

Umwandlungstemperaturen und Umwandlungswärmen der Alkalihydrosulfide und -selenide

Von W. TEICHERT

Mit 2 Abbildungen im Text

Vor einiger Zeit ist über die Gitter der Alkalihydrochalkogenide berichtet worden¹⁾. Es zeigte sich dabei, daß — mit Ausnahme der Caesiumverbindungen, die zwischen 0° und 200° in einem hochsymmetrischen Gitter, dem CsCl-Typ, kristallisieren — alle Verbindungen in zwei Formen auftreten, dem NaCl-Typ bei höheren Temperaturen und einem hexagonal-rhomboedrischen Typ bei tieferen Temperaturen, den man sich durch eine Stauchung des NaCl-Gitters in Richtung der Raumdiagonale entstanden denken kann. Die Abweichung der Rhomboederwinkel von 90° war auffälligerweise nicht beim NaSH am größten, sondern beim RbSeH.

Für ein tieferes Verständnis der hier vorliegenden Einflüsse ist es nötig, etwas näheres über die Umwandlungstemperaturen und -wärmen zu erfahren. Zu diesem Zweck wurden die Wärmeinhalte der Verbindungen zwischen 0° (bzw. Zimmertemperatur) und Temperaturen, die etwa 30° über der Umwandlungstemperatur lagen, gemessen. Für diese Bestimmungen wurde zunächst das Eiskalorimeter benutzt. Es zeigte sich dabei, daß die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen und -wärmen bei den beiden Natriumverbindungen ohne Schwierigkeiten möglich war. Bei den Kalium- und Rubidiumverbindungen dagegen, deren Umwandlungstemperaturen höher liegen als die der Natriumverbindungen, ergaben sich bei dieser Arbeitsweise Schwierigkeiten, indem offensichtlich beim schnellen Abkühlen von Temperaturen oberhalb des Umwandlungspunktes auf 0° die Rückumwandlung nicht oder nur teilweise stattfand, so daß man die Umwandlungserscheinungen auf diese Art nicht erfassen konnte. Es wurde deshalb für die Kalium- und Rubidiumverbindungen eine andere Versuchsanordnung gewählt, bei der die auf verschiedene

¹⁾ W. TEICHERT u. W. KLEMM, Z. anorg. allg. Chem. **243** (1939), 86.
Z. anorg. allg. Chem. Bd. 247.

Temperaturen erwärmte Probe nicht auf 0° abgekühlt wurde, sondern in ein auf etwa 80° gehaltenes Glycerinbad fiel. Auf diese Weise ließ sich die Umwandlungsverzögerung ohne Schwierigkeit vermeiden.

I. Experimentelles

Über die Handhabung des Eiskalorimeters ist nichts besonderes zu berichten. Die Probe wurde in dünnwandigen Quarzampullen an einem dünnen Zwirnsfaden in einem elektrischen Heizofen aufgehängt, der sich senkrecht über dem inneren Rohr des Eiskalorimeters befand. In diesem Ofen, der zunächst zur Vermeidung von Luftströmungen und damit verbundener ungleichmäßiger Erwärmung der Probe an beiden Seiten mit einem Stopfen verschlossen war, wurde die Probe vorerhitzt, wobei die Temperatur im Ofen mit einem geeichten Quecksilberthermometer gemessen wurde. Nachdem die Temperatur, die auf $0,1^{\circ}$ abgelesen wurde, etwa während 15 bis 20 Minuten konstant geblieben war, entfernte man rasch den unteren Stopfen und ließ die Probe in das Kalorimeterrohr fallen, das zur Erzielung eines gleichmäßigen Wärmeübergangs mit einer geeigneten Übertragungsflüssigkeit gefüllt war; bei Temperaturen unter 100° wurde Äthylalkohol benutzt, über 100° Toluol.

Um zu gewährleisten, daß die Bestimmungen fehlerfrei waren, wurde der Wärmehalt eines massiven Stückes Quarzglas, welches ähnliche Gestalt wie die verwendeten Ampullen hatte, bestimmt. Die erhaltenen Ergebnisse zeigt Tabelle 2. Die Werte stimmen mit den von W. FISCHER¹⁾ ermittelten befriedigend überein.

