTZ entnommen ist, übersieht man diese Verhältnisse klar. Als Abszisse ist hier die Zusammensetzung der Präparate eingetragen, als Ordinate die Massensuszeptibilität. Daneben befindet sich die entsprechende Abbildung für das System Chrom-Schwefel (Abb. 8b).

Die Ähnlichkeit der beiden Systeme ist auffallend. Zwar sind im System Chrom-Schwefel die erreichten maximalen Magnetismuswerte nicht so groß wie im System Eisen-Schwefel (man beachte die verschiedenen Maßstäbe!), aber eine Analogie ist zweifellos vorhanden. Die Abbildung zeigt jedoch auch Unterschiede zwischen den beiden Systemen. Während der Ferromagnetismus im System Eisen-Schwefel über ein ausgedehntes Zweiphasengebiet auf einen geringen paramagnetischen Wert zurückgeht, sind im System Chrom-Schwefel die ferromagnetischen Eigenschaften nur in einem schmalen Konzentrationsbereich zu beobachten, in dem der Übergang in die bei höheren Schwefelkonzentrationen gefundenen paramagnetischen Werte

1) H. HARALDSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **231** (1937), 78.

2) R. JUZA u. W. BILTZ, Z. anorg. u. allg. Chem. **205** (1932), 284.

höchstens über einen ganz schmalen Konzentrationsbereich geradlinig verläuft. Ein Zweiphasengebiet kann also hier nicht oder nur über einem sehr kleinen Bereich auftreten.

#### Schlußbemerkungen

Der verwickelte Verlauf der magnetischen Eigenschaften im System Chrom-Schwefel verlangt nach verschiedenen Richtungen nach einer Klärung. Vor allem ist eine röntgenographische Untersuchung erforderlich, um die Beziehungen zwischen den beobachteten Änderungen in den magnetischen Eigenschaften und den im System Chrom-Schwefel vorhandenen Phasen zu klären. Über eine solche Röntgenuntersuchung wird in der folgenden Abhandlung berichtet. Ferner muß auch das beim Abkühlen der ferromagnetischen Chrom-Schwefelpräparate auf  $-120^{\circ}\text{C}$  beobachtete Verschwinden des Ferromagnetismus aufgeklärt werden. Vielleicht ist dieser Effekt mit einer Änderung des Gitterbaues verbunden; er kann aber auch nur auf einer Änderung des Elektronenzustandes der Atome beruhen. Auffällig ist schließlich noch, daß die ferromagnetischen Chrom-Schwefelpräparate — sowohl die mit 53—57 Atom-% als auch das mit 59,7 Atom-% Schwefel — oberhalb der CURIE-Temperatur nicht dem CURIE-WEISS'schen Gesetz folgen, ganz ähnlich wie es auch bei den ferromagnetischen Eisen-Schwefelpräparaten der Fall ist.

### III. Teil

## Magnetische und röntgenographische Untersuchungen am System Chrom–Tellur

Mit 6 Abbildungen im Text

Die ersten, allerdings nur rein qualitativen Angaben über die magnetischen Eigenschaften der Chromtelluride verdanken wir V. M. GOLDSCHMIDT<sup>1)</sup> und I. OFTEDAL<sup>2)</sup>, die darauf aufmerksam gemacht haben, daß das CrTe ferromagnetisch ist und daß es außerdem eine ausgesprochene Neigung zur Bildung magnetkiesähnlicher Mischkristalle besitzt. H. HARALDSEN und E. KOWALSKI<sup>3)</sup> untersuchten das magnetische Verhalten des Chromtellurids CrTe näher und bestimmten unter anderem seinen „paramagnetischen“ CURIE-Punkt zu etwa  $+70^{\circ}\text{C}$ . R. OCHSENFELD<sup>4)</sup>, der Chromtellurpräparate verschiedener Zusammensetzung untersuchte, fand auf Grund der thermomagnetischen Kurven seiner Proben beim Erhitzen durchweg etwas höhere Werte für die magnetische Umwandlungstemperatur ( $95\text{--}110^{\circ}\text{C}$ ); beim Abkühlen ergaben sich jedoch auch hier Werte, die zwischen  $70$  und  $80^{\circ}\text{C}$  schwankten.

Da keine der genannten Untersuchungen Anspruch auf Vollständigkeit erheben kann, erschien es wünschenswert, sie durch ein systematisches Absuchen eines größeren Konzentrationsgebietes des Systems Chrom–Tellur zu ergänzen. Dabei kam es nicht nur darauf an, eine genauere Kenntnis der magnetischen Eigenschaften im betreffenden Konzentrationsgebiet zu gewinnen, sondern vor allem

<sup>1)</sup> V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. **60** (1927), 1287.

<sup>2)</sup> I. OFTEDAL, Z. phys. Chem. **128** (1927), 139.

<sup>3)</sup> H. HARALDSEN u. E. KOWALSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 333.

<sup>4)</sup> R. OCHSENFELD, Ann. Phys. **12** (1932), 355. Bei der Abfassung der eben zitierten Untersuchung des Chromtellurids durch den einen von uns ist leider die Abhandlung von R. OCHSENFELD der Aufmerksamkeit entgangen.

darauf, durch gleichzeitige röntgenographische Untersuchungen die Zusammenhänge zu ermitteln, die zwischen den magnetischen Erscheinungen einerseits und den Phasenverhältnissen andererseits bestehen, ähnlich wie es im System Chrom-Schwefel<sup>1)</sup> schon geschehen ist. Es interessierte somit festzustellen, welche Phase der Träger der ferromagnetischen Eigenschaften ist, welche Gitterstruktur dieser Phase zukommt und wie eine Änderung der Gitterdimensionen innerhalb der homogenen Phase oder eine Phasenänderung sich im magnetischen Verhalten auswirkt. Es ist zu erwarten, daß solche systematischen magnetischen und röntgenographischen Untersuchungen von Systemen, in denen Ferromagnetismus auftritt, die Bedingungen für das Auftreten von Ferromagnetismus näher klären und somit unsere Kenntnisse über seine Ursache erweitern werden.<sup>2)</sup>

### I. Präparatives

Die Chromtellurpräparate wurden in derselben Weise wie die Chromsulfide<sup>3)</sup> durch direkte Synthese aus den Elementen dargestellt. Man erhitzte äquivalente Mengen elektrolytisch gewonnenen Chroms und Tellurs „Kahlbaum“ 24 Stunden bzw. länger bei 1000°C in evakuierten, abgeschmolzenen Quarzröhrchen im elektrischen Ofen. Zum Unterschied von den Chromsulfiden schmolzen die Tellurpräparate dabei nicht. Sämtliche Präparate stellten lockere, etwas zusammengesinterte schwarze Pulver dar.

Bei den Präparaten mit 50 bis 60 Atom-% Tellur verlief die Umsetzung ganz glatt, jedoch war bei den tellurreichsten Präparaten ein zwei- bis dreitägiges Erhitzen notwendig, um das gesamte Tellur zur Reaktion zu bringen. Die Darstellung eines Präparates der Zusammensetzung CrTe<sub>2</sub> (66,67 Atom-% Tellur) gelang — in Übereinstimmung mit dem Befund von I. OFTEDAL<sup>4)</sup> — trotz tagelangen Erhitzens bei verschiedenen Temperaturen nicht. Jedesmal war überschüssiges Tellur zu beobachten. Immerhin zeigte die röntgenographische Untersuchung (vgl. S.366), daß sich dabei Präparate mit

<sup>1)</sup> H. HARALDSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **234** (1937), 372.

<sup>2)</sup> Äußere Umstände verursachten, daß die vorliegende Untersuchung nicht so umfassend wurde, wie es eigentlich beabsichtigt war. Da das gesammelte experimentelle Material jedoch jetzt schon einen Überblick gestattet, wie die Verhältnisse innerhalb eines begrenzten Konzentrationsgebietes liegen, wollten wir nicht mit der Veröffentlichung der bisherigen Ergebnisse warten, bis das Fehlende noch nachgeholt werden kann.

<sup>3)</sup> H. HARALDSEN, u. A. NEUBER, Z. anorg. u. allg. Chem. **234** (1937), 337.

<sup>4)</sup> I. OFTEDAL, l. c.

etwas mehr als 60 Atom-% Tellur bilden. So erhielt man z. B. bei einem Präparat, das auf Grund der Einwaage 63 Atom-% Tellur enthalten sollte, bei dem aber immer noch ein kleiner Rest an nicht umgesetztem Tellur zu beobachten war, etwas kleinere Gitterdimensionen als bei dem Präparat mit 60 Atom-% Tellur.

Man versuchte auch Präparate mit weniger als 50 Atom-% Tellur herzustellen, so z. B. mit 33,3 (CrTe<sub>0,5</sub>) und 41,2 (CrTe<sub>0,7</sub>) Atom-%. Bei der verwendeten Temperatur von 1000°C gelang es jedoch auch hier nicht, eine vollständige Umsetzung zu erreichen. Die Proben enthielten vielmehr deutlich erkennbar Chrompartikelchen, die nicht in Reaktion getreten waren. Für die magnetische Suszeptibilität ergaben sie etwa die gleichen Werte wie das CrTe selbst (vgl. Tabelle 1), für die Gitterdimensionen jedoch etwas kleinere Werte (vgl. S. 364). Sie dürften deshalb in Wirklichkeit etwas weniger als 50 Atom-% Tellur enthalten, wenn auch bedeutend mehr als die Einwaage angibt.

