

#### 4. Ueber die chemischen Wirkungen der Kathodenstrahlen; von G. C. Schmidt.

Dass Kathodenstrahlen lichtempfindliche Stoffe zersetzen, ist eine schon seit längerer Zeit bekannte Thatsache. Die Ursache dieser Erscheinung ist nach Hrn. Goldstein<sup>1)</sup> das Auftreten einer ganz dünnen Schicht von ultravioletttem Licht an der Stelle, wo die Kathodenstrahlen den Körper treffen. Hierdurch erklärt sich zwanglos, dass Kathodenstrahlen auf doppelchromsaurer Kalium, oxalsaurer Eisenoxyd, Chlorsilber etc. photographisch einwirken können.

Man kann sich von dieser Wirkung aber noch eine andere Vorstellung bilden. Nach unserer heutigen Auffassung bestehen die Kathodenstrahlen aus fortgeschleuderten, negativ geladenen kleinen Teilchen, den sogenannten Elektronen. Treffen sie auf ein Salz, z. B. Silberchlorid, welches aus einem positiv geladenen Silber- und einem negativ geladenen Chloratom besteht,

also die Constitution  $\text{Ag}_2^+ \text{Cl}_2^-$ <sup>2)</sup> besitzt, so kann das Elektron nur auf die Weise dauernd festgehalten werden, dass es die eine Valenzladung des Silbers sättigt. Das letztere vermag dann nicht mehr zwei Atome Chlor zu binden, das eine entweicht, verbindet sich mit einem anderen positiv geladenen Elektron oder vereinigt sich auf eine andere Weise zu einem indifferenten Chlormolecul. Es bleibt somit das Silbersubchlorid

$\text{Ag}_2^{+-} \text{Cl}^-$  zurück, bei dem die eine Valenzladung des Silbers durch ein Elektron gesättigt ist. Will man annehmen, dass das Chlor im Silbersubchlorid zweiwertig ist — und das entspricht mehr unseren landläufigen Anschauungen — so muss man noch die weitere Hypothese hinzufügen, dass das negative Elektron zum Chlor hinüberwandert,  $\text{Ag}_2^{+-} \text{Cl}^-$ .

1) E. Goldstein, Wied. Ann. 11. p. 832. 1880; Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 82. 1880.

2) Ich schreibe die Formel aus Bequemlichkeitsgründen doppelt. Die nachfolgenden Ueberlegungen würden dieselben bleiben, wenn man die einfache Formel benutzte.

Ist diese Anschauung richtig, dass die Elektronen direct eine Valenzladung sättigen können, und dass dann das negative Radical, falls es flüchtig ist, entweicht, so müssen die *Kathodenstrahlen alle Verbindungen mit flüchtigen Säureradicalen reduciren*. Ich habe diese Annahme geprüft, sie hat sich durchweg bestätigt.

Die Zahl der Verbindungen, welche zu einer Prüfung geeignet sind, ist eine sehr beschränkte. Da nämlich die Kathodenstrahlen nur die äussersten Schichten zersetzen, also nur minimale Mengen reducirt werden, so müssen die chemischen Reactionen äusserst scharf sein. Gleichwohl habe ich doch Beispiele für die drei Hauptklassen von Verbindungen, bei denen das Metall drei-, zwei-, bez. einwertig ist, auffinden können.

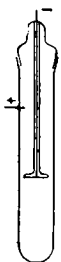


Fig. 1.

*Apparate und Methoden.* Zur Erzeugung der Kathodenstrahlen kamen zwei Methoden zur Verwendung. Bei der ersten enthielt das Rohr eine drahtförmige positive Elektrode aus Platin und eine plattenförmige Kathode, deren Rückseite mit Glimmer bedeckt war. Das Rohr hatte die beistehende Form (Fig. 1).

Die meisten Versuche habe ich mit einer äusseren Kathode angestellt.<sup>1)</sup> Ein ca. 30 cm langes und 3 cm weites Rohr *R* (Fig. 2) war an seinem einen Ende durch den eingeschliffenen und durchbohrten Stöpsel *S* verschlossen.

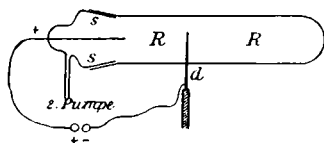


Fig. 2.

