

*Prof. Lohmeyer*

# Das magnetische Verhalten der Polychalkogenide der Alkalimetalle

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

## Dissertation

Vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Heinrich Sodomann**

aus Nikolai O/S.

Referent: Prof. Dr. W. Klemm

Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm

Tag der Promotion: 15. September 1937

1 9 3 8

---

Großdruckerei H. B. Schulze, Dresden



# Das magnetische Verhalten der Polychalkogenide der Alkalimetalle

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

## Dissertation

Vorgelegt von  
**Dipl.-Ing. Heinrich Sodomann**

aus Nikolai O/S.

Referent: Prof. Dr. W. Klemm

Korreferent: Prof. Dr. E. Glimm

Tag der Promotion: 15. September 1937

1938

---

Großdruckerei H. B. Schulze, Dresden

II 38696

## Lebenslauf

Am 9. Mai 1907 bin ich, Heinrich Karl Sodomann, in Nikolai O/S. als Sohn des Bank-Vorstandsmitgliedes Karl Sodomann geboren, besuchte von 1912 bis 1919 die Volksschule zu Nikolai und hierauf die humanistischen Gymnasien zu Nikolai und Pleß. Nachdem ich im Juni 1928 die Reifeprüfung abgelegt hatte, genügte ich von Juli 1928 bis September 1929 der Militärdienstpflicht in Krakau. Anschließend war ich bei der Provinzial-Hauptkasse in Kattowitz beschäftigt.

Im Wintersemester 1930/31 begann ich mein Studium in der Fachrichtung Chemie an der Technischen Hochschule zu Danzig und legte dort im April 1936 die Diplom-Hauptprüfung ab. In der folgenden Zeit war ich im Anorgan.-Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu Danzig bei Herrn Prof. Dr. W. Klemm mit der Ausführung vorliegender Arbeit beschäftigt.

Am 19. März 1935 habe ich die, im Zusammenhang mit der im Juni 1922 erfolgten Abtretung meiner Heimat, verlorene deutsche Staatsangehörigkeit durch Einbürgerung wieder erworben.

Die mündliche Doktorprüfung fand am 15. September 1937 statt.



B-ka GPG  
D/G 241/57

Die vorliegende Untersuchung wurde auf Anregung von  
Herrn Professor Dr. W. K l e m m im Anorganisch-  
Chemischen Institut der Technischen Hochschule zu  
Danzig von April 1936 bis Juli 1937 ausgeführt.

Herrn Professor Dr. W. K l e m m danke ich an dieser  
Stelle für das Interesse, das er meiner Arbeit stets  
entgegenbrachte, und für die Ueberlassung des Unter-  
suchungsmaterials.

## Einleitung

### A. Die Darstellung der Präparate.

#### I. Die Monochalkogenide.

a) Allgemeines über die Methoden.

b) Einzelheiten.

1. Ausgangsmaterialien.

2. Die Darstellung im einzelnen.

3. Analysen.

#### II. Die Polychalkogenide.

a) Die Darstellung.

b) Die Farbe der Präparate.

### B. Die magnetische Untersuchung.

I. Die Messungen.

II. Die Auswertung der magnetischen Messungen.

### C. Notiz über ein eigenartiges Verhalten einiger Verbindungen bei tiefen Temperaturen.

In letzter Zeit sind eine Reihe von Arbeiten erschienen, die es sich zum Ziel gesetzt hatten, zwischen den zwei möglichen Formeln für die Alkalitetroxyde, nämlich  $\text{MO}_2$  und  $\text{M}_2\text{O}_4$ , zu entscheiden. L. Pauling und E. W. Neumann<sup>1)</sup> haben Kaliumtetroxyd magnetisch untersucht und gefunden, daß die Verbindung paramagnetisch ist. Dieser Befund ermutigte die Verfasser zu der Annahme, daß dem Kaliumtetroxyd nicht die Formel  $\text{K}_2\text{O}_4$ , sondern  $\text{KO}_2$  zukäme, d. h., daß nicht  $\text{O}_4^{2-}$ -Jonen, sondern  $\text{O}_2^{1-}$ -Jonen vorliegen. Da ein  $\text{O}_2^{1-}$ -Jon eine ungerade Elektronenzahl besitzt, sollte es einen Paramagnetismus von 1,73 Magnetonen zeigen. E. W. Neumann fand in der Tat einen Wert etwa dieser Größe. Eine kurz darauf erschienene Arbeit von W. Klemm und H. Sodomann<sup>2)</sup> zeigte jedoch, daß man hier auf magnetischem Wege keine Entscheidung zwischen den beiden Formeln  $\text{MO}_2$  und  $\text{M}_2\text{O}_4$  treffen kann, da wegen des Paramagnetismus des  $\text{O}_2$ -Moleküls auch für ein  $\text{O}_4^{2-}$ -Jon Paramagnetismus durchaus möglich ist. Der gefundene paramagnetische Wert paßt für beide Annahmen gleich gut<sup>3)</sup>. Eine endgültige Klärung dieser Frage wird der röntgenographischen Untersuchung vorbehalten bleiben müssen. W. Kassatochkin und W. Kotow<sup>4)</sup> stellten von Kaliumtetroxyd Debye-Aufnahmen her und fanden eine flächenzentrierte tetragonale Zelle vom  $\text{CaC}_2$ -Typus. Die Struktur ist analog von  $\text{SrO}_2$  und  $\text{BaO}_2$  mit dem Unterschied, daß in diesen  $\text{O}_2^{2-}$ -Jonen vorkommen, während  $\text{KO}_2$   $\text{O}_2^{1-}$ -Jonen enthält. Auf Grund dieses Ergebnisses schreiben sie dem Kaliumtetroxyd die Formel  $\text{KO}_2$  zu. Ob nun diese Untersuchung eine endgültige Entscheidung gestattet, muß noch dahingestellt bleiben, da Einkristalle noch nicht untersucht sind.

<sup>1)</sup> L. Pauling und E. W. Neumann, Journ. Chem. Phys. 2 (1934), 31.

<sup>2)</sup> W. Klemm und H. Sodomann, Z. anorg. u. allg. Chem. Bd. 225 (1935), 273.

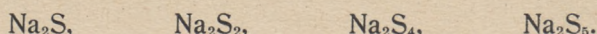
<sup>3)</sup> W. Klemm, Magnetochemie (1936), Akad. Verl.-Ges. m. b. H., Leipzig.

<sup>4)</sup> W. Kassatochkin und W. Kotow, J. Chem. Physics 4. (1936) 458.