Magnetisch untersucht wurden außer diesen beiden Präparaten, die im folgenden mit „33,3“ und „41,2“ Atom-% Tellur bezeichnet werden, Präparate mit 50,0; 52,4; 54,55; 57,1; 58,33 und 60,0 Atom-% Tellur. Für die röntgenographische Untersuchung wurde, wie bereits erwähnt, auch ein Präparat mit etwas weniger als 63 Atom-% Tellur mit berücksichtigt.

## II. Magnetische Messungen

Die magnetischen Messungen wurden wie üblich nach der Zylindermethode bei verschiedenen Feldstärken und Temperaturen ausgeführt. Das Ergebnis der Messungen ist in Tabelle 1 enthalten. Man sieht, daß sämtliche untersuchten Chromtellurpräparate, außer dem tellurreichsten mit 60,0 Atom-% Tellur, bei Zimmertemperatur und bei  $-78^{\circ}\text{C}$  sehr hohe und stark feldstärkenabhängige Suszeptibilitätswerte ergeben, ein Kriterium dafür, daß sie in diesem Temperaturgebiet ( $+20$  bis  $-78^{\circ}\text{C}$ ) sämtlich ferromagnetische Eigenschaften besitzen<sup>1)</sup>. Bei tieferen Temperaturen ist auch das Präparat mit 60 Atom-% Tellur ferromagnetisch.

<sup>1)</sup> Bekanntlich lassen sich nach der Zylindermethode keine Absolutmessungen an ferromagnetischen Substanzen ausführen, da die Feldstärke sich längs des Meßröhrchens kontinuierlich ändert. Immerhin dürfen die angeführten  $\chi$ -Werte auch im ferromagnetischen Gebiet die Abhängigkeit des Magnetismus von der Temperatur und von der Zusammensetzung richtig wiedergeben. Hieran wird auch dadurch nichts geändert, daß man die ferromagnetischen Proben, um sie überhaupt messen zu können, zu 99% mit einem unmagnetischen Quarzsand vermischen mußte.

Während die Suszeptibilitätswerte dieses Präparates, wie man aus Tabelle I ersieht, bei 0° C immer noch verhältnismäßig gering und vollkommen feldstärkenunabhängig sind, steigen sie zwischen 0° und -78° C so stark an, daß sich bei -78° C nur noch eine Messung bei der geringsten benutzten Feldstärke ( $H_{\max} = 1060$  Oe) durchführen ließ. Wahrscheinlich sind die  $\chi$ -Werte

Tabelle 1  
Magnetische Messungen an Chrom-Tellur-Präparaten

Atom-% Tellur	$t^{\circ}$ C	$\chi \cdot 10^6$ bei $H_{\max}$ (OERSTED)			
		1060	2050	3640	Mittel
„33,3“	104	380	—	—	380
	162	129	131	—	130
	226	72,8	73,0	—	72,9
	292	—	47,6	48,0	47,8
„41,2“	20	22400	16700	11500	—
	92	447	—	—	447
	156	141	141	—	141
	216	—	75,8	76,2	76,0
	300	—	46,8	46,8	46,8
50,0	Vgl. H. HARALDSEN u. E. KOWALSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. 224 (1935), 333				
52,4	- 78	37000	30200	22700	—
	20	32500	24100	16100	—
	52	26300	16200	10200	—
	76	1600	1470	1360	—
	90	530	—	—	530
	158	169	171	—	170
	215	94,5	94,2	—	94,4
312	54,7	54,7	54,4	54,5	
54,55	- 78	38500	30600	24400	—
	20	35800	26000	17500	—
	50	28600	19400	12400	—
	78	1580	1480	1360	—
	130	251	251	—	251
	152	188	190	—	189
	228	—	89,6	90,0	89,8
	306	—	58,4	58,6	58,5
57,1	- 78	28300	23700	16900	—
	20	24200	17000	11500	—
	97	372	—	—	372
	160	143	144	—	144
	212	—	82,2	82,0	82,1
	285	51,2	51,2	51,5	51,4
	348	—	41,6	42,0	41,8
58,33	- 78	15000	13300	11200	—
	20	4000	3340	2720	—
	50	593	590	597	593
	90	196	200	—	198
	147	94,6	95,0	—	94,8
	216	—	56,5	56,3	56,4
	292	—	38,9	38,8	38,8

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Atom-% Tellur	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$ bei $H_{\text{max}}$ (OERSTED)			
		1060	2050	3640	Mittel
60,0	- 78	a) 590 <sup>1)</sup>	—	—	—
	0	b) 99,6	100	—	99,8
	20	a) 89,3	89,3	89,3	89,3
	68	—	b) 88,0	88,1	88,0
	92	—	b) 58,2	58,2	58,2
	152	—	a) 52,1	52,1	52,1
	208	—	b) 38,4	38,7	38,6
	215	—	b) 31,0	31,2	31,1
	294	—	a) 30,2	30,0	30,1
			b) 23,6	23,7	23,7

bei dieser Temperatur schon feldstärkenabhängig. Bei  $-183^{\circ}\text{C}$  war eine direkte Messung der Suszeptibilität selbst bei der geringsten Feldstärke nicht mehr möglich. Bei dieser Temperatur liegt deshalb mit Bestimmtheit auch bei diesem Präparat Ferromagnetismus vor.

### III. Temperaturabhängigkeit des Magnetismus

Die magnetischen Messungen umfassen das Temperaturgebiet von  $-78^{\circ}\text{C}$  bis etwa  $+300^{\circ}\text{C}$ . Bei  $-183^{\circ}\text{C}$  wurden die Proben selbst bei der angegebenen starken Verdünnung mit Quarzsand (vgl. Anm. S. 355) so stark vom Magneten angezogen, daß eine Messung nicht ausführbar war. Eine Abnahme des Magnetismus zwischen  $-78$  und  $-183^{\circ}\text{C}$ , wie bei den Chromsulfiden<sup>2)</sup>, findet somit bei den Telluriden offenbar nicht statt. Es wurde deshalb von einer näheren Untersuchung in diesem Temperaturgebiet abgesehen.

Die Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitätswerte ist in Abb. 1 und Abb. 2 dargestellt. In Abb. 1 ist nur die Temperaturabhängigkeit der  $\chi$ -Werte für das Präparat mit 52,4 Atom-% Tellur eingezeichnet, da die übrigen Präparate im wesentlichen dasselbe Bild mit dem steilen Abfall innerhalb eines engen Temperaturbereiches ergeben würden. Abb. 2 zeigt den Verlauf der  $1/\chi$ -Werte in Abhängigkeit von der Temperatur für sämtliche Präparate. Die Temperaturabhängigkeit ist durchweg so, wie man sie für typisch ferromagnetische Körper erwartet. Bei Temperaturen unterhalb der CURIE-Temperatur sind die  $\chi$ -Werte groß und sowohl von der Temperatur wie von der Feldstärke stark abhängig; oberhalb der CURIE-Temperatur sind sie verhältnismäßig klein und nicht feldstärkenabhängig, die Temperaturabhängigkeit entspricht dem CURIE-WEISS'schen Gesetz.

<sup>1)</sup> Die Buchstaben a) und b) beziehen sich auf Präparate, die durch zwei verschiedene Einwaagen erhalten sind.

<sup>2)</sup> H. HARALDSEN u. A. NEUBER, Z. anorg. u. allg. Chem. 234 (1937), 353.

Hierdurch unterscheiden sich die Chromtelluride von den ferromagnetischen Chromsulfiden und Eisensulfiden (Pyrrhotinen), deren Suszeptibilitätswerte dem CURIE-WEISS'schen Gesetz oberhalb des CURIE-Punktes, vielleicht infolge einer allotropen Umwandlung, nicht folgen<sup>1)</sup>.