Tabelle 1
Eiskalorimeter

$t^{\circ}\text{C}$	g Quarz	mg Hg	c_p Quarz, cal/g	
			gef.	ber.
148,0	3,6584	1604,7	0,1913	0,1912
105,8	3,6584	1110,4	0,1852	0,1853,

Das Hochtemperaturkalorimeter²⁾, welches für die Kalium- und Rubidiumverbindungen verwendet wurde, zeigt Abb. 1. Es besteht aus zwei ineinander stehenden, vernickelten Messingbechern, von denen der innere (A) mit etwa 150 cm^2 Glycerin gefüllt war.

¹⁾ W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931), 332.

²⁾ Bei dem Bau dieses Kalorimeters lehnten wir uns an das von W. BILTZ, G. ROHLFFS u. H. U. v. VOGEL, Z. anorg. allg. Chem. **220** (1934), 113, gegebene Kalorimeter an.

Die beiden Becher stehen in einer Holzfassung und sind von einem doppelwandigen Kupfergefäß umgeben, welches mit Paraffinöl gefüllt ist. Das Ölbad wurde mit Hilfe einer elektrischen Heizwicklung, welche über die mit Glasrohr isolierten Metallstäbe *B* geführt war, geheizt. Drei Schraubenrührer dienten zur intensiven Bewegung des Paraffinbades. Ein Kontaktthermometer in Verbindung mit einem Relais sorgte dafür, daß die Temperatur im Heizbad auf etwa 80° konstant gehalten wurde. Durch den äußeren Heizmantel führten drei Öffnungen in den inneren Kalorimeterraum. Von diesen diente *C* zur Aufnahme des Beckmannthermometers, durch *D* fiel die zu messende Substanz aus dem Heizofen in das Kalorimeter, durch *E* schließlich war der Stab eines Glasrührers geführt, durch den der Inhalt von *A* von Hand gerührt werden konnte.

Das Erhitzen der Substanz erfolgte hier ähnlich wie beim Eiskalorimeter in einem elektrischen Ofen, nur war der Ofen über dem Kalorimeter schwenkbar angebracht; er wurde nur zum Einbringen der Substanz über das Kalorimeter geschwenkt, befand sich aber sonst in einiger Entfernung vom Beckmannthermometer.

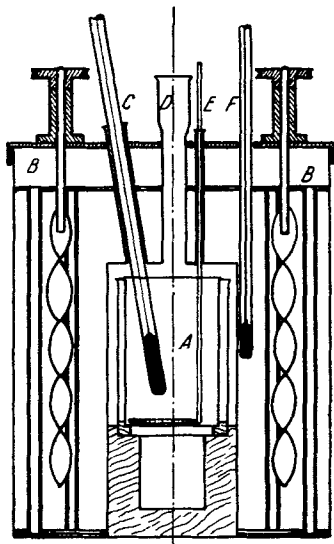


Abb. 1

Hochtemperaturkalorimeter

Zur Eichung des Kalorimeters benutzte man Quarzglas, dessen spezifische Wärme von W. FISCHER¹⁾ auch für höhere Temperaturen genau bestimmt worden ist. Tabelle 2 zeigt eine Reihe von Eichmessungen mit gleich großer Glycerinfüllung. Die Eichung war auf etwa 1% genau durchführbar, eine Genauigkeit, die für diesen Zweck ausreichte.

Tabelle 2
Eichung des Hochtemperaturkalorimeters

t_1 °C (Quarz)	t_2 °C (Glyc.)	Gew. Quarz g	Wärmeeinh. Quarz Qt_1 cal	Wärmeeinh. Quarz Qt_2 cal	ΔQ cal	Δt Glyc.	Wärme- wert cal/°
146,0	78,0	3,8130	106,3	53,9	52,4	0,471	111,3
147,0	78,8	3,8130	106,7	54,3	52,4	0,469	111,7

¹⁾ W. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. **200** (1931), 332.