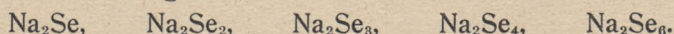
Die Tatsache, daß  $K_2O_4$  paramagnetisch ist, regte an, auch das magnetische Verhalten der Alkalipolychalkogenide zu untersuchen. Nach S. M. Naudé und H. Christy<sup>1)</sup> besitzt nämlich das  $S_2$ -Molekül das gleiche magnetische Moment wie das  $O_2$ -Molekül. Es schien daher nicht unmöglich, daß man auch bei den Alkalipoly-sulfiden (z. B.  $K_2S_4$ ) paramagnetische Vertreter finden würde. Leider sind die Zweistoffsysteme Alkalimetall/Chalkogen nur sehr wenig untersucht. Thermoanalytisch sind folgende Systeme geprüft worden:

Na/S	K/S	Rb/S	Cs/S
Na/Se	—	—	—
Na/Te	—	—	—

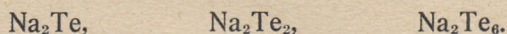
Die modernste thermoanalytische Untersuchung des Systems Na/S stammt von T. G. Pearson und P. L. Robinson<sup>2)</sup>. Es sind folgende Verbindungen festgestellt worden:



Im System Na/Se existieren nach C. H. Mathewson<sup>3)</sup> folgende Verbindungen:



Im System Na/Te stellten Kraus und Glass<sup>4)</sup> thermoanalytisch folgende Verbindungen fest:



Zintl - Goubeau - Dullenkopf<sup>5)</sup> konnten durch potentiometrische Titration einer Suspension von Chalkogen in flüssigem Ammoniak mit einer Lösung von Natriummagnesium in flüssigem Ammoniak das Bestehen noch weiterer „polyanioniger“ Salze nachweisen. Für die Untersuchung der Kristalle haben diese zusätzlichen Verbindungen jedoch keine Bedeutung.

Wesentlich schlechter ist man über die Systeme von Kalium, Rubidium und Caesium unterrichtet. Hier sind die S-haltigen

<sup>1)</sup> S. M. Naudé und H. Christy, Phys. Rev. 37 (1931), 490.

<sup>2)</sup> T. G. Pearson und P. L. Robinson, J. Chem. Soc. London (1930), S. 1473/97.

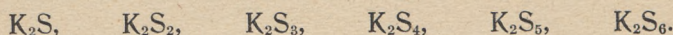
<sup>3)</sup> C. H. Mathewson, J. Amer. Chem. Soc. 29 (1907), 867/80.

<sup>4)</sup> Kraus und Glass, J. Physic. Chem. 33 (1929), 995/99.

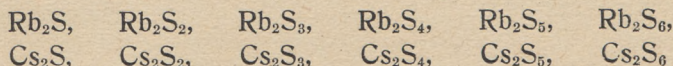
<sup>5)</sup> E. Zintl, I. Goubeau, W. Dullenkopf, Z. physik. Chem. 154 (1931), 1/46.



Systeme untersucht. Die modernste thermoanalytische Untersuchung des Systems K/S stammt von I. S. Thomas und A. Rule<sup>1)</sup>. Folgende Verbindungen sind festgestellt:



Eine thermische Analyse der Systeme K/Se und K/Te liegt nicht vor. Die Systeme Rb/S und Cs/S sind von W. Biltz und Wilke-Dörfurt<sup>2)</sup> thermoanalytisch untersucht und die Verbindungen



sichergestellt worden. Die Systeme Rb/Se, Rb/Te, Cs/Se und Cs/Te sind noch nicht untersucht.

Faßt man die bisher mit Sicherheit bekannten Verbindungen zusammen, so ergibt sich die nachstehende Tabelle:

Na <sub>2</sub> S,	Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ,	—	Na <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ,	Na <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ,	—
Na <sub>2</sub> Se,	Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub> ,	Na <sub>2</sub> Se <sub>3</sub> ,	Na <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ,	—	Na <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>
Na <sub>2</sub> Te,	Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub> ,	—	—	—	Na <sub>2</sub> Te <sub>6</sub>
K <sub>2</sub> S,	K <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ,	K <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ,	K <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ,	K <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ,	K <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
K <sub>2</sub> Se,	?	?	?	?	?
K <sub>2</sub> Te,	?	?	?	?	?
Rb <sub>2</sub> S,	Rb <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ,	Rb <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ,	Rb <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ,	Rb <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ,	Rb <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
Rb <sub>2</sub> Se,	?	?	?	?	?
Rb <sub>2</sub> Te,	?	?	?	?	?
Cs <sub>2</sub> S,	Cs <sub>2</sub> S <sub>2</sub> ,	Cs <sub>2</sub> S <sub>3</sub> ,	Cs <sub>2</sub> S <sub>4</sub> ,	Cs <sub>2</sub> S <sub>5</sub> ,	Cs <sub>2</sub> S <sub>6</sub>
Cs <sub>2</sub> Se,	?	?	?	?	?
Cs <sub>2</sub> Te,	?	?	?	?	?

Wie man sieht, sind die Ergebnisse bisher noch sehr unvollständig. Um für die magnetischen Messungen eine zuverlässige Grundlage zu besitzen, wäre zunächst die Untersuchung der fehlenden Systeme notwendig gewesen. Da dieses jedoch viel Zeit erfordert hätte, ging man so vor, daß man bei den noch nicht geprüften Systemen

<sup>1)</sup> I. S. Thomas und A. Rule, J. Chem. Soc. London 111 (1917), 1063/85.

<sup>2)</sup> W. Biltz und Wilke-Dörfurt, Z. anorgan. allg. Chemie 48 (1906), 305/18.

die Reihen  $M_2Se - M_2Se_4$  bzw.  $M_2Te - M_2Te_4$  untersuchte. Danach war anzunehmen, daß man Stoffe, die im magnetischen Verhalten Sonderheiten zeigen, mit Sicherheit erfassen würde.

## A. Die Darstellung der Präparate

Bei der Herstellung der zu untersuchenden Verbindungen stellte man zunächst die Alkalimonochalkogenide her und synthetisierte dann die Alkalipolychalkogenide durch weitere Hinzugabe von Chalkogen.

Von den zahlreichen Methoden schien für die vorliegende Aufgabe die Arbeitsweise von Hugot<sup>1)</sup> die geeignetste. Bei dieser läßt man berechnete Mengen Alkalimetall und Chalkogen in flüssigem  $NH_3$  aufeinander einwirken. Im einzelnen ging man dabei folgendermaßen vor:

### I. Die Monochalkogenide

#### a) Allgemeines über die Methoden.

Ausgezeichnet reagierten Kalium und Rubidium mit den einzelnen Chalkogenen, so daß man beide Reaktionsteilnehmer in ein Reaktionsgefäß bringen und flüssiges Ammoniak über ihnen kondensieren konnte. Die Reaktion verlief stets vollkommen. Die Apparatur ist in Figur 1 dargestellt und bei der Herstellung des  $K_2S$  näher beschrieben. Nach dieser Methode (Methode 1) sind folgende Präparate gewonnen worden:

$Na_2Se$ ,  $Na_2Te$ ,  $K_2S$ ,  $K_2Se$ ,  $K_2Te$ ,  $Rb_2S$ ,  $Rb_2Se$ ,  $Rb_2Te$ .