Durch Verlängerung der  $t - 1/\chi$ -Geraden bis zum Schnittpunkt mit der  $t$ -Achse erhält man die „paramagnetischen“ CURIE-Temperaturen der untersuchten Chromtellurpräparate. Bis einschließlich 57,1 Atom-% Tellur liegt dieser CURIE-Punkt praktisch bei derselben Temperatur, etwa

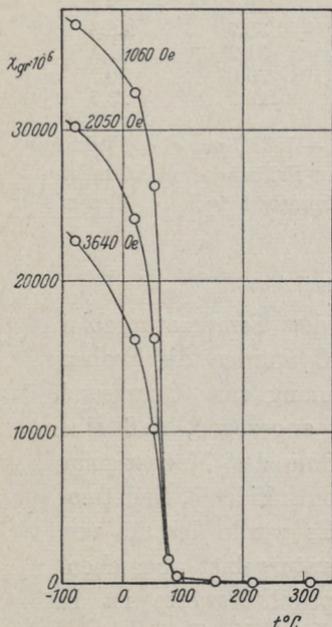


Abb. 1. Temperatur-Suszeptibilitätskurve bei 52,4 Atom-% Tellur

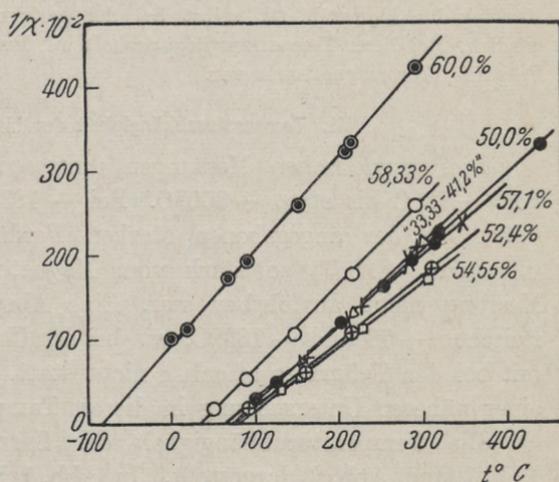


Abb. 2.  
 $1/\chi$ - $t$ -Kurven

+ 70 bis + 80°C. Erst von der genannten Konzentration ab tritt eine merkbare Verschiebung der CURIE-Temperatur ein, und zwar mit zunehmendem Tellurgehalt gegen tiefere Temperaturen. Bei 58,33 Atom-% Tellur ergibt sie sich zu + 40°C; bei 60 Atom-% Tellur ist sie bis auf - 80°C gesunken.

Dieser Befund steht im Widerspruch zu dem Ergebnis von R. OCHSENFELD<sup>2)</sup>, der für  $\text{CrTe}_2$  praktisch dieselbe Umwandlungstemperatur angibt wie für  $\text{CrTe}$ , er ist aber in Übereinstimmung mit dem röntgenographischen Befund, daß hier ein Mischkristallgebiet vorliegt (vgl. S. 368). Vermutlich beruht der

<sup>1)</sup> Vgl. H. HARALDSEN u. A. NEUBER, l. c. und H. HARALDSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. **231** (1937), 90.

<sup>2)</sup> R. OCHSENFELD, l. c.

Unterschied darauf, daß das Präparat  $\text{CrTe}_2$  von R. OCHSENFELD nicht 66 Atom-% gebundenes Tellur enthalten hat, sondern nur etwa 57–58%.

#### IV. Abhängigkeit des Magnetismus von der Zusammensetzung (Isothermen der Suszeptibilität)

In Abb. 3 und 4 sind die  $\chi$ -Werte in Abhängigkeit von der Zusammensetzung bei bestimmten herausgewählten Temperaturen unterhalb bzw. oberhalb der CURIE-Temperatur aufgetragen. Wo keine direkte Messung bei der betreffenden Temperatur vorliegt, hat man die  $\chi$ -Werte durch Interpolation der  $t - 1/\chi$ -Kurven der Abb. 2 ermittelt. Die Werte für die Präparate mit „33,3“ und „41,2“ Atom-% Tellur sind aus den S. 355 erwähnten Gründen nicht berücksichtigt worden, so daß die folgenden Betrachtungen nur das Konzentrationsgebiet 50 bis 60 Atom-% Tellur betreffen.

Allen Isothermen gemeinsam ist das Maximum bei etwa 54–55 Atom-% Tellur. Dies Maximum macht sich sowohl im ferro- wie im paramagnetischen Temperaturgebiet bemerkbar; allerdings wird es mit zunehmender Temperatur etwas flacher.

Der ganze Kurvenverlauf ist, soweit die vorliegenden Messungen es zu beurteilen gestatten, im ganzen Konzentrationsgebiet kontinuierlich. Ein spitzes Maximum, wie im System Chrom-Schwefel<sup>1)</sup>, liegt hier nicht vor. Selbst im paramagnetischen Gebiet ist der Verlauf der Isothermen im System Chrom-Tellur viel flacher als im System Chrom-Schwefel. Nur bei der 100°-Isotherme ist das Maximum schärfer ausgeprägt. Dieser Unterschied gegenüber dem System Chrom-Schwefel beruht wohl nur darauf, daß dort der Ferromagnetismus in einem ganz engen

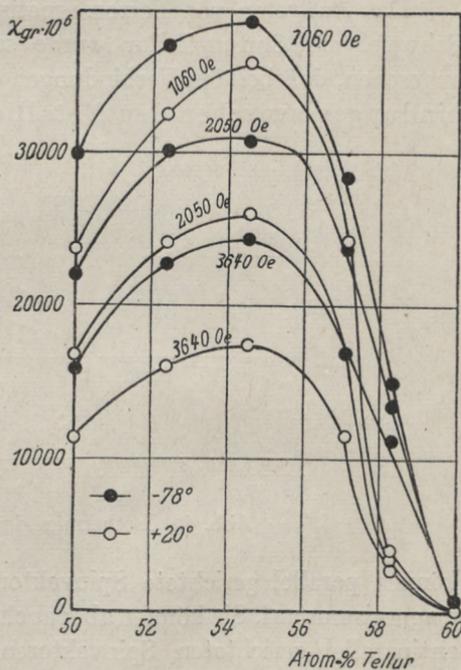


Abb. 3. Isothermen der Suszeptibilität bei  $-78^\circ$  und  $+20^\circ\text{C}$

<sup>1)</sup> H. HARALDSEN u. A. NEUBER, l. c.

Konzentrationsgebiet, etwa zwischen 53 und 57 Atom-% Schwefel auftritt, während er im System Chrom-Tellur im ganzen Konzentrationsgebiet von unterhalb 50 bis oberhalb 58 Atom-% Tellur vorhanden ist.

Hingewiesen sei hier bereits darauf, daß auch im System Chrom-Selen<sup>1)</sup> ein Maximum des Magnetismus bei etwa derselben Konzentration an Selen auftritt; Ferromagnetismus findet sich hier jedoch nicht.

Das Auftreten von Ferromagnetismus in den Systemen Chrom-Schwefel und Chrom-Tellur wurde schon früher als Beweis dafür angesehen, daß bei den Verbindungen der Übergangselemente Atombindungen zwischen den Metallionen vorhanden sind<sup>2)</sup>. Diese

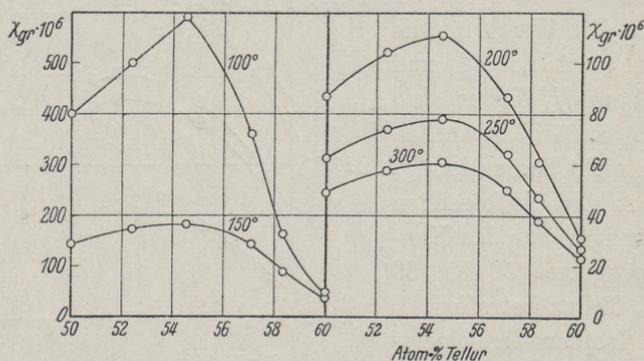


Abb. 4. Isothermen der Suszeptibilität

können parallel gerichtete Spinvektoren besitzen; dann tritt Ferromagnetismus auf. Sie können aber auch „normale“ Atombindungen mit antiparallel gerichteten Spinvektoren sein (Antiferromagnetismus); dann findet sich eine Abnahme des normalen Ionenparamagnetismus.

Tabelle 2, in der für verschiedene Temperaturen einige Suszeptibilitätswerte der Chromtelluride und Chromsulfide der entsprechenden Zusammensetzung enthalten sind, zeigt, daß die Telluride durchweg viel stärker magnetisch sind als die Sulfide; der Unterschied macht sich besonders im ferromagnetischen Gebiet deutlich bemerkbar. Dieser Anstieg des Magnetismus vom Sulfid zum Tellurid kann, wie der eine von uns an anderer Stelle<sup>3)</sup> gezeigt hat, zwei ver-

<sup>1)</sup> H. HARALDSEN u. F. MEHMED, Unveröffentlicht.

<sup>2)</sup> H. HARALDSEN u. W. KLEMM, Z. anorg. u. allg. Chem. **220** (1934), 189ff.; **223** (1935), 415; H. HARALDSEN u. E. KOWALSKI, Z. anorg. u. allg. Chem. **224** (1935), 229 und 335.

<sup>3)</sup> H. HARALDSEN u. E. KOWALSKI, l. c.

