

Linien gemessenen Werte liegen im Durchschnitt bei etwa  $6000^{\circ}$  K, die für die Mg-II-Linien gemessenen bei etwa  $12\,500^{\circ}$  K und die für die Si-IV-Linien gemessenen bei etwa  $33\,000^{\circ}$  K.

Unsere Messungen bestätigen die Überlegungen von HULDT<sup>2</sup> und zeigen, wie sehr in kondensierten Funkenentladungen die von den Spektrallinien indizierte Tem-

peratur von der Anregungsenergie der benutzten Spektrallinie abhängt.

Einzelheiten sollen später ausführlich mitgeteilt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums und die Bereitstellung apparativer Mittel.

## Über eine tiefblaue Verbindung des Goldes

Von HERMANN LUX und TITUS NIEDERMAIER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München und Institut für anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforsch. **11a**, 613 [1956]; eingegangen am 9. Juni 1956)

Wie wir bereits zeigen konnten<sup>1</sup>, geht Gold beim Schmelzen mit KOH in Sauerstoffatmosphäre bei  $300$  bis  $500^{\circ}$  C völlig farblos in Lösung, falls die Gasphase mehr als etwa 3% Wasserdampf enthält. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit erhält man dagegen Schmelzen von gräsergrüner Farbe.

Da Goldverbindungen dieser Farbe bisher nicht bekannt sind, haben wir die Erscheinung durch Aufnahme der Extinktionskurven näher untersucht. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Schmelzen in trockener Sauerstoffatmosphäre zwei Komponenten enthalten. Neben einer gelblich-braunen, wahrscheinlich als Oxauroat (III) anzusprechenden Verbindung liegt noch eine zweite vor, deren Farbkurve einem tiefen Blau entspricht. Das Verhältnis der beiden Komponenten ist etwas abhängig von der Menge des gelösten Goldes, so daß die Schmelzen auch in reiner Sauerstoffatmosphäre ein um so tieferes Grün zeigen, je mehr Gold gelöst ist.

Setzt man bei konstantem Goldgehalt den Sauerstoffpartialdruck über der Schmelze schrittweise herab, so geht die Farbe schließlich in ein tiefes Tintenblau über. Da die den verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken ent-

sprechenden Farbkurven von beiden Seiten her reversibel einstellbar sind und bei ungefähr  $430\text{ m}\mu$  einen isosbestischen Punkt haben, kann es sich nicht um kolloide Lösungen handeln. Die auffallend tiefe Farbe weist vielmehr darauf hin, daß ein mehrkerniges Komplex-Anion vorliegt, das zwei verschiedene Oxydationsstufen des Goldes – wahrscheinlich +1 und +3 – nebeneinander enthält.

Daß diese Annahme richtig ist, geht weiterhin aus folgendem hervor. Bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken – unterhalb etwa 0,7% O<sub>2</sub> – zeigen die Extinktionskurven, daß noch eine dritte Komponente hinzukommt. Die Farbtiefe erreicht im Dreikomponentensystem bei  $410^{\circ}$  C ein Maximum bei etwa 0,03% O<sub>2</sub>. Spült man nun viele Stunden lang mit reinem Stickstoff, so geht die tiefblaue Farbe allmählich zurück, ohne daß sich metallisches Gold ausscheidet. Die Farbkurven zeigen auch in diesem Fall wieder ein Zweikomponentensystem, dessen andere Komponente wiederum eine gelbliche Farbe, aber von geringerer Intensität aufweist. Wir schreiben diese Farbkurve dem einwertigen Gold zu. Unsere Versuche zeigen somit auch quantitativ, daß die *tiefblaue Farbe ihr Maximum dort erreicht, wo beide Oxydationsstufen in etwa gleicher Konzentration vorliegen*, wie es für den Fall eines gemischten Komplexes erwartet werden muß. Analoge tiefblaue Komplexe entstehen auch in wässriger Lösung.

<sup>1</sup> H. Lux u. T. Niedermaier, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 196 [1955] (HIEBER-Festband).