Der Versuch,  $Na_2S$  nach der Methode 1 darzustellen, mißlang. Es zeigte sich nämlich, daß das entstandene  $Na_2S$  den noch vorhandenen Schwefel umhüllte und so die Reaktion zum Stillstand brachte. Erst nachdem die Arbeitsmethode geändert war, führte die unter Methode 2 beschriebene Versuchsanordnung zum Erfolg. Bei dieser befindet sich das Alkalimetall in einem Nebengefäß über einer Glasfritte. Durch Extrahieren mit kleinen Mengen Ammoniak

<sup>1)</sup> Hugot, Ann. chim. phys. (7) 21 (1900). Eine moderne Ausführungsform beschreibt F. Weibke, Dipl.-Arbeit, Hannover 1928.

kann das Natriummetall in kleinen Portionen zu der Auflösung von Schwefel in flüssigem Ammoniak hinzugegeben werden. Es entstehen auf diese Art Natriumpolysulfide, die durch weitere Hinzugabe von Natriumlösung bis zum  $\text{Na}_2\text{S}$  abgebaut werden können. Nach dieser Methode lassen sich die vorstehend angeführten Verbindungen ebenfalls gewinnen.

Am schwierigsten gestaltete sich die Herstellung der Caesiummonochalkogenide. Arbeitete man nach der Methode 1, so traten dieselben Schwierigkeiten auf wie beim  $\text{Na}_2\text{S}$ . Nach der für das  $\text{Na}_2\text{S}$  ausgearbeiteten Methode 2 ließen sich die Caesiummonochalkogenide ebenfalls nicht herstellen, da das Caesiummetall bei der Zugabe von Ammoniakgas aufquoll und flüssig wurde, so daß es durch jede Fritte hindurchging und nicht mehr portionsweise in das Reaktionsgefäß zu bringen war. Deshalb wurde eine dritte Apparatur — Figur 3 — entwickelt, in der sich das Caesiummetall nicht über einer Glasfritte befand, sondern in einem seitlichen Ansatz, aus dem es nach Bedarf in kleinen Anteilen in die Reaktionslösung gekippt werden konnte (siehe Methode 3). Caesiumtellurid ließ sich auch auf diesem Wege nicht herstellen. Es wurde daher auf die Untersuchung desselben verzichtet. Bei dieser Verbindung wird man wohl auf die Methode von Bergmann<sup>1)</sup> zurückgreifen müssen.

## b) Einzelheiten der Darstellung.

### 1. Ausgangsmaterialien.

Die verwendeten Chalkogene waren die reinsten Kahlbaumpräparate. Sie wurden stets durch eine Destillation im Hochvakuum einer Hg-Dampfstrahlpumpe gereinigt. Von den verwendeten Alkalimetallen wurden Natrium und Kalium im metallischen Zustande von Kahlbaum bezogen und durch eine Destillation im Hochvakuum gereinigt. Vom Rubidium und Caesium standen die Chloride zur Verfügung. Diese wurden mit Calciummetall reduziert, wobei man nach W. Biltz, F. Weibke und H. Eggers<sup>2)</sup> vorging. Die Präparate wurden wieder destilliert und in einzelne Röhren verteilt,

<sup>1)</sup> A. Bergmann, Z. Anorg. u. allgem. Chem. 231. (1937) 3.

<sup>2)</sup> W. Biltz, F. Weibke u. H. Eggers, Z. Anorg. u. allgem. Chem. 219 (1934), 119.

die abgeschmolzen wurden. Das Ammoniakgas wurde einer Bombe entnommen und durch eine konz. Lösung von KOH, dann zweimal über festes KOH, zweimal über Natriummetalldraht und schließlich noch durch eine hohe Säule von Natriumamid geleitet. Der Stickstoff war ein hochgereinigtes O<sub>2</sub>-freies Gas, das zum Teil von den Osram-Werken, zum Teil von den Linde-Werken zur Verfügung gestellt wurde. Man leitete es zunächst durch eine konzentrierte Lösung von KOH, einmal über festes KOH und schließlich zweimal über Phosphorpentoxyd.

## 2. Die Darstellungen im einzelnen.

### Methode 1 (vergleiche Figur 1).

Man füllt zunächst die sorgfältig gereinigte und getrocknete Apparatur mit Stickstoff. Die gewogene Ampulle mit Kaliummetall, von der die Spitze abgesprengt ist, bringt man in das Ansatzrohr a und schmilzt a oben zu. Nun evakuiert man mit der Oelpumpe, schmilzt das Metall in das Reaktionsgefäß b und zieht das Ansatzrohr a bei c ab. Durch Rückwägung der leeren Ampulle, die in einer evakuierten Apparatur erfolgte, erhält man die genaue Einwaage an Metall. Aus dieser berechnet man die zugehörige Menge Schwefel und bringt sie — nachdem die Apparatur mit Stickstoff gefüllt ist — durch den Schliff d nach b. Dann schließt man die Apparatur, evakuiert mit der Oelpumpe und kondensiert in b Ammoniak. Sind etwa 100 ccm Ammoniak vorhanden, so entfernt man die Kühlung, wartet, bis sich ein kleiner Ueberdruck in der Apparatur eingestellt hat, und öffnet jetzt die Hähne, die die Apparatur über ein KOH-Rohr mit dem Abzug verbindet, so daß stets ein Gasstrom nach außen geht. Die Reaktion geht bei etwa  $-33^{\circ}\text{C}$  in einigen Stunden — je nach der Substanz und der Versuchsmenge — zu Ende. Das Ende der Reaktion erkennt man daran, daß das Ammoniak farblos wird und sich ein weißer Niederschlag bildet. Da während der Umsetzung das Reaktionsgefäß sich ohne Wärmeschutz in der Zimmerluft befand, ist inzwischen ein Teil — etwa die Hälfte — des Ammoniaks verdampft. Dauert die Umsetzung sehr lange, so kann die Flüssigkeit sich sogar so stark ver-

mindern, daß man erneut Ammoniak kondensieren muß. Den Rest des Ammoniaks, der sich nach beendigter Umsetzung noch im Rohr befindet, läßt man in gleicher Weise verdampfen. Gegen Schluß empfiehlt es sich, das Reaktionsrohr in einen Weinhold-Becher zu setzen, damit die letzten Anteile nicht zu heftig verdampfen und das Sulfid umherschleudern. Zuletzt evakuiert man längere Zeit mit der Oelpumpe und erwärmt das Präparat etwa eine halbe Stunde auf  $400^{\circ}$  —  $500^{\circ}$  C, da es sonst gegen Luft und Feuchtigkeit zu sehr empfindlich ist. Man pulvert dann das Präparat durch vorsichtiges Schütteln und verteilt es durch Klippen der Apparatur in die Ampullen und das Meßröhrchen. Das letztere wird unter Vakuum abgeschmolzen, die Ampullen dagegen unter Stickstoff von 1 Atm.