Bei den Messungen selbst war zu beachten, daß durch jedes Wiederherausnehmen der Ampulle aus dem Glycerinbad eine kleine Menge Glycerin an dem Röhrchen haften blieb, daß also der Wärmewert von Messung zu Messung um ein geringes abnahm. Um hierfür bei den Messungen eine Korrektur in Rechnung setzen zu können, wurde am Anfang und am Ende einer jeden Meßreihe eine Neueichung des Kalorimeters durchgeführt. Die dabei gefundene geringe Abnahme der Wärmekapazität des Kalorimeters wurde dann bei der Auswertung der Messungen unter der Annahme verteilt, daß bei jedem Herausnehmen der Quarzampulle gleichviel Glycerin entnommen wurde.

II. Durchführung der Messungen

Die Proben, über deren Darstellung und Reinheitsprüfung früher berichtet worden ist, waren unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit in Quarzampullen unter Hochvakuum eingeschmolzen worden, welche an einem Ende mit einem kleinen Häkchen zur Befestigung des Fadens versehen waren. Das Gewicht an Quarzglas einer solchen Ampulle betrug ungefähr 1 g, die Füllung an Substanz bewegte sich zwischen 0,7 und 1,5 g.

Beim RbSeH stand nur wenig Substanz zur Verfügung; auch war hier beim Zuschmelzen der Ampulle bei einem kleinen Teil der Probe ein Schmelzen und damit eine geringe Zersetzung nicht zu vermeiden. Die Messungen an dieser Substanz sind daher weniger zuverlässig und dienen in bezug auf die Umwandlungswärme nur zur Orientierung. Die Umwandlungstemperatur wird hierdurch nicht berührt.

Bei der Auswertung des bei einer Messung gefundenen Wärmeeffektes war demnach von der Gesamtwärme der Wärmehalt des Quarzes abzuziehen. Zwei Beispiele für die Art der Berechnung gibt Tabelle 3.

Tabelle 3
Beispiele für die Auswertung

NaSH 0,7337 g Substanz 0,7442 g Quarz						
Eiskalorimeter						
t_1 °C	mg Hg	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	$\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_0)$ kcal/Mol	
85,0	544,6	35,17	11,54	23,63	1,806	
KSH 0,6984 g Substanz 1,0205 g Quarz						
Hochtemperaturkalorimeter						
t_1	t_2	Δt Glyc.	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz}	Q_{Substanz}	$\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_2)$ kcal/Mol
207,3	79,4	0,556	58,38	28,20	30,18	3,240

Die Meßergebnisse sind in Abb. 2 und den Tabellen 4 bis 9 zusammengestellt. Als Endtemperatur t_2 wurde in den Tabellen für das Eiskalorimeter 0° , für das Hochtemperaturkalorimeter die jeweiligen zwischen 78 und 80° liegenden t_2 -Werte eingesetzt. In