## Zur magnetischen Suszeptibilität der Alkalimetalle

Von J. APPEL

OSRAM Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforsch. **11a**, 613–615 [1956]; eingegangen am 9. Juni 1956)

Die magnetische Suszeptibilität  $\chi_{\text{ges}}$  der einwertigen Metalle setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

$$\chi_{\text{ges}} = \chi_i + \chi_s + \chi_d ;$$

$\chi_s$  = paramagnetischer Spinanteil,

$\chi_i$  = diamagnetischer Ionenanteil,

$\chi_d$  = LANDAU-PEIERLS-Anteil der Valenz-Elektronen.

Für  $\chi_i$  gelten die von SLATER<sup>1</sup> mittels einer halbempirischen Methode berechneten Ionensuszeptibilitäts-Werte

als die zuverlässigsten.  $\chi_s$  konnte von SCHUMACHER und SLICHTER<sup>2</sup> nach einer kürzlich erschienenen Arbeit für Li und Na über eine magnetische Resonanzmethode ermittelt werden. Die Meßergebnisse sind bis auf 10% in Übereinstimmung mit den berechneten Werten von PINES<sup>3</sup>, der den Einfluß von COULOMB- und Austausch-Wechselwirkung auf den Spinparamagnetismus der Leitungselektronen über die Energie-Gleichung (6) berücksichtigt hat. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse läßt wegen der großen Fehlertoleranzen für die gemessenen Suszeptibilitäten keine quantitative Bestimmung von  $\chi_d$  zu. Qualitativ scheint jedoch bei allen Alkali-

<sup>1</sup> J. G. SLATER, Phil. Rev. **36**, 57 [1930] und W. R. MYERS, Rev. Mod. Phys. **24**, 15 [1952].

<sup>2</sup> R. T. SCHUMACHER u. C. P. SLICHTER, Phys. Rev. **101**, 58 [1956].

<sup>3</sup> D. PINES, Phys. Rev. **95**, 1090 [1954], **92**, 626 [1953].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

metallen die Suszeptibilität  $\chi_d$  kleiner zu sein als bei Voraussetzung freier Elektronen mit

$$E = \frac{\hbar^2}{2 m^*} K^2; \quad (1)$$

$(K_x, K_y, K_z)$  = Wellenvektor,  $|k| = K$ ,  $m^*$  = scheinbare Masse nach PINES<sup>3</sup>, und bei einem Valenzelektron pro Atom zu erwarten ist ( $\chi_d^0$ , vgl. Tab. 1).

Es ist der Zweck der vorliegenden Untersuchung zu zeigen, daß die Diskrepanz über den Einfluß der *Bindung* auf die Bewegung der Leitungselektronen erklärt werden kann. Ob die Bindung der Elektronen noch zudem anisotrop ist:  $E \neq E(K)$ , so daß die Flächen konstanter Energie im *K*-Raum keine Kugeln sind in der Nachbarschaft der Fläche  $E = \zeta$  ( $\zeta$  = FERMISCHE Grenzenergie), läßt sich zur Zeit z. B. an Hand der bisherigen Untersuchungen über die galvanomagnetischen Effekte<sup>5</sup> noch nicht eindeutig entscheiden. Diese Möglichkeit besteht nach neuen Untersuchungen von LJOLJE<sup>6</sup>. Der Autor hat die elektrische Leitfähigkeit der Alkalimetalle im BLOCHSCHEN Grenzfall anisotrop gebundener Elektronen berechnet:

$$E = E_0 + C - 8 |A| \cos(\frac{1}{2} a K_x) \cos(\frac{1}{2} a K_y) \cos(\frac{1}{2} a K_z). \quad (2)$$

$$[\dots] \frac{1}{|\text{grad } E|} = \frac{a}{2} \frac{\sin(\frac{1}{2} a K_x) \sin(\frac{1}{2} a K_y) \cos(\frac{1}{2} a K_z)}{(\cos^2(\frac{1}{2} a K_x) \cos^2(\frac{1}{2} a K_y) + \cos^2(\frac{1}{2} a K_y) \cos^2(\frac{1}{2} a K_z) + \cos^2(\frac{1}{2} a K_z) \cos^2(\frac{1}{2} a K_x))^{1/2}}.$$