Tabelle 2

Suszeptibilitätswerte einiger Chrom-Schwefel- und Chrom-Tellur-Präparate

Atom- %	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$		Atom- %	$t^{\circ}\text{C}$	$\chi \cdot 10^6$	
		Cr-S	Cr-Te			Cr-S	Cr-Te
50,0	-78	20,0	29900	57,1	-78	30	28300
			22000				23700
			15800				16900
	20	19,5	23600		20	26	24200
			16800				17000
	100	20,0	400	100	23,5	360	
	150	20,6	143	150	22,2	143	
	200	20,3	87	200	21	87	
52,4	-78	24,7	37000	58,33	-78	—	15000
			30200				13300
			22700				11200
	20	21,0	32500		20	24,4	4000
			24100				3340
	100	20,3	500	100	—	165	
	150	20,0	172	150	—	90	
	200	19,6	104	200	20,4	60	
54,55	-78	2630	38500	59,7	-78	26,8	590
			30600				89,3
			24400				50
	20	1300	35800	60,0	100	21,7	38
			26000				30
			17500				
	100	25,4	590				
150	23,8	182					
200	22,2	111					

schiedenen Ursachen zugeschrieben werden: entweder nimmt die Festigkeit der Atombindungen mit antiparallelen Spinvektoren vom Sulfid zum Tellurid wegen der Zunahme der Ionenabstände ab, oder aber die Zahl der Atombindungen mit parallelen Spinvektoren ist beim Tellurid größer als beim Sulfid. Die Tatsache, daß in den beiden Systemen Ferromagnetismus und deshalb zweifellos Atombindungen mit parallelen Spinvektoren vorhanden sind, läßt die zweite Annahme als wahrscheinlicher erscheinen. Es ist sehr wohl möglich, daß dieses Ergebnis für das Verständnis der Bindungsverhältnisse bei den Chalkogeniden der Übergangselemente von allgemeiner Bedeutung werden wird; freilich wird man erst dann Bestimmtes sagen können, wenn mehr experimentelles Material vorliegt.

### V. Röntgenographische Untersuchungen

Ebensowenig wie im System Chrom-Schwefel läßt sich im System Chrom-Tellur auf Grund der magnetischen Messungen allein etwas Sicheres über die Phasenverhältnisse aussagen. Jedoch spricht der Verlauf der Isothermen in Abb. 3 und 4 in keiner Weise dafür, daß irgendwo ein Zweiphasengebiet vorliegt, sondern vielmehr für die Existenz ausgedehnter Mischkristallgebiete. Für das Konzentrationsgebiet von 57,1 bis 60,0 Atom-% Tellur wird diese Annahme durch die in diesem Bereich beobachtete Verschiebung des CURIE-Punktes (vgl. Abb. 2) unterstützt. Denn in einem Zweiphasengebiet dürfte sich ja die CURIE-Temperatur nicht ändern.

Um eine bessere Grundlage für die Beurteilung der Phasenverhältnisse zu erhalten, wurden DEBYE-SCHERRER-Aufnahmen zur Hilfe gezogen. Die Apparatur war die früher beschriebene<sup>1)</sup>. Die Aufnahmen wurden mit Chromstrahlung unter Verwendung einer Spannung von 35 kV, einer Stromstärke von 10 mAmp. und einer Belichtungszeit von 2—3 Stunden hergestellt.

Leider stellte sich heraus, daß es trotz wechselnder Versuchsbedingungen sehr schwierig war, Diagramme mit scharfen und gut vermeßbaren Reflexen zu erhalten. Die einzigen Diagramme, die eine einwandfreie Vermessung gestatteten, waren die der tellurreicheren Präparate von 58,33 Atom-% Tellur an. Die Ergebnisse der Auswertung der Diagramme, besonders der tellurärmeren Präparate, sind deshalb nicht so genau, wie es wünschenswert wäre; immerhin liefern sie zur Beurteilung der Phasenverhältnisse im System Chrom-Tellur durchaus verwertbare Beiträge.

Eine graphische Wiedergabe der hergestellten DEBYE-Diagramme findet man in Abb. 5, in der die Reflexe durch Striche angegeben sind, deren Länge ein Maß für die Intensität ist. In die Abbildung sind auch die Diagramme der Präparate mit „33,3“, „41,2“ und 63 Atom-% Tellur aufgenommen (vgl. S. 355).

Man sieht, daß die Diagramme ein recht verschiedenes Aussehen je nach der Zusammensetzung der Präparate besitzen.

1. „33,3“ bis 52,4 Atom-% Tellur. In diesem Gebiet ergeben die Präparate nur breite und diffuse Reflexe, die schwer zu vermessen sind. Die besten Diagramme liegen bei 50,0 und 52,4 Atom-% Tellur vor. Sie lassen sich ohne weiteres hexagonal indizieren. Eine Überstruktur wie im System Chrom-Schwefel<sup>1)</sup> ist bei den Telluriden nicht

<sup>1)</sup> H. HARALDSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 234 (1937), 372.

zu beobachten. Eine Auswertung der Diagramme führt für beide Präparate zu folgenden übereinstimmenden Werten für die Gitterkonstanten und das Achsenverhältnis:  $a = 3,95_{(5)} \text{ \AA}$ ;  $c = 6,16 \text{ \AA}$ ;  $c/a = 1,55_{(7)}$ .

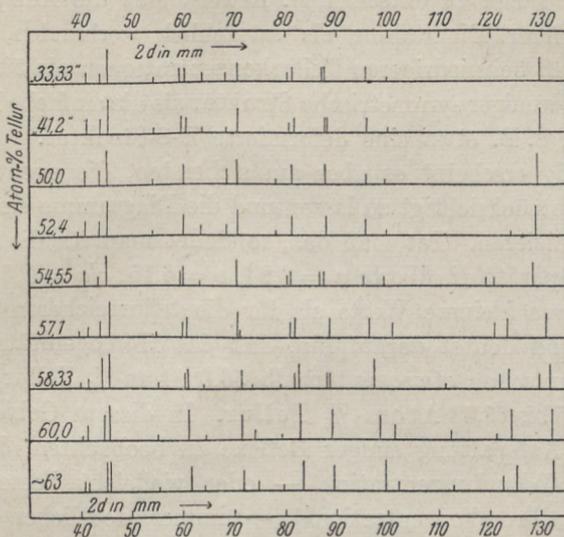


Abb. 5. DEBYE-SCHERRER-Diagramme der Chrom-Tellur-Präparate

Tabelle 3 enthält die vollständigen rechnerischen Daten für das Präparat mit 50,0 Atom-% Tellur. Für ein Präparat der gleichen Zusammensetzung gibt I. OFTEDAL<sup>1)</sup> eine B-8-Struktur (NiAs-Typ) mit etwas größeren Gitterdimensionen an ( $a = 3,98_1$ ;  $c = 6,21_1$ ;  $c/a = 1,56_0$ ).

Tabelle 3

Pulverdiagramm des Präparates CrTe. Cr-Str.  $\lambda_{K\alpha} = 2,287 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_{K\beta} = 2,081 \text{ \AA}$

Intensität beob.	$\Theta$	$hkl$	$\sin^2 \Theta$ beob.	$\sin^2 \Theta$ ber.
s	$20^\circ 27'$	$\beta 101$	0,1221	0,1209
s	$21^\circ 51'$	002	0,1385	0,1380
ssst	$22^\circ 33'$	101	0,1471	0,1460
sss	$27^\circ 3'$	$\beta 102$	0,2068	0,2067
m	$30^\circ 6'$	102	0,2515	0,2495
s	$34^\circ 18'$	—	0,3176	—
st	$35^\circ 18'$	110	0,3339	0,3345
sss	$39^\circ 3'$	$\beta 201$	0,3969	0,3978
m	$40^\circ 36'$	103	0,4235	0,4220
m	$43^\circ 54'$	201	0,4808	0,4805
ss	$47^\circ 51'$	004	0,5497	0,5520
sss	$49^\circ 45'$	202	0,5826	0,5840
sst	$64^\circ 36'$	211	0,8160	0,8150

$$\sin^2 \Theta = 0,1115 (h^2 + hk + k^2) + 0,0345 l^2 \quad (\alpha\text{-Str.})$$

$$a = 3,95_{(5)} \text{ \AA}; \quad c = 6,16 \text{ \AA}; \quad c/a = 1,55_{(7)}$$

1) I. OFTEDAL, l. c.

Bei den beiden Präparaten mit weniger als 50 Atom-% Tellur scheinen einige der ursprünglichen Reflexe aufgespalten zu sein. Wegen der diffusen Beschaffenheit der DEBYE-Linien ist es jedoch schwer, dies sicher zu entscheiden. Erweist sich die Aufspaltung an Hand schärferer Diagramme als tatsächlich vorhanden, würde es bedeuten, daß bei niedrigeren Tellurkonzentrationen als 50,0 Atom-% eine andere, weniger symmetrische Struktur als die einfache B-8-Struktur vorläge, z. B. etwa eine deformierte B-8-Struktur.

Vorläufig erscheint es aber am sichersten, die eventuelle Aufspaltung unberücksichtigt zu lassen und die Diagramme einfach hexagonal zu indizieren. Tut man das, so findet man für die beiden genannten Präparate die Werte  $a = 3,94$ ,  $c = 6,15$ ,  $c/a = 1,56$ , d. h. für  $a$  und  $c$  etwas kleinere Werte als für die tellurreicheren Präparate. Dieser Befund deutet darauf hin, daß das Homogenitätsgebiet der B-8-Struktur schon etwas unterhalb 50,0 Atom-% Tellur anfängt.