### Methode 2.

Bei der Methode 2 wurde die in Figur 2 dargestellte Apparatur benutzt, die im Gegensatz zu der in Figur 1 dargestellten aus zwei Rohren besteht, von denen das eine in seinem Unterteil eine Glasfritte enthält. Das Einschmelzen einer bekannten Menge Alkalimetall in das Ansatzrohr a erfolgt so, wie bei der Methode 1. Den der Alkalimetallmenge entsprechenden Schwefel schüttet man durch den Schliff d in das mit Stickstoff gefüllte Reaktionsgefäß e. Man schließt die Apparatur, evakuiert mit der Oelpumpe und kondensiert zuerst in e Ammoniak. Dann bringt man die Kühlung von e nach b und kondensiert etwa 10 ccm Ammoniak, so daß sich nur ganz wenig Natriummetall lösen kann. Dann entfernt man die Kühlung unter b und öffnet, sobald der Druck größer als 1 Atm. ist, die Hähne, die die Apparatur mit der Atm. verbinden. Der in b langsam entstehende Ueberdruck drückt jetzt die Metall-Lösung nach e. Hier reagiert das Alkalimetall sofort mit dem im Ueberschuß vorhandenen Schwefel unter Bildung von Polysulfiden. Durch ständiges Wiederholen dieser Handhabungen bekommt man langsam alles Alkalimetall nach e, so daß das anfangs entstandene Polysulfid zum Alkalimonosulfid abgebaut wird. Das erhaltene Präparat ist vollkommen einheitlich und weiß. Die weitere Behandlung — Verdampfen des Ammoniaks, Tempern, Umfüllen — erfolgt wie bei der Methode 1.

### Methode 3.

Die bei Methode 3 benutzte Apparatur (Figur 3) besteht nur aus einem Rohr. Das Ansatzrohr a zum Einschmelzen des Alkalimetalls besitzt einen weiteren Ansatz c. Das Einschmelzen des Metalls geschieht im wesentlichen wie bei den früheren Methoden. Man muß jedoch darauf achten, daß das Metall nicht in das Reaktionsgefäß b fließt, sondern sich im Ansatz c sammelt. Nachdem auch hier die berechnete Menge Chalkogen eingefüllt ist, kühlt man bei b und kondensiert Ammoniak. Die Kühlung wird von b nach c gebracht, so daß sich etwas Ammoniak in c kondensiert. Dabei wird das Metall flüssig und quillt stark auf. Bei einiger Uebung gelingt es, diese metallische Flüssigkeit in ganz kleinen Anteilen zu der Schwefellösung hinüberzugießen. Ist die Reaktion beendet, so verfährt man wie bei der Methode 1 beschrieben.

Die auf diesen Wegen hergestellten Alkalimonochalkogenide waren, sofern die Darstellung einwandfrei verlief, farblos. Kleine Unfälle bei einer Darstellung — z. B. Eindringen von Luft in die Apparatur — führten stets zu verfärbten Präparaten, die in der Regel nicht benutzt wurden.

### 3. Analysen.

Obwohl die Zusammensetzung der Präparate bereits durch die Herstellung sichergestellt war, wurden doch in allen Fällen Analysen durchgeführt, da man z. B. mit der Möglichkeit rechnen mußte, daß sich Amid gebildet hatte oder daß das Ammoniak nicht restlos entfernt war.

Bei den Sulfiden bereitete die Analyse keine Schwierigkeiten. Man schloß sie mit  $\text{Na}_2\text{O}_2$  und  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  auf und bestimmte den Schwefel in üblicher Weise als  $\text{BaSO}_4$ . Schwieriger erwies sich die Analyse der Selenide. Nach einer Reihe von Mißerfolgen bewährte sich folgendes Verfahren: Voraussetzung für das Gelingen der Analyse war, daß die Substanz in einem Röhrchen von geringem Durchmesser vorlag. Man öffnete das Röhrchen und brachte es rasch in einen mit einem Schliff verschließbaren Erlenmeyer-Kolben, in dem sich konzentrierte Salpetersäure befand. Es wurde mit

Wasser gekühlt, da sonst der durch die Reaktion hervorgerufene Ueberdruck den Schliff herausdrückte. Hatte die Salpetersäure die ganze Substanz aus dem Röhrchen herausgelöst, so ließ man den Kolben noch einige Stunden verschlossen stehen und schüttelte zwischendurch einige Male kräftig. Man dampfte nun vorsichtig zunächst am Sandbad, später am Wasserbad bis fast zur Trockne ein. Dann nahm man den Rückstand in Wasser auf, machte die Lösung mit Ammoniak alkalisch und säuerte mit einigen Tropfen HCl schwach an. Die Lösung versetzte man nun mit Hydrazinsulfat und erhitzte langsam. Die selenige Säure wurde zu Selen reduziert, das rot ausfiel. Durch weiteres leichtes Kochen wurde der Niederschlag langsam grauschwarz und ballte sich sehr gut zusammen, so daß er leicht abgenutscht werden konnte. Die Tellurbestimmung ist analog zur Selenbestimmung durchgeführt worden. Die Fällung mit Hydrazinsulfat wurde hier in einer 7—15prozentigen HCl-Lösung vorgenommen. Die Analysenergebnisse sind auf Seite 22 zusammengestellt.

## II. Die Polychalkogenide

### a) Darstellung der Polychalkogenide:

Die Alkalipolychalkogenide sind auf synthetischem Wege aus den Alkalimonochalkogeniden und den jeweils berechneten Mengen Chalkogen dargestellt worden. Die in Figur 4 dargestellte Apparatur wurde durch Evakuieren und gleichzeitiges Erhitzen sorgfältig getrocknet, mit Stickstoff gefüllt und geschlossen. In die so vorbereiteten Röhrchen, an die die Meßröhrchen für die magnetische Messung angeschmolzen waren, füllte man schnell die abgewogene Menge Alkalimonochalkogenid. Anschließend gab man die berechnete Menge Chalkogen hinzu, evakuierte mit der Oelpumpe und schmolz die Röhrchen zu. Sie wurden in einem elektrischen Ofen etwa drei Stunden auf die Schmelztemperatur der betreffenden Polyverbindung erhitzt. Die Schmelztemperaturen dieser Verbindungen liegen zwischen  $150^{\circ}$  und  $600^{\circ}$  C. Bei den Verbindungen, bei denen die Schmelzpunkte nicht bekannt waren, ging man so vor, daß man die Temperatur langsam steigerte, bis nach dem Augenschein Schmelzen erfolgte. Bei der Synthese waren die Meßröhr-

chen nach oben gerichtet, die entstehende Schmelze konnte daher nicht in sie hineinfließen. Nach Beendigung der Synthese drehte man die Röhren um, so daß die Meßröhren nach unten gerichtet waren, und steckte sie wiederum in den Ofen. Die Meßröhren füllten sich nun mit der Schmelze. Dabei achtete man darauf, daß die Substanz in den Röhren möglichst lunkerfrei erstarrte. Vollkommen ließ sich dieses allerdings nie erreichen. Infolgedessen darf man an die Meßergebnisse keine allzu großen Genauigkeitsansprüche stellen. Die Präparate wurden ungefähr zwölf Stunden bei Temperaturen, die etwa 50° C unterhalb ihrer Schmelztemperaturen lagen, getempert. Darauf schmolz man die Meßröhren ab und bereitete sie zur magnetischen Messung vor.