Man sieht leicht, daß für die Flächen  $K_z = \pm \pi/a$  der Integrand verschwindet und für die vier übrigen Flächen die Integration über  $\text{tg}(\pm K_{x,y} \cdot a/2)$  aus Symmetriegründen Null ergibt. Somit verschwindet das Integral in (3) und damit  $\chi_d$  im BLOCHSCHEN Grenzfall anisotrop gebundener Elektronen. Aus der Kenntnis der Suszeptibilitäten für die Grenzfälle (1) und (2) folgt für die Alkalimetalle:

$$0 < \chi_d < \chi_d^0 = -\frac{4 m^2 \mu_0^2}{3 m^* \hbar^2} (3 \pi^2 n)^{1/3};$$

$\mu_0$  = BOHRSCHE Magneton,  $n$  = Elektronenkonzentration.

Wir haben schon oben darauf hingewiesen, daß die Voraussetzung für dieses Ergebnis — ein gewisser

Nach den Ergebnissen — u. a.  $T^5$ -Gesetz der elektrischen Leitfähigkeit bei tiefen Temperaturen — ist für den Leitungsmechanismus der Alkalimetalle eine Näherung maßgebend, die zwischen den Näherungen (1) und (2) für freie bzw. anisotrop gebundene Elektronen liegt. Dann müßte das entsprechende auch für die Suszeptibilität der Leitungselektronen gelten. Für den Grenzfall (2) läßt sich  $\chi_d$  leicht nach PEIERLS<sup>7</sup> berechnen. Es ist

$$\chi_d = -\frac{2}{3} \left( \frac{e}{4 \pi c \hbar} \right)^2 \iint_{\text{Fläche } E = \zeta} \left[ \frac{\partial^2 E}{\partial K_x^2} \frac{\partial^2 E}{\partial K_y^2} - \frac{\partial^2 E}{\partial K_x \partial K_y} \right] \frac{dS}{|\text{grad } E|}. \quad (3)$$

Die erste BRILLOUIN-Zone ist für ein kubisch raumzentriertes Gitter nach (2) ein Rhombendodekaeder. Die Fläche  $E = \zeta$  umfaßt bei einem Valenzelektron pro Atom den halben Inhalt der Zone und ist nach (2) der einbeschriebene Würfel mit der Kantenlänge  $2 \pi/a$ :

$$\cos(\frac{1}{2} a K_x) \cos(\frac{1}{2} a K_y) \cos(\frac{1}{2} a K_z) = 0. \quad (4)$$

Für die Würffelflächen ist der Integrand in (3) unter Berücksichtigung von (4) :

anisotroper Bindungsanteil — nicht gesichert ist. Ein experimentelles, qualitatives Maß für die Bindungsanisotropie bei isotroper Stoßzeit erhält man aus den Meßergebnissen über die transversale und insbesondere die longitudinale magnetische Widerstandsänderung. JUSTI und KOHLER<sup>5</sup> erklären die am Na gemessene Widerstandsänderung mit der Stoßzeitanisotropie der Leitungselektronen infolge der starken elastischen Anisotropie des Na. Die Leitungselektronen werden als quasifrei und damit als isotrop gebunden angesehen. Man kann nun leicht zeigen, daß auch dann, wenn die Voraussetzung der isotropen Bindung in allgemeiner Form:  $E = E(|k|)$  — also nicht speziell (1) — beibehalten wird, einerseits die longitudinale Widerstands-

	$\chi_{\text{ges}}^*$ exp.	$\chi_s$ (l. c. <sup>2</sup> ) exp.	$\chi_s$ (l. c. <sup>3</sup> ) theor.	$\chi_i$ (l. c. <sup>1</sup> )	$\chi_d$	$\chi_d^0$ theor.
Li	$1,86 \pm 0,05$	$2,08 \pm 0,1$	1,87	-0,05	-0,14	-0,18
Na	$0,7 \pm 0,03$	$0,95 \pm 0,1$	0,85	-0,17	-0,08	-0,22
K	$0,34 \div 0,47$	—	0,61	-0,31	(0,04 $\div$ 0,17)	-0,19
Rb	$0,11 \div 0,32$	—	0,53	-0,45	(0,03 $\div$ 0,24)	-0,18
Cs	$-0,19 \div 0,44$	—	0,44	-0,55	(-0,08 $\div$ 0,36)	-0,18

Tab. 1. Volumensuszeptibilitäten in  $10^6$  cgs-Einheiten.