Durch denselben ragte die Anode, ein dicker Aluminiumdraht, in das Rohr hinein. Die Kathode bestand aus einem Kupferdraht *d*, der sich an einen isolirenden Griff auf einem isolirten Stab verschieben liess. Die

beiden Elektroden waren mit den Polen einer zwanzigplattigen Influenzmaschine von Toepler verbunden, deren Polkugeln etwa 5 mm voneinander entfernt waren. Durch Verschieben von *d* machte man die verschiedenen Stellen des Rohres zur Kathode. Das Rohr war mit der Pumpe durch ein biegsames Bleirohr verbunden, sodass man den Rohrinhalt kräftig schütteln konnte, ohne die Verbindung mit der Pumpe zu unterbrechen.

1) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 609. 1895.

Diese Methode hat vor der ersten sehr viel Vorzüge, insofern schon bei verhältnismässig hohen Drucken sich Kathodenstrahlen entwickeln, also niemals weit ausgepumpt zu werden braucht.<sup>1)</sup>

*Eisenchlorid.* Zur Verwendung kam sublimirtes, reinstes Eisenchlorid von Merck und Kahlbaum. Beide Präparate gaben mit rotem Blutlaugensalz keine blaue oder grüne Färbung, enthielten also keine Spur von Eisenchlorür. Von einer Reinigung konnte ich daher absehen.

Da die Wirkung der Kathodenstrahlen sich nur auf die äussersten Schichten erstreckt, und ich daher erwartete, dass erst nach längerer Behandlung sich eine Spur von Eisenchlorür würde nachweisen lassen, so verfuhr ich anfangs so, dass ich das Salz ins Rohr schüttete und nun 3—4 Tage die Kathodenstrahlen einwirken liess. Während dieser ganzen Zeit wurde das Rohr heftig geschüttelt. Da sich aber bald ergab, dass beinahe eine Entladung genügte, so habe ich später das Salz höchstens zwischen 15—30 Minuten der Einwirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt. Das Eisenchlorid wurde jetzt in kleine Kästchen aus Papier oder noch besser in Porzellanschiffchen, wie sie der Chemiker zur organischen Analyse benutzt, gebracht, mit Kathodenstrahlen behandelt, dann die oberste Schicht abgekratzt und nach dem Lösen in Wasser mit rotem Blutlaugensalz versetzt. Die blaue, bez. bei Vorhandensein von nur wenig Eisenchlorür grüne Färbung zeigte an, dass das Eisenchlorid reducirt war. Dass hierbei das Papier, also die organische Substanz, keine Rolle spielt, geht schon daraus hervor, dass auch im Porzellanschiffchen die Reduction ebensogut von statten geht, wie im Papierkästchen. Ich überzeugte mich auch noch direct hiervon, indem ich Eisenchlorid einen Tag auf Papier liegen liess. Nach dieser Zeit war das sehr hygroskopische Salz vollständig zerflossen und hatte das Papier durchtränkt, aber es konnte trotzdem keine Spur von Eisenchlorür nachgewiesen werden.

Es fragt sich nun, ist die Wirkung der Kathodenstrahlen eine directe, sättigt das Elektron die eine Valenz des Eisens oder zersetzen die Kathodenstrahlen die Spuren Feuchtigkeit, welche noch im Rohr vorhanden sind, und wirkt erst der Wasserstoff auf das Eisenchlorid ein. Diese Vermutung lag

---

1) Vgl. E. Wiedemann und H. Ebert, Wied. Ann. 48. p. 549. 1893.

nahe, besonders da Hr. Warburg<sup>1)</sup> nachgewiesen hat, dass Glimmlichtstrahlen und positives Licht Bleisuperoxyd reduciren, wenn das Rohr mit Wasserstoff gefüllt ist, und oxydiren, wenn an Stelle von Wasserstoff Sauerstoff eingeführt wird. Um dies zu prüfen, wurde das Rohr mit Stickstoff zehnmal abwechselnd gefüllt und ausgepumpt und darauf das Salz nur ganz kurze Zeit bei einem verhältnismässig hohen Druck (bei äusserer Kathode) behandelt. Es trat auf Zusatz von rotem Blutlaugensalz eine deutliche blaue Färbung ein. Darauf wurde das Rohr mit Wasserstoff mehrere Male abwechselnd ausgepumpt und gefüllt. Nach einer Einwirkung, die ebensolange währte, als im vorhergehenden Fall, war die Färbung nicht intensiver. Hieraus geht hervor, dass die reducirende Wirkung nicht vom Gasinhalt herrührt.