### b) Die Farbe der Präparate.

Ueber die Farben der Schwefelverbindungen, die sich voneinander stark unterscheiden, gibt die anschließende Tabelle Auskunft:

Verbindung	Farbe	Verbindung	Farbe
$\text{Na}_2\text{S}$	weiß	$\text{Rb}_2\text{S}$	weiß
$\text{Na}_2\text{S}_2$	gelb	$\text{Rb}_2\text{S}_2$	gelb
$\text{Na}_2\text{S}_3$	braun-gelb	$\text{Rb}_2\text{S}_3$	rot
$\text{Na}_2\text{S}_4$	grau-gelb	$\text{Rb}_2\text{S}_4$	rot-braun
$\text{Na}_2\text{S}_5$	grau-gelb	$\text{Rb}_2\text{S}_5$	braun
		$\text{Rb}_2\text{S}_6$	braun
$\text{K}_2\text{S}$	weiß	$\text{Cs}_2\text{S}$	weiß
$\text{K}_2\text{S}_2$	gelb	$\text{Cs}_2\text{S}_2$	braun-gelb
$\text{K}_2\text{S}_3$	braun	$\text{Cs}_2\text{S}_3$	rot
$\text{K}_2\text{S}_4$	weinrot	$\text{Cs}_2\text{S}_4$	dunkelrot
$\text{K}_2\text{S}_5$	dunkelbraun	$\text{Cs}_2\text{S}_5$	dunkelrot
		$\text{Cs}_2\text{S}_6$	braun

Die Polyselenide sind alle schwarz-grau und haben ein mattes Aussehen. Die Polytelluride sehen grau-schwarz aus und besitzen metallischen Glanz.



## B. Die magnetische Untersuchung

### I. Die Messungen

Die magnetischen Messungen zur Bestimmung der Suszeptibilität/Gramm ( $\chi_g$ ) wurden nach der Zylindermethode bei Zimmertemperatur und der Siedetemperatur des flüssigen Sauerstoffes ( $-183^\circ\text{C}$ ) durchgeführt. Die Präparate wurden stets auf Feldstärkenabhängigkeit geprüft, wobei man Meßfeldstärken von 2000 und 3700 Gaus benutzte. Die Präparate zeigten hinsichtlich ihres  $\chi_g$ -Wertes nie größere Abweichungen als  $\pm 0,01$ . In den anschließenden Tabellen sind die gemittelten  $\chi_g$ - und  $\chi_{\text{Mol}}$ -Werte für Zimmertemperatur zusammengestellt.

Verbindung	$\chi_g \cdot 10^6$		$\chi_{\text{Mol}} \cdot 10^6$	
	$-183^\circ$	$+20^\circ$	$+20^\circ$	
$\text{Na}_2\text{S}$	-0,49	-0,50	-39	> 14
$\text{Na}_2\text{S}_2$	-0,47 <sub>5</sub>	-0,48	-53	> 15
$\text{Na}_2\text{S}_3$	-0,46 <sub>5</sub>	-0,48	-68	$\pm 3$ > 16
$\text{Na}_2\text{S}_4$	-0,46 <sub>5</sub>	-0,48	-84	> 16
$\text{Na}_2\text{S}_5$	-0,47	-0,48	-99	> 15
$\text{K}_2\text{S}$	-0,55	-0,54	-60	> 11
$\text{K}_2\text{S}_2$	-0,50 <sub>5</sub>	-0,50	-71	> 9
$\text{K}_2\text{S}_3$	—	-0,46	-80	$\pm 3$ > 9
$\text{K}_2\text{S}_4$	-0,44	-0,43	-89	> 9
$\text{K}_2\text{S}_5$	-0,41 <sub>5</sub>	-0,41	-98	> 9
$\text{Rb}_2\text{S}$	-0,38 <sub>5</sub>	-0,39 <sub>5</sub>	-80	> 10
$\text{Rb}_2\text{S}_2$	-0,38	-0,38 <sub>5</sub>	-90	$\pm 2$ > 10
$\text{Rb}_2\text{S}_3$	—	-0,37 <sub>5</sub>	-100	> 11
$\text{Rb}_2\text{S}_4$	-0,36 <sub>6</sub>	-0,37	-111	> 11
$\text{Rb}_2\text{S}_5$	-0,35 <sub>5</sub>	-0,37	-122	$\pm 4$ > 11
$\text{Rb}_2\text{S}_6$	-0,36	-0,36 <sub>5</sub>	-132	> 10
$\text{Cs}_2\text{S}$	-0,35 <sub>5</sub>	-0,35	-104	> 13
$\text{Cs}_2\text{S}_2$	-0,35	-0,35 <sub>5</sub>	-117	$\pm 3$ > 11
$\text{Cs}_2\text{S}_3$	-0,35	-0,35 <sub>5</sub>	-128	> 11
$\text{Cs}_2\text{S}_4$	-0,34 <sub>5</sub>	-0,35 <sub>5</sub>	-139	> 11
$\text{Cs}_2\text{S}_5$	-0,35	-0,35 <sub>5</sub>	-150	$\pm 5$ > 11
$\text{Cs}_2\text{S}_6$	-0,35	-0,35	-160	> 10