\* Li: W. PUGH u. J. E. GOLDMAN, Phys. Rev. **99**, 1633, 1641 [1955]; Na: vgl. BOWERS<sup>4</sup>; K, Rb, Cs: vgl. N. F. MOTT u. H. JONES<sup>7</sup>.

<sup>4</sup> R. BOWERS, Phys. Rev. **100**, 1141 [1955].

<sup>5</sup> E. JUSTI, Ann. Phys. Lpz., 6. Folge, **3**, 183 [1948]; E. JUSTI u. M. KOHLER, Ann. Phys. Lpz., 5. Folge, **36**, 349 [1939].

<sup>6</sup> K. LJOLJE, Z. Phys. **139**, 388 [1954].

<sup>7</sup> R. PEIERLS, Z. Phys. **81**, 186 [1933], s. auch N. F. MOTT u. H. JONES, The Theory of the Properties of Metals and Alloys, Oxford 1936.

änderung verschwindet und andererseits  $\chi_d < \chi_{d0}$  sein kann. Die longitudinale Widerstandsänderung eines anisotropen Leiters ist in schwachen Feldern<sup>8</sup>:

$$\frac{\varrho_H - \varrho_0}{\varrho_0} = -\varrho_0(r + \mu + \xi) H^2. \quad (5)$$

Sind magnetisches und elektrisches Feld in  $x$ -Richtung orientiert, so ist

$$r + \mu + \xi = -\frac{e^4}{4 \pi^3 \hbar^6 c^2} \int \int \tau \left\{ \Omega_x \left( \tau \frac{\partial E}{\partial K_x} \right) \right\}^2 \frac{dS}{|\text{grad } E|}.$$

Fläche  $E = \zeta$

Dabei ist

$$\Omega_x = \frac{\partial E}{\partial K_y} \frac{\partial}{\partial K_z} - \frac{\partial E}{\partial K_z} \frac{\partial}{\partial K_y}$$

Sind die Stoßzeit  $\tau$  und die Elektronenergie  $E$  Funktionen von  $|k|$ , so verschwindet die geschweifte Klammer und damit  $\Delta\varrho/\varrho_0$ . Das Entsprechende gilt für die transversale Widerstandsänderung.

Die Suszeptibilität  $\chi_d\{E(|k|)\}$  berechnen wir nach (3). Schon PEIERLS hat darauf hingewiesen, daß (3) auch für schwächer gebundene Elektronen gilt und mit (1) in richtiger Weise den LANDAUSCHEN Diamagnetismus  $\chi_{d0}$  liefert. Es ist:

$$\chi_d\{E(K)\} = -\frac{e^2}{18 \pi c^2 \hbar^2} \left| \frac{dE}{dK} + 2K \frac{d^2E}{dK^2} \right|_{K=K_0}; \quad (3a)$$

$K_0$  ist derjenige Ausbreitungsvektor, der dem höchsten besetzten Energiezustand — der FERMI-Energie — im Leitungsband entspricht. Für ein Alkalimetall, das Rubidium, ist die Annahme einer isotropen Bindung insoweit gerechtfertigt, als JUSTI<sup>5</sup> keine meßbare Widerstandsänderung bis zu Feldstärken von 40 kG bei 14° K gefunden hat und außerdem nach HALL-Effekt-Messungen von KRAUTZ<sup>9</sup>  $n \approx n_a$  ( $n_a$  = Atomkonzentration) ist. Der naheliegende Ansatz für die Elektronenergie ist in diesem Fall