2. **54,55 bis 58,33** Atom-% Tellur. In diesem Gebiet ist ganz sicher eine Aufspaltung einiger Reflexe zu beobachten, die mit zunehmender Tellurkonzentration — oder vielleicht besser mit abnehmender Chromkonzentration<sup>1)</sup> — immer deutlicher wird. Im System Chrom-Schwefel ist in dem genau entsprechenden Konzentrationsbereich eine ähnliche Aufspaltung vorhanden<sup>1)</sup>. Sie wurde dort durch eine monokline Deformation der ursprünglichen hexagonalen Zelle gedeutet. Der Versuch einer monoklinen Indizierung führte, wie Tabelle 4 zeigt, auch hier zu einer durchaus befriedigenden Übereinstimmung zwischen beobachteten und berechneten  $\sin^2 \theta$ -Werten. Tabelle 4 enthält das Ergebnis der Auswertung des Diagramms des Präparates mit 58,33 Atom-% Tellur, das das am besten zu vermessende Diagramm ergibt. Die monokline Zelle ist so gewählt, daß  $\beta > 90^\circ$  ist. Ihre  $a$ -,  $b$ - und  $c$ -Achsen entsprechen dann den  $b$ -,  $a$ - und  $c$ -Achsen der ursprünglichen orthohexagonalen Zelle des B-8-Typs.

Ein ähnliches Ergebnis erhält man bei der Auswertung der Diagramme der Präparate mit 54,55 und 57,1 Atom-% Tellur. Die monoklinen Gitterkonstanten für alle diese Präparate sind in Tabelle 6 enthalten. Der Winkel  $\beta$  ist nirgends viel von  $90^\circ$  verschieden. Die monokline Deformation ist demnach überall ziemlich gering. Am kleinsten ist sie bei 54,55 Atom-%; sie nimmt offenbar mit abnehmender Chromkonzentration erst zu, erreicht ein Maximum in

<sup>1)</sup> Über die Ursache, daß wir im folgenden diese zweite Bezeichnungsweise vorziehen, vgl. H. HARALDSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 234 (1937), 337.

der Nähe von 57 Atom-% Tellur und nimmt dann mit weiter abnehmender Chromkonzentration wieder ab.

Tabelle 4  
Pulverdiagramm des Präparates mit 58,33 Atom-% Tellur  
Cr-Str.  $\lambda_{K\alpha} = 2,287 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_{K\beta} = 2,081 \text{ \AA}$

Intensität beob.	$\Theta$	<i>hkl</i>		$\sin^2 \Theta$ beob.	$\sin^2 \Theta$ ber. monoklin
		Hexagonale Zelle	Monokline Zelle		
ss	20° 3'	$\beta 002$	$\beta 002$	0,1176	0,1172
ss	20° 45'	$\beta 101$	$\beta 201; \beta 111$	0,1255	0,1241; 0,1240
sst	22° 9'	002	002	0,1422	0,1416
ssst	22° 51'	101	201; 111	0,1508	0,1498; 0,1498
sss	27° 42'	$\beta 102$	$\beta 112; \beta 202$	0,2161	0,2129; 0,2140
s	30° 15'	} 102 {	11 $\bar{2}$	0,2538	0,2524
m	30° 33'		112; 202	0,2584	0,2572; 0,2584
sss	32° 6'	$\beta 110$	$\beta 020$	0,2824	0,2820
m	35° 45'	110	020	0,3414	0,3408
sss	36° 48'	$\beta 103$	$\beta 113$	0,3588	0,3604
sss	39° 36'	$\beta 201$	$\beta 221; \beta 401$	0,4063	0,4081; 0,4045
s	40° 54'	} 103 {	11 $\bar{3}$	0,4287	0,4282
st	41° 18'		113	0,4356	0,4354
s	44° 0'	} 112 {	022; 312	0,4835	0,4824; 0,4860
s	44° 27'		221	0,4858	0,4858
sst	48° 42'	201	221; 401	0,4904	0,4906; 0,4882
sss	50° 42'	004	004	0,5644	0,5664
s	60° 57'	202	402; 222	0,5988	0,5992; 0,5992
m	61° 51'	} 203 {	22 $\bar{3}$	0,7643	0,7642
s	64° 51'		223; 403	0,7774	0,7786; 0,7810
m	65° 54'	} 211 {	42 $\bar{1}$	0,8194	0,8194
st	65° 54'		421; 131	0,8320	0,8290; 0,8314

$$\sin^2 \Theta = 0,0230 h^2 + 0,0852 k^2 + 0,0354 l^2 + 0,00120 h l$$

$$a = 6,84 \text{ \AA}; \quad b = 3,92 \text{ \AA} \quad c = 6,08 \text{ \AA}; \quad \beta = 91^\circ 5'$$

3. 60,0 bis etwa 63 Atom-% Tellur. Die Ähnlichkeit der Systeme Chrom-Schwefel und Chrom-Tellur in kristallchemischer Hinsicht geht aber noch weiter. In beiden Systemen verschwindet nämlich in der Nähe von 60 Atom-% Schwefel bzw. Tellur die monokline Deformation und es entsteht wiederum eine hexagonale Struktur vom B-8-Typ. Das in Abb. 5 wiedergegebene Diagramm des Präparates mit 60 Atom-% Tellur zeigt, daß die Aufspaltung der Linien völlig verschwunden ist. Das Diagramm, das einwandfrei zu vermessen ist, läßt sich, wie Tabelle 5 zeigt, ohne weiteres hexagonal indizieren. Die Gitterkonstanten und das Achsenverhältnis sind deutlich kleiner als die entsprechenden Größen für das Präparat mit 50 Atom-% Tellur.

Wie S. 354 erwähnt, hat man auch versucht, ein Präparat der Zusammensetzung CrTe<sub>2</sub>, also mit 66,67 Atom-% Tellur darzustellen. Es gelang aber bei

Tabelle 5  
 Pulverdiagramm des Präparates mit 60,0 Atom-% Tellur  
 Cr-Str.  $\lambda_{K\alpha} = 2,287 \text{ \AA}$ ;  $\lambda_{K\beta} = 2,081 \text{ \AA}$

Intensität beob.	$\Theta$	$hkl$	$\sin^2 \Theta$ beob.	$\sin^2 \Theta$ ber.
sss	20° 12'	$\beta 002$	0,1192	0,1192
s	20° 42'	$\beta 101$	0,1249	0,1242
st	22° 18'	002	0,1440	0,1440
ssst	22° 51'	101	0,1508	0,1500
sss	27° 33'	$\beta 102$	0,2139	0,2136
sst	30° 33'	102	0,2584	0,2580
sss	32° 18'	$\beta 110$	0,2855	0,2832
st	35° 45'	110	0,3414	0,3420
ss	37° 3'	$\beta 103$	0,3631	0,3626
sss	39° 42'	$\beta 201$	0,4080	0,4074
ssst	41° 27'	103	0,4382	0,4380
sst	44° 33'	201	0,4922	0,4920
st	49° 15'	004	0,5739	0,5760
s	50° 42'	202	0,5988	0,6000
ss	56° 12'	$\beta 211$	0,6905	0,6906
sss	60° 36'	$\beta 114$	0,7590	0,7600
sst	62° 6'	203	0,7810	0,7800
sst	66° 0'	211	0,8346	0,8340

$$\sin^2 \Theta = 0,1140 (h^2 + hk + k^2) + 0,0360 l^2 \quad (\alpha\text{-Str.})$$

$$a = 3,91_1 \text{ \AA}; \quad c = 6,02_7 \text{ \AA}; \quad c/a = 1,54_1$$

diesem Versuch nicht, das gesamte Tellur zur Reaktion zu bringen. Nach Entfernen des Überschusses an Tellur durch Erhitzen des Präparates im Einschmelzrohr und Kondensation des entweichenden Tellurs in der leeren Spitze des Rohres, blieb ein Präparat zurück, dessen DEBYE-Diagramm dem des 60%igen nahezu gleich war. Ein Unterschied besteht nur in einer geringen Verschiebung der Linien und dementsprechend etwas anderen Werten für die Gitterkonstanten:  $a = 3,89_8$ ;  $c = 5,97_7$ ;  $c/a = 1,53_8$ . Es zeigt dies, daß das Homogenitätsgebiet der chromarmen B-8-Struktur sich bis etwas über 60 Atom-% Tellur hinaus erstreckt. Wo die Grenze liegt, läßt sich zur Zeit noch nicht sagen. Auch I. OFTEDAL<sup>1)</sup> gibt nur an, daß sich bei dem Versuch der Darstellung eines Präparates  $\text{CrTe}_2$  eine Mischung von Tellur und einer Verbindung mit B-8-Struktur bildete, deren Gitterdimensionen in Übereinstimmung mit unserem Befund geringer waren als die von  $\text{CrTe}$ .

#### VI. Phasenverhältnisse und Mischkristallbildung

Um die Existenzgebiete der nachgewiesenen Strukturen genauer festlegen zu können, sind in Abb. 6 die Gitterkonstanten und die Volumina der Elementarzellen (vgl. Tabelle 6) in Abhängigkeit von der Zusammensetzung aufgetragen. Für die hexagonalen Strukturen sind die Achsen  $a$  und  $c$  der Abbildung zugrunde gelegt, für die monoklinen die entsprechenden Achsen  $b$  und  $c$  und das halbe Volumen ( $V/2$ ) der Elementarzelle.