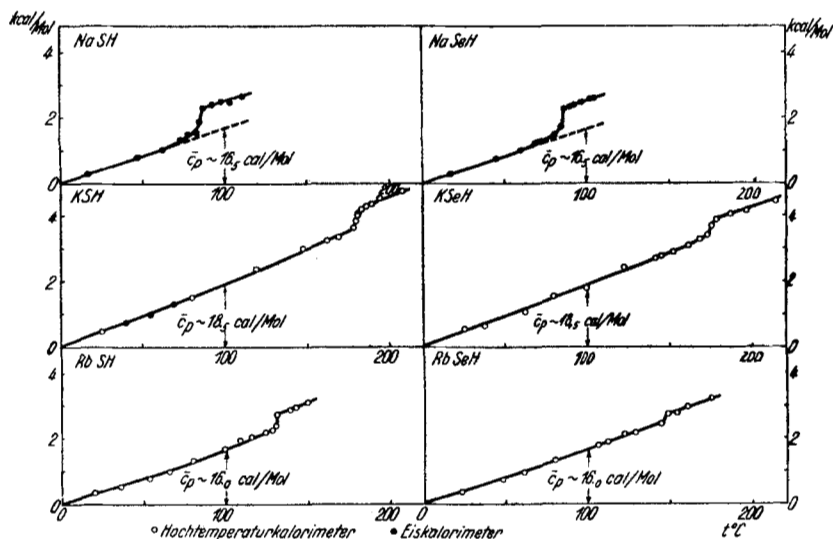


Abb. 2. Wärmehalte/Mol

Abb. 2 dagegen sind die Wärmehalte/Mol des bequemen Vergleichs wegen stets von 0° an aufgetragen, wobei bei den Messungen mit dem Hochtemperaturkalorimeter nur eine geringe Extrapolation erforderlich war.

Tabelle 4
Natriumhydrosulfid NaSH
Wärmehalt/Mol; Eiskalorimeter

t_1 °C	mg Hg	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmehalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_0)$ kcal/Mol
17,0	85,6	5,53	2,54	3,09	0,236
47,1	389,9	25,17	17,11	8,06	0,783
62,6	533,5	33,67	23,04	10,63	1,034
78,5	463,6	29,94	10,60	19,34	1,478
73,6	421,3	27,20	9,90	17,30	1,322
82,5	484,9	31,31	11,18	20,13	1,538
85,0	544,6	35,17	11,54	23,63	1,806
87,9	647,5	41,80	11,96	29,84	2,281
92,5	679,2	43,85	12,63	31,22	2,386
98,0	706,7	45,62	13,44	32,18	2,459
103,8	725,3	46,83	14,29	32,54	2,486
111,0	775,4	50,06	15,44	34,62	2,646

Tabelle 5
Natriumhydroselenid NaSeH
Wärmeinhalt/Mol; (Eiskalorimeter)

t_1 °C	mg Hg	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_0)$ kcal/Mol
17,5	151,5	9,78	5,61	4,17	0,280
45,5	401,9	25,95	14,92	11,03	0,740
60,0	504,1	35,69	20,08	15,61	1,048
69,5	647,5	41,80	23,22	18,58	1,248
71,4	340,0	21,95	12,12	9,83	1,265
81,2	759,8	49,06	27,21	21,85	1,468
85,0	430,0	27,76	14,58	13,18	1,696
87,0	503,0	32,48	14,95	17,53	2,255
89,8	520,3	33,59	15,50	18,09	2,328
92,0	539,0	34,80	15,87	18,93	2,436
95,9	554,4	35,80	16,60	19,20	2,470
101,5	581,6	37,55	17,63	19,92	2,563
104,0	592,3	38,23	18,10	20,13	2,590

Tabelle 6
Kaliumhydrosulfid KSH
Wärmeinhalt/Mol; (Hochtemperaturkalorimeter)

t_1	t_2	Δt Glyc.	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_2)$ kcal/Mol
24,8	79,8	-0,340	-34,58	19,28	-15,30	-1,032
119,0	79,8	+0,263	+27,01	14,57	+12,44	+0,839
148,3	80,1	0,470	47,94	25,78	22,16	1,494
162,0	79,3	0,568	57,54	31,46	26,08	1,759
169,5	79,3	0,609	61,51	34,49	27,02	1,822
178,0	79,5	0,411	43,16	20,89	22,27	2,134
179,5	79,7	0,433	45,12	21,07	24,05	2,350
182,0	78,7	0,440	46,20	22,39	23,81	2,554
183,0	79,0	0,453	47,57	22,56	25,01	2,682
185,1	78,9	0,465	48,83	23,06	25,77	2,763
188,5	78,5	0,485	50,93	24,48	26,45	2,836
194,5	79,8	0,507	53,24	25,09	28,15	3,019
207,3	79,4	0,556	58,38	28,20	30,18	3,236

(Eiskalorimeter)						
t_1 °C	mg Hg	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_0)$ kcal/Mol	
40,0	341,5	22,05	11,05	11,00	0,735	
55,0	461,0	30,18	15,38	14,80	0,989	
69,5	591,5	38,20	19,49	18,71	1,250	