Auch noch auf andere Weise konnte ich mich von der Richtigkeit dieses Schlusses überzeugen. Das mit Eisenchlorid gefüllte Schiffchen wurde zur Hälfte mit Glimmer bedeckt, welches aber in solcher Höhe angebracht wurde, dass etwa vorhandener Wasserstoff mit dem Salz in Berührung kommen konnte. Bei der Prüfung ergab sich, dass der unbedeckte Teil deutlich auf Eisenchlorür reagierte, während im bedeckten Teil, wohin keine Kathodenstrahlen gelangen konnten, keine Spur des Chlorürs nachgewiesen werden konnte.

Es fragt sich, spielt hierbei, wie das Hr. Goldstein annimmt, das ultraviolette Licht eine Rolle. Um dies zu prüfen, wurde die eine Hälfte des Salzes mit einer sehr dünnen Flussspatplatte bedeckt, während die andere direct dem Einfluss der Kathodenstrahlen ausgesetzt wurde. Nach Verlauf einer Stunde wurden beide Seiten mit rotem Blutlaugensalz geprüft; die bedeckte zeigte keine Blaufärbung, die unbedeckte wurde intensiv blau. Versuche mit Quarzplatten ergaben das nämliche.

Es spricht dieser Versuch dagegen, dass eine beim Auftreffen auf dem Flussspat erzeugte Strahlung, bez. ultraviolettes Licht reducirend auf Eisenchlorid wirkt. Dies wurde noch bestätigt durch besondere Versuche, bei denen Eisenchlorid in die Nähe eines Flammenbogens gebracht wurde. Auch hierdurch konnte keine Reduction hervorgerufen werden.

Aus diesen Versuchen kann man mit Sicherheit schliessen,

---

<sup>1)</sup> E. Warburg, Wied. Ann. 54. p. 727. 1895.

dass die Kathodenstrahlen selbst, also die negativ geladenen Elektronen, direct im stande sind, die positiven Valenzladungen des Eisens zu sättigen und dadurch reducirend zu wirken. Im positiven Licht, wo positive und negative Ionen vorhanden sind, findet keine Reduction statt. Eisenchlorid, welches ich vier Stunden im positiven Licht liegen liess, zeigte nach dieser Zeit keine Reaction auf Eisenchlorür.

Mit Hülfe der sehr scharfen Reaction mit rotem Blutlaugensalz konnte ich noch feststellen, wie tief die Kathodenstrahlen in das Salz eindringen. Zu dem Zweck wurde ein Kästchen von 2 cm<sup>2</sup> Oberfläche mit Eisenchlorid gefüllt und längere Zeit der Einwirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt. Darauf wurde die oberflächlichste Schicht abgekratzt und nach dem Lösen in 10 ccm Wasser mit fünf Tropfen rotem Blutlaugensalz versetzt. Es wurde nun eine Lösung von bekanntem Gehalt an Eisenoxydulsulfat hergestellt und so lange verdünnt, bis die Blaufärbung in beiden Fällen identisch war. Nach einer leichten Rechnung ergab sich, dass das Salz ungefähr bis zu einer Schichtdicke von  $10^{-6}$  cm zersetzt war. Diese Zahl, welche natürlich von der Art der Kathodenstrahlen, der Dauer der Einwirkung etc. abhängig ist, giebt nur die Grössenordnung an. Da der Moleculardurchmesser ungefähr  $10^{-8}$  cm beträgt, so werden auch tiefer liegende Molecüle zersetzt.

*Quecksilberchlorid.* Das benutzte Präparat stammte von Merck in Darmstadt, ein zweites aus einer hiesigen Apotheke. Beide waren frei von Quecksilberchlorür. Da die Versuche genau wie beim Eisenchlorid durchgeführt wurden, so kann ich mich bei der Beschreibung derselben kurz fassen. Als Reagenz auf Quecksilberchlorür wurde Ammoniak benutzt, welches bekanntlich mit Quecksilberoxydulsalzen eine intensive schwarze Färbung giebt. Die Reduction erfolgt beinahe augenblicklich; sie erstreckt sich nur auf die oberflächlichste Schicht. Ultraviolette Licht spielt hierbei keine Rolle. Wurde auf das im Kästchen befindliche Salz eine Flusspatplatte derart gelegt, dass sie nur die Mitte bedeckte, so umgab nach dem Uebergiessen mit Ammoniak ein intensiv schwarzer, sich scharf abhebender Rand die weisse Mitte.