Verbindung	$\chi_g \cdot 10^6$		$\chi_{Mol} \cdot 10^6$		
	- 183°	+ 20°		+ 20°	
Na <sub>2</sub> Se <sup>1)</sup>	-0,54	-0,50	$\pm 0,05$	-60	$\pm 5 > 20$
Na <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	-0,37 <sub>5</sub>	-0,39		-80	$> 19$
Na <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	-0,35 <sub>5</sub>	-0,35	$\pm 0,01$	-99	$\pm 3 > 21$
Na <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	-0,32 <sub>5</sub>	-0,33 <sub>5</sub>		-120	$> 21$
Na <sub>2</sub> Se <sub>6</sub>	-0,34	-0,33 <sub>5</sub>		-174	$\pm 5 > 54:2=27$
K <sub>2</sub> Se	-0,42 <sub>5</sub>	-0,42		-67	$\pm 2 > 25$
K <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	-0,39 <sub>5</sub>	-0,39		-92	$> 25$
K <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	—	-0,37	$\pm 0,01$	-117	$\pm 3 > 21$
K <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	—	-0,35		-138	$\pm 5 > 21$
Rb <sub>2</sub> Se	-0,36 <sub>5</sub>	-0,37		-92	$\pm 2 > 23$
Rb <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	-0,34 <sub>5</sub>	-0,35	$\pm 0,01$	-115	$\pm 3 > 25$
Rb <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	—	-0,34		-140	$> 23$
Rb <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	—	-0,33 <sub>5</sub>		-163	$\pm 5 > 23$
Cs <sub>2</sub> Se	-0,32	-0,33		-114	$\pm 2 > 26$
Cs <sub>2</sub> Se <sub>2</sub>	-0,32 <sub>5</sub>	-0,33	$\pm 0,01$	-140	$\pm 3 > 26$
Cs <sub>2</sub> Se <sub>3</sub>	—	-0,33		-166	$> 26$
Cs <sub>2</sub> Se <sub>4</sub>	-0,31 <sub>5</sub>	-0,33		-192	$\pm 5 > 26$
Na <sub>2</sub> Te	-0,41	-0,43		-75	$\pm 1 > 30$
Na <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	-0,34	-0,35	$\pm 0,01$	-105	$\pm 3 > 32$
Na <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	-0,30 <sub>5</sub>	-0,32		-137	$\pm 5 > 30$
Na <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	-0,29	-0,30		-167	$\pm 5 > 30$
K <sub>2</sub> Te	-0,43 <sub>5</sub>	-0,45		-93	$\pm 2 > 24$
K <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	-0,34 <sub>5</sub>	-0,35	$\pm 0,01$	-117	$\pm 4 > 51$
K <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	-0,36	-0,37		-168	$> 38$
K <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	-0,34 <sub>5</sub>	-0,35		-206	$\pm 6 > 38$
Rb <sub>2</sub> Te	-0,35 <sub>5</sub>	-0,37		-110	$\pm 3 > 27$
Rb <sub>2</sub> Te <sub>2</sub>	-0,32 <sub>5</sub>	-0,32	$\pm 0,01$	-137	$> 45$
Rb <sub>2</sub> Te <sub>3</sub>	-0,32 <sub>5</sub>	-0,33		-182	$\pm 6 > 38$
Rb <sub>2</sub> Te <sub>4</sub>	-0,31 <sub>5</sub>	-0,32		-218	$> 38$

<sup>1)</sup> Der Wert von Na<sub>2</sub>Se liegt auffällig hoch. Eine Erklärung hierfür steht noch aus.

## II. Die Auswertung der magnetischen Messungen

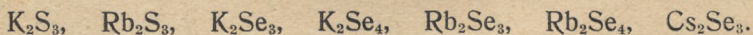
Das Gesamtergebnis der Untersuchung läßt sich wie folgt zusammenfassen:

### 1. Treten paramagnetische Vertreter auf?

Aus den magnetischen Werten ergibt sich, daß ein paramagnetischer Vertreter in den Reihen der Polychalkogenide nicht vorkommt.  $K_2S_4$  verhält sich also magnetisch anders als das Tetroxyd. Die Formulierung  $KS_2$  ist hier sicher auszuschließen. Daß der auch für ein  $S_4^{2-}$ -Jon zu erwartende Paramagnetismus nicht vorhanden ist, kann verschiedene Gründe haben. Der Aufbau der Polysulfide kann überhaupt anders sein als der der Polyoxyde. Es kann aber auch darin begründet sein, daß das  $S_2$ -Molekül durch die polarisierende Wirkung des  $S_2^{2-}$ -Jons stärker verändert wird als das  $O_2$ -Molekül in  $K_2O_4$  durch das  $O_2^{2-}$ -Jon, und daß das  $S_2$ -Molekül daher in einen anderen Elektronenzustand übergegangen ist. Entsprechendes gilt für die übrigen Tetrasulfide, sowie für die entsprechenden Selen- und Tellur-Verbindungen.

### 2. Die Temperaturabhängigkeit.

Das Fehlen von paramagnetischen Erscheinungen bei den Kaliumpolysulfiden wird auch dadurch bestätigt, daß die bei der Temperatur der flüssigen Luft gefundenen Werte sich nicht nennenswert von den Zimmertemperaturwerten unterscheiden. Besonderheiten bezüglich der Temperaturabhängigkeit schienen bei folgenden Stoffen, die auf Seite 21 noch näher behandelt werden, vorhanden zu sein:



Diese Stoffe ließen sich zunächst nicht magnetisch untersuchen, da sie bei tiefen Temperaturen stark an die Wand des Schutzrohres angezogen wurden. Man glaubte zunächst, daß hier ferromagnetische Stoffe vorlagen. Es hat sich jedoch gezeigt, daß dies nicht der Fall ist. Durch eine äußere Versilberung des Meßröhrchens ließ sich nämlich der „Klebe-Effekt“ vollständig beseitigen, so daß die Präparate magnetisch untersucht werden konnten. Hierbei wurde festgestellt, daß die Stoffe auch bei tieferen Temperaturen diamagnetisch sind.

### 3. Besprechung der gefundenen Diamagnetismuswerte.

#### a) Vergleich mit der theoretischen Berechnung.

Die Diamagnetismuswerte von edelgasähnlichen Ionen sind von verschiedenen Autoren berechnet worden. (Vergleiche W. K l e m m, Magnetochemie 1936 Seite 146, 150.) Von diesen Berechnungen zeigen besonders die von A n g u s<sup>1)</sup> ermittelten Werte eine recht gute Uebereinstimmung mit der Erfahrung. Es sind daher in der nachstehenden Tabelle die experimentell gefundenen Werte der Alkali - Monochalkogenide mit den von Angus berechneten zusammengestellt.

Verbindung	$\chi_{\text{Mol}}$ gef.	$\chi_{\text{Mol}}$ ber.
Na <sub>2</sub> S	-39	-40
Na <sub>2</sub> Se	(-60)	-55
Na <sub>2</sub> Te	-75	-78
K <sub>2</sub> S	-60	-59
K <sub>2</sub> Se	-67	-74
K <sub>2</sub> Te	-93	-97
Rb <sub>2</sub> S	-79	-81
Rb <sub>2</sub> Se	-92	-96
Rb <sub>2</sub> Te	-110	-119
Cs <sub>2</sub> S	-104	-107
Cs <sub>2</sub> Se	-114	-122

Die Tabelle zeigt, daß die Uebereinstimmung im allgemeinen ausgezeichnet ist und daß die Abweichungen kaum die Meßfehler überschreiten.

#### b) Die Polychalkogenide.

Da es sich bei der Bildung der Polychalkogenide letzten Endes um die Einlagerung von neutralen Chalkogenatomen in das Gitter der Monochalkogenide handelt, sollte man erwarten, daß sich die Suszeptibilität bei der Einlagerung je eines Chalkogenatoms gerade um die Atomsuszeptibilität des Chalkogens ändert.