Tabelle 7
Kaliumhydroselenid KSeH
Wärmeinhalt/Mol; (Hochtemperaturkalorimeter)

t_1	t_2	Δt Glyc.	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_2)$ kcal/Mol
25,5	79,0	-0,299	-31,40	15,19	-16,21	-0,993
38,2	79,9	-0,239	-25,14	11,53	-13,61	-0,829
62,6	79,9	-0,106	-11,09	4,87	-6,22	-0,379
99,8	79,7	+0,104	+11,00	5,73	+5,27	+0,321
112,5	78,1	0,257	26,38	12,14	14,69	0,895
141,2	78,9	0,344	38,63	18,55	19,81	1,217
143,5	79,0	0,358	39,81	19,19	20,62	1,256
151,0	78,8	0,401	44,43	21,65	22,78	1,387
161,0	79,2	0,461	50,85	24,80	26,05	1,586
168,0	79,2	0,512	56,01	26,94	29,07	1,770
172,0	78,8	0,533	58,36	28,30	30,06	1,842
174,9	79,0	0,605	65,28	29,20	36,08	2,198
177,5	79,0	0,634	68,79	30,06	38,73	2,359
186,0	79,0	0,689	74,96	32,86	42,10	2,564
195,8	79,4	0,736	79,64	35,98	43,66	2,660
214,0	79,5	0,850	90,69	42,07	48,62	2,962

Tabelle 8
Rubidiumhydrosulfid RbSH
Wärmeinhalt/Mol; (Hochtemperaturkalorimeter)

t_1	t_2	Δt Glyc.	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_2)$ kcal/Mol
19,0	78,8	-0,207	-20,70	13,34	-7,36	-0,970
34,5	78,8	-0,157	-15,67	10,02	-5,65	-0,745
52,4	78,8	-0,098	-9,79	6,04	-3,75	-0,494
64,5	78,7	-0,055	-5,50	3,28	-2,22	-0,293
99,1	78,8	+0,078	+7,57	4,81	+2,76	+0,364
107,1	78,6	0,119	11,56	6,79	4,77	0,629
114,8	79,0	0,145	14,19	8,57	5,62	0,741
123,3	78,3	0,180	17,54	10,83	6,77	0,884
126,6	78,6	0,193	18,79	11,60	7,19	0,948
128,9	78,7	0,206	20,04	12,15	7,89	1,040
130,5	79,0	0,229	22,46	12,47	9,99	1,317
138,3	78,9	0,269	26,52	14,47	12,05	1,588
140,6	78,5	0,279	27,45	15,09	12,36	1,629
148,5	79,0	0,310	30,60	17,03	13,57	1,789

Tabelle 9
Rubidiumhydroselenid RbSeH
Wärmeinhalt/Mol; (Hochtemperaturkalorimeter)

t_1	t_2	Δt Glyc.	Q_{gesamt} cal	Q_{Quarz} cal	Q_{Substanz} cal	Wärmeinhalt $\bar{C}_p \cdot (t_1 - t_2)$ kcal/Mol
22,5	78,5	-0,202	-19,57	12,59	-6,98	-0,913
47,8	78,6	-0,114	-11,05	7,07	-3,98	-0,521
60,2	78,7	-0,069	-6,69	4,28	-2,41	-0,315
105,5	78,8	+0,105	+10,17	6,39	+3,78	+0,494
111,3	78,7	0,127	12,31	7,82	4,49	0,587
121,6	78,8	0,170	16,47	10,35	6,12	0,801
128,9	79,0	0,193	18,70	12,07	6,63	0,867
144,2	79,0	0,257	24,90	16,04	8,86	1,159
147,7	79,0	0,289	28,00	16,92	11,08	1,449
154,0	78,9	0,308	29,85	18,57	11,28	1,475
160,4	79,1	0,338	32,75	20,21	12,57	1,640
147,2	79,0	0,398	38,57	23,88	14,69	1,938

III. Ergebnisse

Aus Abb. 2 ist folgendes zu ersehen:

a) Die Umwandlungstemperaturen. Die Abbildungen ergeben ohne weiteres die Umwandlungstemperaturen, die in Tabelle 10 zusammengefaßt sind.