$$E = (\hbar^2/2 m^*) K^2 + b K^4.$$

Der Koeffizient des  $K^4$ -Gliedes bestimmt nach (3a) die Abweichung der Suszeptibilität von dem entsprechen-

den Wert für freie Elektronen. Eine Abschätzung von  $b$  ist einerseits wegen der Meßgenauigkeit von  $\chi_{d0}$  z. Zt. nicht möglich; andererseits wirken sich auch Korrelations- und Austauschkräfte zwischen den Elektronen im Sinne einer isotropen Bindung auf die Energie eines Elektrons aus:

$$E(K) = \frac{\hbar^2}{2 m^*} K^2 - \frac{e^2 K_0}{2 \pi} \left\{ 1 + \frac{K_0^2 - K^2}{K K_0} \ln \left( \frac{K+K_0}{\beta K_0} \right) - 2 \beta \right. \\ \left. + \frac{\beta^2 K_0^2 + 3 K^2 - K_0^2}{2 K K_0} \right\}. \quad (6)$$

Der Parameter<sup>10</sup>  $\beta$  ist ein Maß für die Abschirmung der COULOMB-Kräfte:

$$\beta = 0,353 \sqrt{r_s}; \quad r_s = \frac{(3/4 \pi n)^{1/3}}{r_0}.$$

$r_s$  ist der mittlere Elektronenabstand in Vielfachen des BOHRschen Radius:  $r_0 = \hbar^2/m e^2$ . Mit (3) und (6) liefert die ausführliche Rechnung als Verhältnis von  $\chi_{d0}^W$  (= Suszeptibilität freier Elektronen unter Berücksichtigung der Elektronen-Wechselwirkung) zu  $\chi_{d0}$ :

$$\frac{\chi_{d0}^W}{\chi_{d0}} = 1 + \frac{r_s}{\pi (18 \pi)^{1/3}} \left\{ \frac{4}{3} - \frac{2}{3} \ln \left( \frac{2}{\beta} \right) - \frac{\beta^2}{2} \right\}. \quad (7)$$

	Li	Na	K	Rb	Cs
$r_s$ (l. c. <sup>3</sup> )	3,22	3,96	4,87	5,18	5,57
$\chi_{d0}^W/\chi_{d0}$	1,10	1,13	1,16	1,17	1,19

Die Berücksichtigung der Elektronen-Wechselwirkung über (3) führt also zu einer geringen Vergrößerung der LANDAUSCHEN diamagnetischen Suszeptibilität des freien Elektronengases. Danach ist im Rahmen des isotropen Modells das  $K^4$ -Glied für die Diskrepanz  $\chi_d < \chi_{d0}^W$  im Falle des Rubidiums verantwortlich.

Herrn Prof. KRAUTZ und Herrn Dr. SCHULTZ danke ich herzlich für wertvolle Diskussionen.

<sup>10</sup> F. J. BLATT, Phys. Rev. **99**, 1735 [1955].

<sup>8</sup> A. H. WILSON, The Theory of Metals, Cambridge 1953.

<sup>9</sup> E. KRAUTZ, Z. Naturforsch. **5a**, 13 [1950].

## BERICHTIGUNG

Zu T. TAKAISHI, The Ionic Absorption of Gases on Semi-Conductors and Their Catalytic Activities, Band **11a**, 286 [1956].

Auf Seite 287, linke Spalte, 12. Zeile in Abschnitt 1, muß es heißen:

„to form two oxygen ions from a molecule of oxygen and two electrons.“

Auf Seite 289, rechte Spalte, muß die 2. Zeile der Gl. (4) lauten:

$$\text{„(E. T.) } = \frac{\partial N_\sigma}{\partial n_\sigma} \left[ \ln(1 - \Theta_\sigma) + \ln \frac{C_\sigma}{1 - C_\sigma} - \ln a_\sigma \right] \text{“.}$$

Auf Seite 290, rechte Spalte, 13. Zeile unter Abb. 2, lies:

$$\text{„} r_S \geq r \geq r_1 \text{“ statt „} r_S \geq r \leq r_1 \text{“.}$$