<sup>1)</sup> Angus, W. R. Proc. Royal. Soc. A. 136 (1932), 579.

Die Atomsuszeptibilitäten für die einzelnen Chalkogene be-  
tragen:

$$\chi_{S\text{-Atom}} = -15; \quad \chi_{Se\text{-Atom}} = -25; \quad \chi_{Te\text{-Atom}} = -40.^1)$$

In den Tabellen Seite 15 und 16 sind die Differenzen für die ein-  
zelnen Polychalkogenide gebildet. Diese Tabellen zeigen folgendes:

1. Den Zuwachs, der den freien Elementen entspricht, findet man
  - a) bei allen Natrium-Sulfiden,
  - b) bei den Seleniden des Kaliums, Rubidiums und Caesiums, so-  
wie beim Uebergang von  $\text{Na}_2\text{Se}_4$  zu  $\text{Na}_2\text{Se}_6$ ,
  - c) beim Uebergang von  $\text{K}_2\text{Te}_3$  zu  $\text{K}_2\text{Te}_4$ , sowie von  $\text{Rb}_2\text{Te}_3$   
zu  $\text{Rb}_2\text{Te}_4$ .
2. Kleinere Werte, als sie den freien Chalkogenen ent-  
sprechen, findet man
  - a) bei allen Sulfiden des Kaliums, Rubidiums und Caesiums,
  - b) bei den Seleniden des Natriums bis zu  $\text{Na}_2\text{Se}_4$ ,
  - c) bei den Telluriden des Natriums,
  - d) beim Uebergang von  $\text{K}_2\text{Te}$  zu  $\text{K}_2\text{Te}_2$  und von  $\text{Rb}_2\text{Te}$  zu  $\text{Rb}_2\text{Te}_2$ .
3. Größere Werte, als sie den freien Chalkogenen ent-  
sprechen, findet man beim Uebergang von  $\text{K}_2\text{Te}_2$  zu  $\text{K}_2\text{Te}_3$ , so-  
wie von  $\text{Rb}_2\text{Te}_2$  zu  $\text{Rb}_2\text{Te}_3$ .

Eine Deutung dieser Ergebnisse ist zur Zeit noch nicht möglich.

Die Erscheinung, daß der Diamagnetismus von Polyverbindun-  
gen in vielen Fällen kleiner ist, als es der Additivität entspricht,  
bestätigen andere Erfahrungen. So ergibt z. B. eine Untersuchung  
von F. W. Gray und J. Dakers<sup>1)</sup> für die Halogenatome in ver-  
schiedenen Tetralkylammoniumpolyhalogeniden folgende Werte für  
den scheinbaren atomaren Diamagnetismus:

$$\text{Cl} = -13 \cdot 10^{-6}; \quad \text{Br} = -23 \cdot 10^{-6}; \quad \text{J} = -36 \cdot 10^{-6},$$

während die für die Elemente selbst gefundenen Diamagnetismus-  
werte die folgenden sind:

$$\text{Cl} = -20 \cdot 10^{-6}; \quad \text{Br} = -31 \cdot 10^{-6}; \quad \text{J} = -46 \cdot 10^{-6}.$$

<sup>1)</sup> F. W. Gray und J. Dakers, Phil. Mag. (7) 11 (1931), 81.

Eine Erklärung für diese Abweichung läßt sich noch nicht geben. Vielleicht liegt ein mit dem Chalkogengehalt wachsender temperaturunabhängiger Paramagnetismus vor, ähnlich wie bei  $K_2CrO_4$  usw. Dafür würde sprechen, daß alle diese Polyverbindungen gefärbt sind. Es darf aber auch daran erinnert werden, daß nach W. Biltz, W. Klemm, K. Meisel<sup>1)</sup> in derartigen homogenen Komplexen die Raumbeanspruchung des komplex angelagerten Liganden oft kleiner ist, als es dem Atomvolumen entspricht; es könnte daher die gefundene Abnahme des Diamagnetismus auch mit einer Kontraktion der Schwefelatome zusammenhängen.

### Vergleich der gefundenen magnetischen Werte mit den Zustandsdiagrammen.

a) In dem System Na/S, K/S, Rb/S, Cs/S, K/Se, Rb/Se, Cs/Se und Na/Te steigen die Diamagnetismuswerte praktisch linear mit dem Chalkogengehalt an. Hier ist von vornherein ein Vergleich der Diamagnetismuswerte mit dem Zustandsdiagramm gegenstandslos. Ebenso ist hier in den Fällen, in denen ein Zustandsdiagramm noch nicht vorliegt, irgendeine Voraussage über die wirklich existierenden Verbindungen unmöglich.

b) Im System Na/Se läßt sich ein Vergleich mit dem Zustandsdiagramm durchführen. Hier sind die Differenzen in der Verbindungsreihe  $Na_2Se$ ,  $Na_2Se_2$ ,  $Na_2Se_3$ ,  $Na_2Se_4$  untereinander praktisch gleich (ca. 20), während der Zuwachs von  $Na_2Se_4$  zu  $Na_2Se_6$  wesentlich größer ist. Dieser Befund zeigt, daß mindestens die Verbindung  $Na_2Se_4$  existieren muß, was in der Tat der Fall ist.

c) Ferner läßt sich für die thermoanalytisch noch nicht untersuchten Systeme K/Te und Rb/Te voraussagen, daß die Verbindungen  $K_2Te_2$ ,  $K_2Te_3$  sowie  $Rb_2Te_2$  und  $Rb_2Te_3$  existieren müssen, denn sonst wäre der Gang der Differenzen unverständlich. Dagegen läßt sich nichts darüber aussagen, ob die Verbindungen  $K_2Te_4$  und  $Rb_2Te_4$  wirklich existieren; denn der hier gefundene Wert des Zuwachses entspricht gerade dem Wert für das freie Tellur.

<sup>1)</sup> W. Biltz, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, S. 329.