Tabelle 10
Umwandlungstemperaturen t_U in $^{\circ}\text{C}$

NaSH	85 $^{\circ}$	NaSeH	86 $^{\circ}$
KSH	180 $^{\circ}$	KSeH	175 $^{\circ}$
RbSH	130 $^{\circ}$	RbSeH	147 $^{\circ}$

Es zeigt sich, daß die Umwandlungstemperaturen für die Hydrosulfide und -selenide bei gleichem Kation annähernd gleich sind. Bei einer Variation des Kations steigen sie von der Natrium- zur Kaliumverbindung stark an, um dann zur Rubidiumverbindung wieder etwas abzufallen.

b) Die Umwandlungswärmen lassen sich ebenfalls ohne weiteres aus den Abbildungen entnehmen, sie sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11
Umwandlungswärmen Q_U in kcal/Mol

NaSH	0,7	NaSeH	0,7
KSH	0,5 ₅	KSeH	0,4 ₅
RbSH	0,4	RbSeH	(0,2 ₅)

Die Umwandlungswärmen nehmen von den Natrium- zu den Rubidiumverbindungen ab, wobei die Werte für die Hydroselenide im allgemeinen etwas niedriger liegen als die für die Hydrosulfide. Da der RbSeH -Wert nach S. 117 nicht ganz sicher ist, wurde er geklammert.

IV. Vergleich mit anderen Daten

Tabelle 12 gibt eine Zusammenstellung des Ganges der Rhomboederwinkel α , der Umwandlungstemperaturen t_U und der Umwandlungswärmen Q_U der untersuchten Verbindungen.

Tabelle 12
Verlauf der verschiedenen Eigenschaften

	α	t_U	Q_U		α	t_U	Q_U
NaSH	96° 21'	85°	0,7	NaSeH	96° 27'	86°	0,7
KSH	97° 09'	180°	0,5 _s	KSeH	97° 21'	175°	0,4 _s
RbSH	97° 13'	130°	0,4	RbSeH	98° 07'	147°	(0,2 _s)

Die Tabelle zeigt deutlich, daß ein übersichtlicher Zusammenhang zur Zeit noch nicht zu erkennen ist:

a) Die Abweichung der Rhomboederwinkel α von 90° steigt von der Natrium- zur Rubidiumverbindung und von den Hydrosulfiden zu den -seleniden.

b) Die Umwandlungstemperaturen t_U haben bei den Kaliumverbindungen ein Maximum; zwischen Hydrosulfiden und -seleniden besteht kein wesentlicher Unterschied.

c) Die Umwandlungswärmen Q_U fallen deutlich von der Natrium- zur Rubidiumverbindung und eine Kleinigkeit von den Hydrosulfiden zu den -seleniden.

Wie man sieht, ist irgendeine Gesetzmäßigkeit zwischen diesen Größen nicht festzustellen. Auch der Vergleich mit den Alkali-hydroxyden bringt keine Klarheit; denn nach den Messungen von v. HEVESY¹⁾ findet sich bei den Umwandlungstemperaturen von der Natrium- zur Rubidiumverbindung ein Abfall, während die Umwandlungswärmen in dieser Richtung ansteigen.

¹⁾ G. v. HEVESY, Z. physik. Chem. **73** (1910), 672.

Anhang

Der Verlauf des Wärmeinhalts unterhalb der Umwandlungstemperatur

Nach dem Vorstehenden bieten die Hydrochalkogenide Fragestellungen, die noch nicht gelöst sind. Auch der Verlauf der spezifischen Wärmen unterhalb der Umwandlungstemperaturen ist keineswegs ohne weiteres zu übersehen.

Wie die Abb. 1, S. 115 zeigt, verlaufen die Wärmeinhaltskurven nur annähernd geradlinig, sie sind meist etwas durchgebogen. Schon dies weist darauf hin, daß die Verhältnisse nicht sehr einfach liegen und daß daher bei der Auswertung der spezifischen Wärmen Vorsicht geboten ist.