*Silberchlorid.* Dass Silberchlorid sich unter den Kathodenstrahlen schwärzt, ist schon seit längerer Zeit bekannt. Dass

die neu entstandene Verbindung die Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{Cl}$  besitzt, konnte ich folgendermaassen beweisen. Zwei gleiche Silberstreifen wurden auf beiden Seiten mit einer dicken Schicht von Silberchlorid durch längeres Eintauchen in Chlorwasser bedeckt. Der eine wurde beiderseitig dem Licht ausgesetzt, der andere durch Kathodenstrahlen verändert und nun das Potential gegen  $\frac{1}{10}$  normal Salzsäure gemessen. Beide unterschieden sich voneinander noch nicht um  $\frac{1}{1000}$  Volt. Da nun auch die sonstigen Eigenschaften der beiden Präparate identisch sind, und wie aus den Versuchen von Luther<sup>1)</sup> hervorgeht, das durch Licht zersetzte Salz die Zusammensetzung  $\text{Ag}_2\text{Cl}$  besitzt, so gilt dies auch von dem durch Kathodenstrahlen umgewandelten Salz.

*Quecksilberchlorür.* Aehnlich wie das Silberchlorid verhält sich das Quecksilberchlorür  $\text{HgCl}$ ; es schwärzt sich intensiv unter den Kathodenstrahlen. Dass dies von einer Reduction herrührt, dürfte nach dem Vorhergehenden sehr wahrscheinlich sein.<sup>2)</sup>

*Haloidsalze der Alkalimetalle.* Dafür, dass die durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen Färbungen an Alkalihaloïden von Subchloriden herrühren, haben E. Wiedemann und ich<sup>3)</sup> eine Reihe von Gründen beigebracht. Die alkalische Reaction, welche auftritt, konnte aber erst nach tagelangem Bestrahlen des Salzes mit Kathodenstrahlen nachgewiesen werden. Ich habe eine grosse Reihe von Versuchen angestellt, um Mittel und Wege zu finden, dieselbe auch nach kürzerer Zeit zu erhalten. Von diesen führte das Emich'sche<sup>4)</sup> Verfahren, welches im wesentlichen darin besteht, die alkalische Reaction auf mit Lackmus getränkter Seidenfaser nachzuweisen, nach einigen Modificationen zum Ziel.

Da die früheren Versuche von E. Wiedemann und mir nicht haben wiederholt werden können<sup>5)</sup>, so beschreibe ich das neue Verfahren etwas ausführlicher.

---

1) R. Luther, Zeitschr. f. phys. Chem. 30. p. 628. 1899.

2) Eine ganze Reihe von anderen Salzen färben sich unter den Kathodenstrahlen intensiv schwarz, so z. B. Bleibromid, Bleijodid. (Vgl. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 205. 1895.)

3) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 64. p. 78. 1898.

4) E. Emich, Monatshefte f. Chemie 22. p. 671. 1901.

5) E. Goldstein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 222. 1901. An dieser Stelle möchte ich Verwahrung einlegen gegen das über diese Arbeit in den Beiblättern 25. p. 629. 1901 erschienene

Um zunächst die Seidenfaser zu färben, wird dieselbe ungefähr  $\frac{1}{2}$  Stunde in reiner roter Lackmuslösung erhitzt, nachher abgespült und getrocknet, wobei die rote Farbe bald einen Stich ins Violette bekommt. Die Färbungen der Präparate werden unter dem Mikroskop beurteilt, wobei Condensatorbeleuchtung und etwa zweihundertfache Vergrößerung erforderlich sind. Um Spuren von Alkali zu entdecken, wird ein einzelner Coconfaden, nachdem man sich unter dem Mikroskop von seiner tadellosen Beschaffenheit überzeugt hat, in die zu untersuchende Flüssigkeit gebracht, sodass das Ende lotrecht eintaucht. Während des Verdunstungsprocesses wird der Lackmusfarbstoff so der Wirkung der sich concentrirenden Lösung ausgesetzt. Bezüglich der Einzelheiten bemerke ich noch, dass Glasgeräte möglichst vermieden wurden.