## C. Notiz über ein eigenartiges Verhalten eigener Verbindungen bei tiefen Temperaturen

Bei der magnetischen Untersuchung des  $K_2S_3$  machte man die Beobachtung, daß das Meßröhrchen sofort an der Wand des Schutzrohres festklebte, wenn man das Präparat unter  $-45^\circ C$  abkühlte. Ließ man die Temperatur wieder auf etwa  $-40^\circ C$  steigen, so verschwand diese Erscheinung und man fand wieder Diamagnetismus. Es war naheliegend, diese Erscheinung so zu deuten, daß das  $K_2S_3$  unterhalb  $-45^\circ C$  ferromagnetisch wird und daß schon der geringe remanente Magnetismus des Magneten genügt, um das Präparat so stark zu magnetisieren, daß es infolge der Inhomogenität des Feldes an die Pole herangezogen wird. Ein ganz ähnliches Verhalten fand man auch bei folgenden Verbindungen unterhalb der angegebenen Temperaturen:

$K_2S_3$	$Rb_2S_3$	$K_2Se_3$	$K_2Se_4$	$Rb_2Se_3$	$Rb_2Se_4$	$Cs_2Se_3$
$-45^\circ C$	$-48^\circ C$	$-56^\circ C$	$-65^\circ C$	$-59^\circ C$	$-71^\circ C$	$-167^\circ C$

Bei einer näheren Untersuchung dieser Erscheinung zeigte sich jedoch, daß diese Annahme nicht richtig sein kann. Die Meßröhrchen wurden nämlich auch dann noch an die Wände des Schutzrohres herangezogen, wenn der Versuch außerhalb des Elektromagneten durchgeführt wurde. Durch ein äußeres Magnetfeld war die Richtung, nach der die Anziehung erfolgte, nicht zu beeinflussen.

Man nahm daher an, daß es sich um einen pyroelektrischen Effekt handelt, wie er von Turmalin und einigen anderen Stoffen bekannt ist. Bei pyroelektrischen Stoffen treten während einer Temperaturänderung an den entgegengesetzten Enden eines Kristalls entgegengesetzt geladene Elektrizitäten auf. Es ist durchaus denkbar, daß durch die Aufladung des einen Endes der in einem Röhrchen befindlichen Substanzprobe auf der Oberfläche des Röhrchens Elektrizität induziert wurde, und daß jetzt dieses Ende des Röhrchens — das andere war durch das Aufhängen festgehalten — einer Anziehung an die Wand des Schutzrohres unterlag. Es handelt sich hier wahrscheinlich um dieselbe Erscheinung, die auftritt, wenn man Holundermarkkugeln in die Nähe eines elektrisch geladenen Stabes bringt. Auch in diesem Falle werden die Holundermark-

kügelchen angezogen. Ist diese Auffassung richtig, so mußte der Effekt verschwinden, wenn man das Röhrchen oberflächlich mit einer gut leitenden Oberfläche versah. Das war in der Tat der Fall. Versilberte man die Oberfläche des Meßröhrchens, so trat dieser „Klebe-Effekt“ nicht mehr auf. Unterbrach man jedoch die Versilberung an einer Stelle, so stellte er sich wieder ein.

Hierdurch war die Möglichkeit gegeben, die Annahme, ob es sich um Ferromagnetismus handelt, experimentell zu entscheiden; denn die versilberten Röhrchen konnte man ohne weiteres nach der Zylindermethode magnetisch untersuchen. Die Messung ergab eindeutig, daß die Präparate auch bei tiefen Temperaturen diamagnetisch sind.

Mit dieser Feststellung wurde die ganze Erscheinung für die vorliegende Untersuchung, die sich ja mit dem magnetischen Verhalten befaßte, von geringem Interesse, so daß ihre endgültige Aufklärung zurückgestellt werden konnte.

## Analysergebnisse

S-Best.			Se-Best.			Te-Best.		
Präparat	gef.	ber.	Präparat	gef.	ber.	Präparat	gef.	ber.
Na <sub>2</sub> S	41,4 42,2 41,2	} 41,0	Na <sub>2</sub> Se	63,1 63,0	} 63,26	Na <sub>2</sub> Te	73,3 73,7	} 73,51
K <sub>2</sub> S	29,5 29,0 28,8	} 29,07	K <sub>2</sub> Se	50,4 50,2 50,2	} 50,32	K <sub>2</sub> Te	61,4 61,7	} 61,98
Rb <sub>2</sub> S	15,8 16,0 15,9	} 15,8	Rb <sub>2</sub> Se	31,3 31,4	} 31,60	Rb <sub>2</sub> Te	42,6 42,8	} 42,74
Cs <sub>2</sub> S	11,4 11,0 11,2	} 10,70	Cs <sub>2</sub> Se	23,0 22,8	} 22,90			



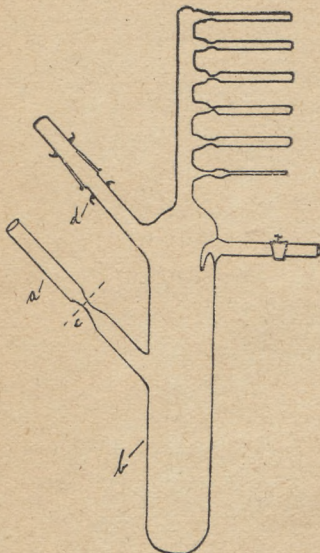


Fig. 1

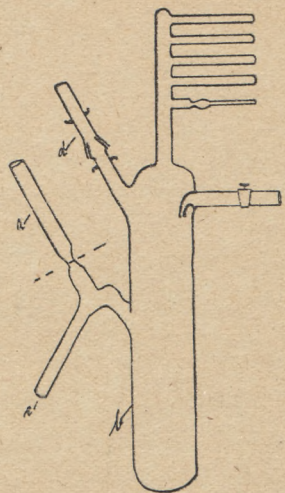


Fig. 3

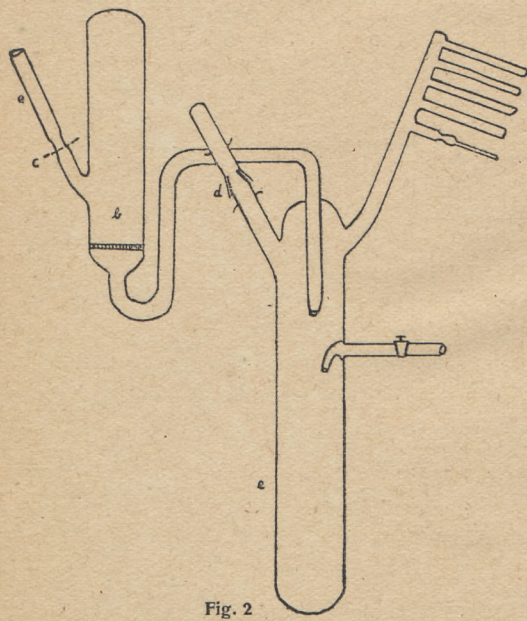


Fig. 2

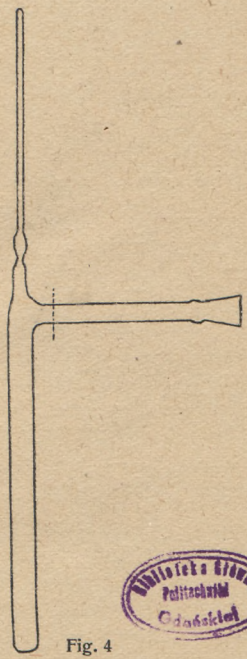


Fig. 4







BIBLIOTEKA GŁÓWNA



38696

Politechniki Gdańskiej