Weiterhin findet man, daß die spezifischen Wärmen weder innerhalb der untersuchten Verbindungsreihe konstant sind, noch daß sie mit den theoretischen Erwartungen übereinstimmen. Vergleicht man z. B., wie es in Abb. 1 geschehen ist, die mittleren spezifischen Wärmen zwischen 0 und 100⁰¹⁾ miteinander, so erhält man bei den Natrium- und Rubidiumverbindungen Werte zwischen 16 und 17 cal/Mol, bei den Kaliumverbindungen von 18—19 cal/Mol. Es besteht also anscheinend ein Zusammenhang in dem Sinne, daß höhere Umwandlungstemperaturen höheren spezifischen Wärmen entsprechen.

Theoretisch sollte man nach dem KOPP-NEUMANN'schen Gesetz, falls die XH-Gruppe als Ganzes schwingt, eine spezifische Wärme von 12 cal/Mol erwarten. Dazu dürfte noch ein Rotationsanteil (1 cal/Mol) kommen, da nach der Kristallstruktur anzunehmen ist, daß die XH-Gruppen um eine Achse rotieren, die in Richtung der Raumdiagonale liegt. Gegenüber diesen zu erwartenden Wert von etwa 13 cal/Mol sind alle gefundenen spezifischen Wärmen deutlich größer. Es kann dies verschiedene Gründe haben:

- a) Die Schwingungen der XH-Gruppen können schon stark anharmonisch sein.
- b) Es können die XH-Schwingungen bereits teilweise angeregt sein.
- c) Die Umwandlung der Tieftemperaturform in die NaCl-Struktur kann sich schon bei verhältnismäßig weit von dem Umwandlungspunkt entfernten Temperaturen vorbereiten.

Sowohl b) wie c) sind Fragestellungen, die von einem allmeineren Interesse sind. Für c) spricht, daß nach C. D. WEST²⁾

¹⁾ Bei den Natriumverbindungen zwischen 0 und 60°.

²⁾ C. D. WEST, Z. Kryst. 88 (1934), 97.

beim KSH das Achsenverhältnis c/a der hexagonalen Zelle, das bei Zimmertemperatur 2,005 beträgt, bei 150° auf 2,10 ansteigt und sich somit dem der kubischen Symmetrie entsprechenden c/a -Wert 2,45 bereits etwas annähert. Es wäre wichtig, den Gang der Gitterkonstanten systematisch zu untersuchen. Ferner sind Messungen der spezifischen Wärmen bei tieferen Temperaturen und entsprechende Messungen an den Alkalihydroxyden für die weitere Verfolgung der hier angeschnittenen Fragen von Bedeutung.

Herrn Professor Dr. W. KLEMM danke ich für die Bereitstellung der Institutsmittel, der JUSTUS v. LIEBIG-Gesellschaft für ein Stipendium, durch das mir die Weiterführung der Messungen an den Alkalihydrochalkogeniden ermöglicht wurde.

Zusammenfassung

1. Es wurden die Wärmehalte von NaSH, KSH, RbSH, NaSeH, KSeH und RbSeH zwischen 0° bzw. Zimmertemperatur und einer Temperatur, die etwa 30° über dem Umwandlungspunkt liegt, gemessen. Die Messungen wurden zum Teil mit einem Eiskalorimeter, zum Teil mit einem Hochtemperaturkalorimeter durchgeführt.

2. Die Umwandlungstemperaturen steigen von den Na- zu den K-Verbindungen und fallen zu den Rb-Verbindungen wieder ab.

3. Die Umwandlungswärmen fallen von den Na- zu den Rb-Verbindungen deutlich, von den Hydrosulfiden zu den Hydroseleniden etwas ab.

4. Zwischen der Abweichung der Rhomboederwinkel von 90° und den Umwandlungstemperaturen und -wärmen ist ein direkter Zusammenhang nicht zu erkennen.

5. Der Verlauf der spezifischen Wärmen wird erörtert.

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

Bei der Redaktion eingegangen am 4. April 1941.