<sup>1)</sup> I. OFTEDAL, l. c.

Im Gebiet von 50 Atom-% bis wahrscheinlich etwas mehr als 53 Atom-% Tellur bleiben die Gitterdimensionen praktisch konstant<sup>1)</sup>. Dagegen ist der Übergang von der hexagonalen B-8-Struktur in die monokline Struktur mit einer ganz erheblichen Erweiterung der ursprünglichen Zelle verbunden. Dieser Übergang dürfte bei etwa 54 Atom-% Tellur erfolgen, also bei praktisch derselben Konzentration wie im System Chrom-Schwefel. Dort änderten sich die Gitterdimensionen bei dem Übergang von der hexagonalen in die monokline Struktur auf keinen Fall kontinuierlich. Es erscheint deshalb berechtigt, auch hier eine diskontinuierliche Änderung der Gitterdimensionen bei dem Strukturwechsel anzunehmen. Die Zusammensetzung von etwa 54 Atom-% Tellur stellt dann die Grenze zwischen zwei verschiedenen Phasengebieten,  $\alpha$  und  $\beta$ , dar.

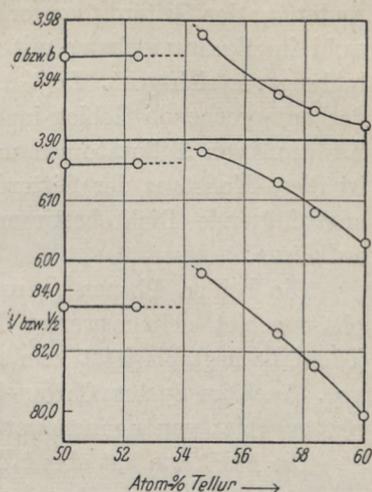


Abb. 6. Gitterdimensionen im System Chrom-Tellur

 Tabelle 6  
 Gitterkonstanten der Chrom-Tellur-Präparate

Atom-% Tellur	a	c	c/a		Volumen der Grund- zelle in Å <sup>3</sup>	Struktur
„33,3“	3,94	6,15	1,56		82,7	} $\alpha$ -B-8- Struktur
„41,2“	3,94	6,15	1,56		82,7	
50,0	3,95 <sub>(5)</sub>	6,16	1,55 <sub>(7)</sub>		83,4 <sub>5</sub>	
52,4	3,95 <sub>(5)</sub>	6,16	1,55 <sub>(7)</sub>		83,4 <sub>5</sub>	
	b	c	a	$\beta$		
54,55	3,97	6,18	6,90	90° 52'	169,2	} Monokline Struktur ( $\beta$ -Phase)
57,1	3,93	6,13	6,86	91° 17'	165,2	
58,33	3,92	6,08	6,84	91° 5'	163,0	
	a	c	c/a			
60,0	3,91 <sub>1</sub>	6,02 <sub>7</sub>	1,54 <sub>1</sub>		79,8 <sub>8</sub>	} $\beta$ -B-8- Struktur
~ 63	3,90	5,97 <sub>7</sub>	1,53 <sub>3</sub>		78,7	

<sup>1)</sup> Vielleicht werden weitere Untersuchungen in dem Gebiet zwischen 52 und 54 Atom-% Tellur zeigen, daß hier in Wirklichkeit eine geringe Zunahme der Gitterdimensionen stattfindet.

Das Existenzgebiet der  $\alpha$ -Phase fängt wahrscheinlich schon etwas unterhalb 50 Atom-% an (vgl. Tabelle 6). Die auffallend geringe Änderung der Gitterdimensionen innerhalb des Existenzgebietes steht wohl im Zusammenhang mit der Art, in welcher die Mischkristallbildung vor sich geht. Legt man dasselbe Schema zugrunde, wie für das entsprechende Gebiet im System Chrom-Schwefel: gleichzeitige Addition von Telluratomen und Subtraktion von Chromatomen, so ist diese Konstanz der Gitterdimensionen nicht überraschend. Noch auszuführende Dichtebestimmungen werden diese Frage endgültig aufklären.

Die beiden Phasen ( $\alpha$  und  $\beta$ ) scheinen nicht durch ein Zweiphasengebiet nennenswerter Breite voneinander getrennt zu sein; jedenfalls liegt bis jetzt kein Anhaltspunkt für eine solche Annahme vor. Auch im System Chrom-Schwefel ist es zweifelhaft, ob ein Zweiphasengebiet von nennenswerter Breite existiert.

Die  $\beta$ -Phase hat ebenfalls ein sehr ausgedehntes Homogenitätsgebiet; denn man darf wohl annehmen, daß die monokline Struktur kontinuierlich (vgl. Abb. 6) in die bei 60 Atom-% Tellur nachgewiesene hexagonale Struktur übergeht. Das Homogenitätsgebiet der  $\beta$ -Phase erstreckt sich demnach von etwa 54 Atom-% bis etwas über 60 Atom-% Tellur, um schließlich von einem Zweiphasengebiet:  $\beta$ -Phase + Tellur, abgelöst zu werden.

Welcher Art die Mischkristallbildung in diesem Gebiet ist, läßt sich mit Sicherheit ebenfalls erst durch Dichtebestimmungen entscheiden. Die Annahme einer Substitution von Chrom- durch — die größeren! — Telluratome kann schon jetzt als widerlegt gelten; denn in diesem Gebiet findet eine ganz erhebliche Kontraktion der Elementarzelle statt, die sowohl auf eine Abnahme der  $b$ -, wie der  $c$ -, wie auch der  $a$ -Achse zurückzuführen ist. Die Mischkristallbildung beruht daher wahrscheinlich, ebenso wie im System Chrom-Schwefel, auf einer Bildung von Leerstellen im Chromgitter. Hierdurch lassen sich wahrscheinlich auch die beobachteten Intensitätsunterschiede in den Reflexen der beiden Präparate mit 50,0 und 60,0 Atom-% Tellur erklären (vgl. Abb. 5). Diese Frage wollen wir aber erst in Verbindung mit den geplanten Dichtebestimmungen näher erörtern.

Die röntgenographischen Ergebnisse stehen im Einklang mit dem magnetochemischen Befund (vgl. S. 362), daß in dem untersuchten Konzentrationsbereich kein Zweiphasengebiet, sondern nur ausgedehnte Lösungsgebiete vorhanden sind. Das Maximum

der Konzentrations-Suszeptibilitätskurven (vgl. Abb. 3 und 4) entspricht dem Übergang der  $\alpha$ -Phase in die  $\beta$ -Phase; es ist dies ganz ähnlich wie im System Chrom-Schwefel, nur daß dort das Maximum, wie bereits S. 359 erwähnt wurde, viel stärker ausgeprägt ist. In beiden Systemen nehmen die Magnetismuswerte mit abnehmender Chromkonzentration im Homogenitätsgebiet der  $\alpha$ -Phase zu, im Homogenitätsgebiet der  $\beta$ -Phase ab. Innerhalb der Homogenitätsgebiete der einzelnen Phasen verlaufen die Suszeptibilitätskurven der Chromtelluride ganz glatt, ein Zeichen, daß hier nirgends irgendwelche Besonderheiten auftreten, während sie im System Chrom-Schwefel zum Teil ein recht verwickeltes Aussehen haben.

Im System Chrom-Schwefel ist der Ferromagnetismus vornehmlich an die  $\alpha$ -B-8-Struktur gebunden. Je mehr Leerstellen im Chromgitter dieser Struktur vorhanden sind, um so stärker magnetisch ist sie. Die monokline Struktur dagegen verliert ihren schwachen Ferromagnetismus schnell, wenn die Zahl der unbesetzten Chromplätze weiter zunimmt. — Im System Chrom-Tellur liegen die Verhältnisse etwas anders, wenn auch der Unterschied mehr quantitativer als qualitativer Art ist. Hier ist die  $\alpha$ -B-8-Struktur ebenfalls ferromagnetisch; die Magnetismuswerte sind jedoch viel größer als im System Chrom-Schwefel, sie nehmen auch hier zu, wenn der Chromgehalt der Mischkristalle abnimmt. Im Gebiet der monoklinen Struktur nimmt der Ferromagnetismus zwar ebenso wie im System Chrom-Schwefel ab; er bleibt jedoch hier bei allen untersuchten Präparaten bestehen. Man kann deshalb nicht die  $\alpha$ -B-8-Struktur allein als den Träger des Ferromagnetismus betrachten, sondern muß auch der monoklinen Struktur diese Eigenschaft zuschreiben. — Beiden Systemen ist gemeinsam, daß die  $\beta$ -B-8-Struktur bei genügend tiefen Temperaturen einen ausgesprochenen ferromagnetischen Charakter aufweist.

Es bestehen somit trotz der vor allem im magnetischen Verhalten vorhandenen Unterschiede zwischen den Systemen Chrom-Schwefel und Chrom-Tellur große Ähnlichkeiten, besonders hinsichtlich der Phasenverhältnisse und der Beziehungen zwischen ihnen und den magnetischen Eigenschaften. Auch zu dem System FeS-FeS<sub>2</sub> besteht, wie früher ausführlich erörtert<sup>1)</sup>, eine gewisse Verwandtschaft, indem die B-8-Struktur in allen drei Systemen Ferromagnetismus aufweist; jedoch sind die Phasenverhältnisse im System FeS-FeS<sub>2</sub> wesentlich anders als in den beiden hier untersuchten Chrom-Chal-

<sup>1)</sup> H. HARALDSEN, Z. anorg. u. allg. Chem. 234 (1937), 372.

kogen-Systemen, da ja dort keine monokline Struktur auftritt, in deren Existenzgebiet der Magnetismus abnimmt, sondern ein Zweiphasengebiet Pyrrhotin-Pyrit, in dem der Ferromagnetismus wegen der geringen Suszeptibilität des Pyrits linear abnimmt. Für unser in der Einleitung schon formuliertes Problem: die Beziehungen zwischen den magnetischen Eigenschaften und den Phasenverhältnissen zu ermitteln, erscheint es aber am wichtigsten, zunächst auf die Ähnlichkeiten zwischen den verschiedenen Systemen hinzuweisen, da die weitere systematische Forschung hieraus am ehesten allgemeine Schlüsse wird ableiten können.

### Zusammenfassung

1. Die Suszeptibilität verschiedener Chrom-Tellurpräparate, hauptsächlich in dem Konzentrationsgebiet 50—60 Atom-% Tellur, wurde bei verschiedenen Temperaturen und Feldstärken gemessen.

2. Sämtliche untersuchten Präparate sind bei passend gewählten Temperaturen ferromagnetisch. Der CURIE-Punkt verschiebt sich mit einer Änderung der Tellurkonzentration. Von 50 bis etwa 57 Atom-% Tellur liegt er zwischen +70 und +80° C, von etwa 57 bis 60 Atom-% sinkt er auf -80° C bei der letztgenannten Konzentration. Oberhalb des CURIE-Punktes befolgen die Suszeptibilitätswerte das CURIE-WEISS'sche Gesetz.

3. Röntgenographische Untersuchungen nach dem DEBYE-SCHERRER-Verfahren zeigen die Existenz von zwei hexagonalen Strukturen vom B-8-Typus an, einer chromreicheren mit einem Existenzgebiet zwischen etwa 50 und 54 Atom-% Tellur, und einer chromärmeren mit kleineren Gitterdimensionen und einem Existenzgebiet um 60 Atom-% Tellur herum. Die Existenzgebiete der beiden hexagonalen Strukturen sind durch das Existenzgebiet einer monoklinen Struktur voneinander getrennt, die eine nur wenig deformierte hexagonale B-8-Struktur darstellt. Der Übergang der chromreichen B-8-Struktur in die monokline Struktur ist mit einer Gittererweiterung verbunden. Mit abnehmender Chromkonzentration geht die monokline Struktur unter gleichzeitiger Gitterkontraktion kontinuierlich in die chromärmere hexagonale Struktur über.

4. Das Homogenitätsgebiet der chromreichen hexagonalen Struktur ( $\alpha$ -Phase) erstreckt sich von etwas unterhalb 50 Atom-% bis etwa 54 Atom-% Tellur. Die monokline Struktur und die sich daraus kontinuierlich bildende chromarme hexagonale Struktur bilden die  $\beta$ -Phase. Das Homogenitätsgebiet dieser Phase erstreckt sich

von etwa 54 bis etwas mehr als 60 Atom-% Tellur. Ein Zweiphasengebiet nennenswerter Breite scheint zwischen den beiden Phasen nicht zu existieren.

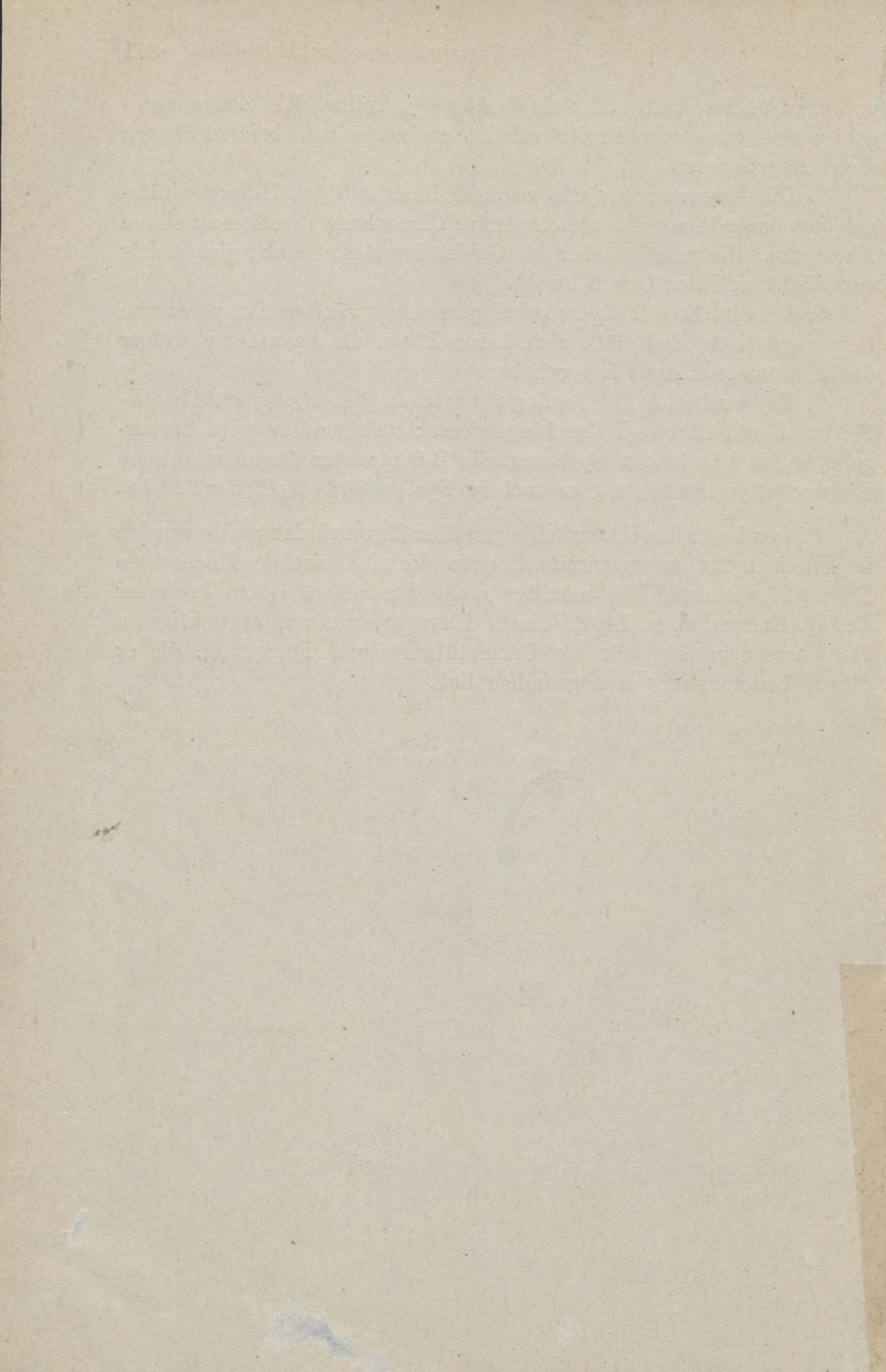
5. Die Magnetismuswerte wachsen innerhalb des Homogenitätsgebietes der  $\alpha$ -Phase mit abnehmender Chromkonzentration zu einem Maximum. Sie nehmen aber im Gebiet der  $\beta$ -Phase ab; gleichzeitig verschiebt sich der CURIE-Punkt.

6. Da sämtliche Präparate bei passend gewählten Temperaturen ferromagnetisch sind, läßt sich keine Phase als besonderer Träger des Ferromagnetismus hervorheben.

7. Es wird auf die Analogie zwischen den Systemen Chrom-Schwefel und Chrom-Tellur hingewiesen; insbesondere wird hervorgehoben, daß in beiden Systemen die B-8-Struktur ferromagnetische Eigenschaften besitzt, wie es auch im System  $\text{FeS}-\text{FeS}_2$  der Fall ist.

Die vorliegenden Untersuchungen über Chromchalkogenide wurden im Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule Danzig ausgeführt. Wir möchten nicht versäumen, Herrn Professor Dr. W. KLEMM, dem Leiter dieses Instituts, unseren aufrichtigsten Dank auszusprechen für die Unterstützung und Förderung, die er diesen Untersuchungen angedeihen ließ.





## Lebenslauf

Am 29. September 1909 wurde ich, ANNA NEUBER, als Tochter des Rektors FRIEDRICH NEUBER in Danzig geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Von Ostern 1916 ab besuchte ich zuerst 3 Jahre lang die Volksschule und anschließend Lyzeum und Oberlyzeum. Am Oberlyzeum der Viktoriaschule in Danzig machte ich im Februar 1929 die Reifeprüfung. Ich habe vom Sommersemester 1929 ab an der Technischen Hochschule Danzig und der Universität Halle Chemie studiert. Im Juli 1933 bestand ich an der Technischen Hochschule Danzig die Diplom-Hauptprüfung. Vom Juni 1934 bis zum Mai 1936 war ich mit der Ausführung meiner Doktorarbeit im Anorganisch-chemischen Institut der Technischen Hochschule Danzig beschäftigt.

Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 28. Mai 1936.



38379

Politechniki Gdańskiej

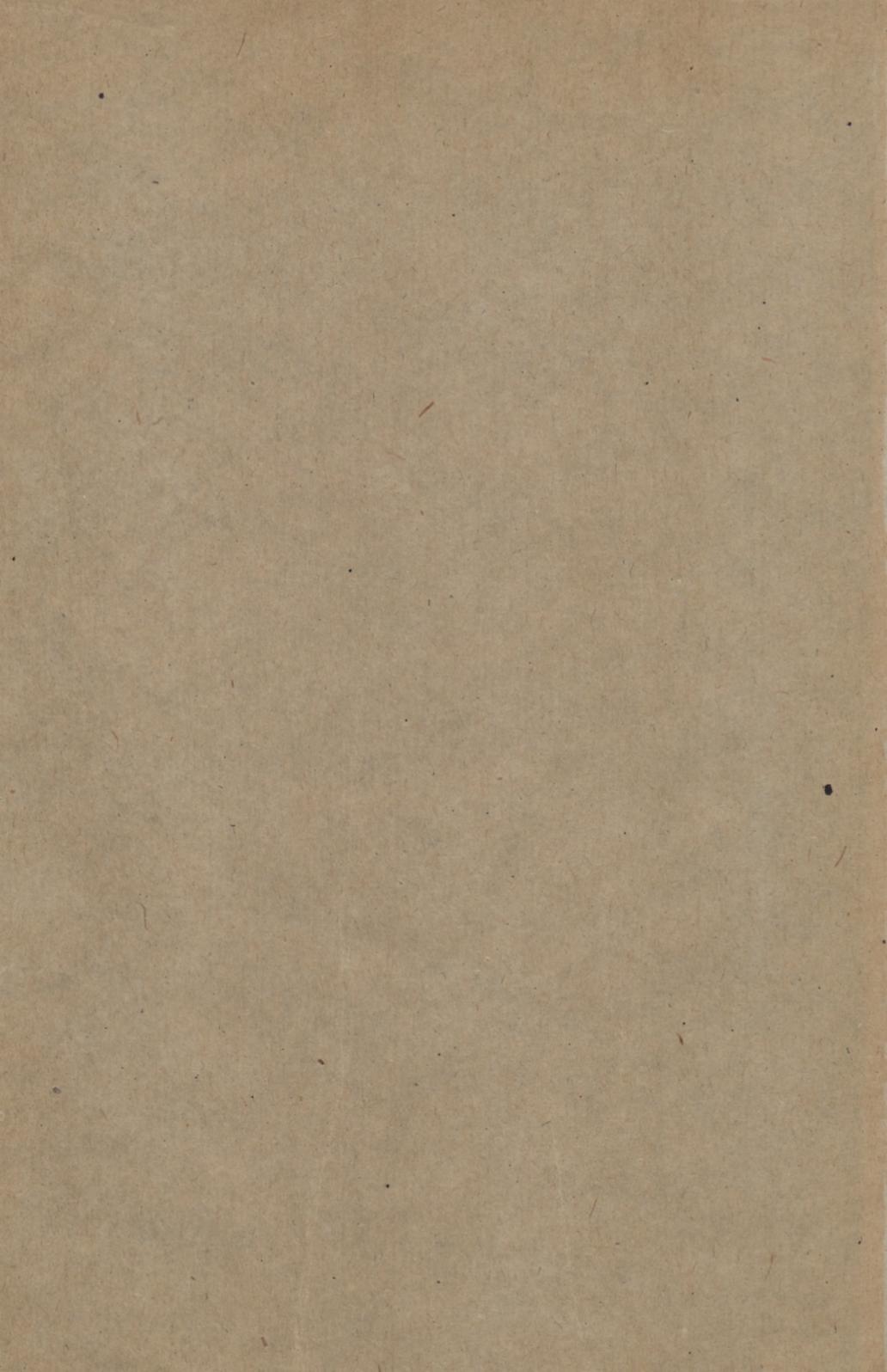
## Lebenslauf

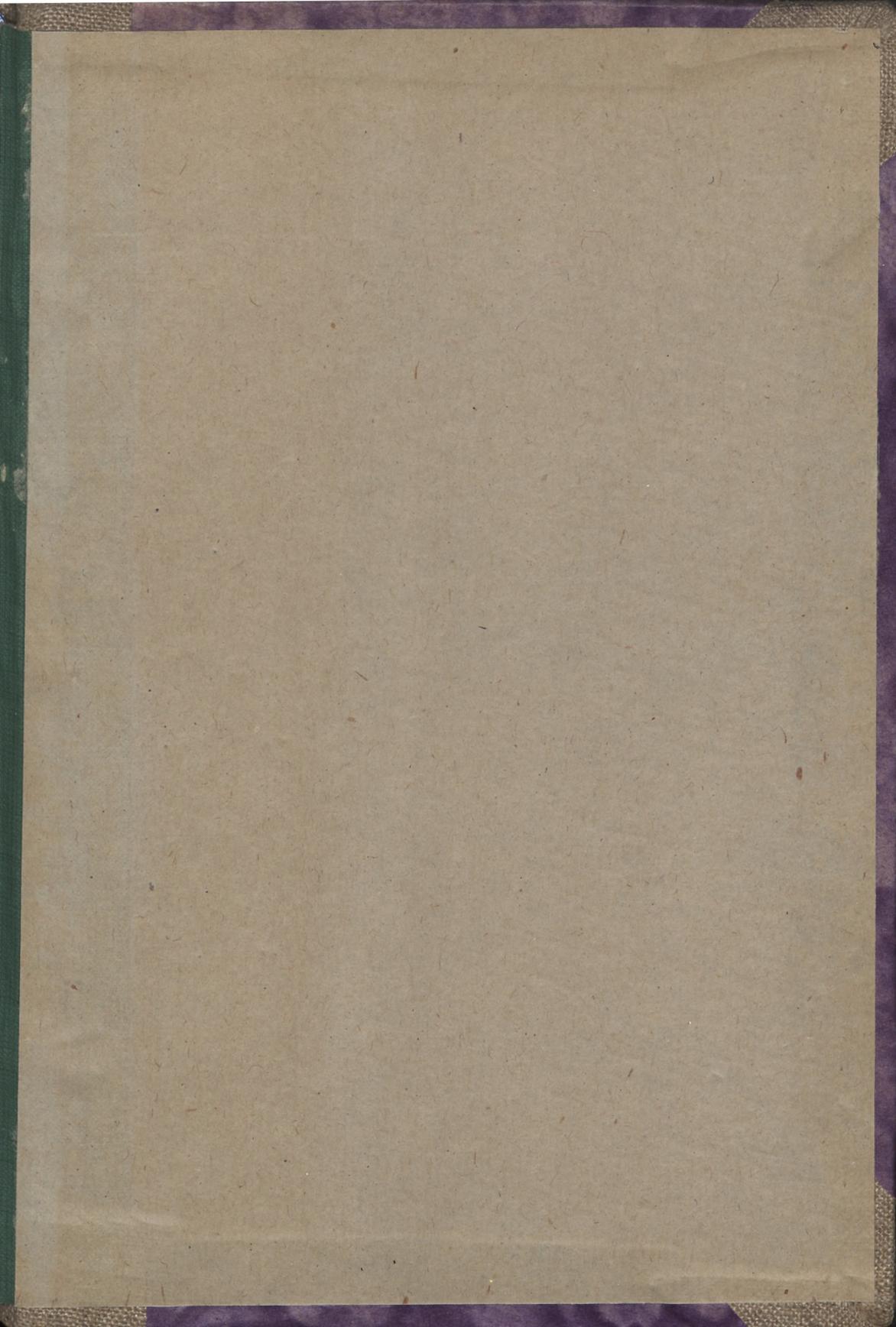
Am 23. September 1899 wurde ich, ANNA NATHAN, als Tochter des Direktors Hermann Nathan in Danzig geboren. Ich bin evangelischer Konfession.

Von Ostern 1918 ab besuchte ich zuerst 3 Jahre lang die Volksschule und anschließend Lyzeum und Oberlyzeum. Am Ostersommer der Vorkriegszeit in Danzig machte ich im Februar 1920 die Reifeprüfung. Ich habe vom Sommersemester 1920 ab an der Technischen Hochschule Danzig und der Universität Halle (Gemeindefachstudium) im Juli 1923 bestand ich an der Technischen Hochschule Danzig die Diplom-Hauptprüfung. Vom Juni 1924 bis zum Mai 1930 war ich mit der Anstellung meiner Doktorarbeit in Abwesenheit am Institut für Technische Hochschullehrer in Danzig beschäftigt.

Die mündliche Doktorprüfung bestand ich am 23. Mai 1930.







BIBLIOTEKA GŁÓWNA

 38379

Politechniki Gdańskiej

383