Grosse Schwierigkeiten hat mir das Bereiten eines vollkommen neutral reagirenden Chlorkaliums bez. Chlornatriums bereitet. Die im Handel vorkommenden, als purissimum bezeichneten Präparate reagiren stets sauer, wovon man sich leicht überzeugen kann, wenn man in mit Phenolphthalein gefärbte, ganz verdünnte Natronlauge, Kochsalz bez. Chlorkalium in der Hitze einträgt. Nach kurzer Zeit verschwindet die rote Färbung. Erhitzt man das Chlorkalium, bis kein Spratzen mehr stattfindet, also bis alle Mutterlauge verflüchtigt ist, so reagirt das Salz schwach alkalisch<sup>1)</sup>; es muss sich also schon bei ca. 800° spurenweise zersetzen.

Referat. Hr. Goldstein schreibt: „So sehr die Erscheinung der grösstenteils stark lichtempfindlichen Nachfarben äusserlich an das Verhalten der lichtempfindlichen Silbersalze erinnert und daher zu einer chemischen Erklärung anregen, so ist es mir dennoch nicht gelungen, einen stichhaltigen Beweis für eine chemische Umlagerung bei der Entstehung der Nachfarben zu erhalten. Die Frage, ob eine blosse physikalische Allotropie vorliegt, bleibt daher weiter eine offene.“ Dies referirt Hr. Precht folgendermaassen: „Erwähnenswert ist endlich, dass bei den festen Alkalihälogeniden im Gegensatz zu E. Wiedemann u. G. C. Schmidt niemals alkalische Reaction beobachtet wurde. Damit fällt die Annahme, dass es sich dabei um Subchloride etc. handle.“

1) Es könnte hiernach jemand meinen, dass die alkalische Reaction, welche E. Wiedemann und ich bei unseren früheren Versuchen gefunden haben, nur daher rührt, dass wir das Salz erhitzen, welches sich infolge dessen zersetzt. Dies ist jedoch nicht der Fall. Die alkalische Reaction, die beim Glühen des Salzes auftritt, ist nur nachweisbar, wenn

Um neutrales Chlorkalium zu bereiten, wurde das reinste Salz des Handels in Wasser in der Hitze gelöst, ein Paar Tropfen Salzsäure hinzugefügt, bis die Flüssigkeit schwach sauer reagierte. Darauf wurde das Salz mit Alkohol gefällt ungefähr zehnmal mit Alkohol ausgewaschen. Von jetzt an kam das Salz mit Glas nicht mehr in Berührung. Nachdem es in einen Platintiegel gebracht, wurde es bei gewöhnlicher Temperatur im evacuirten Exsiccator getrocknet.

Nach der Behandlung mit Kathodenstrahlen wurde das Salz in einen Platintiegel gebracht, mit wenig Wasser übergossen und gelinde erwärmt, bis die violette Färbung verschwunden war, und darauf ein roter Lackmusfaden in die Flüssigkeit getaucht. Nach 24 Stunden, während das Wasser zum grössten Teil verdunstete, war eine deutliche Blaufärbung unter dem Mikroskop zu constatiren, während ein Seidenfaden, der dieselbe Zeit in unbelichtetes Salz tauchte, seine rote Farbe beibehielt. Ich habe diesen Versuch mehrfach mit gleichem Erfolg wiederholt. Ich habe mit Absicht das Salz nur zehnmal mit Alkohol ausgewaschen, damit noch eine Spur von Salzsäure zurückbliebe, welche die alkalische Reaction des Wassers compensiren sollte.

Aus diesem Versuch geht unzweideutig hervor, dass die mit Kathodenstrahlen behandelten Alkalisalze *alkalisch* reagiren, somit ein Subchlorid enthalten.

Fassen wir die Gründe, welche zu Gunsten der Subchloridtheorie sprechen, zusammen, so lassen sich folgende anführen:

1. Die erneut sicher nachgewiesene alkalische Reaction.
2. Das Entweichen von Chlor. Dieser von E. Wiedemann und mir ausgeführter Versuch wird durch die Versuche von

---

man die mit Phenolphthalein versetzte Lösung bis zum Sieden erhitzt, indem phenolphthaleinsaures Natrium in der Kälte in einer concentrirten Kochsalzlösung schwer löslich ist. Wir haben unsere früheren Versuche stets in der Kälte angestellt; es hatte sich dabei stets eine viel stärkere alkalische Reaction eingestellt, als durch starkes Erhitzen des festen Salzes entstehen kann. Durch die Unlöslichkeit des phenolphthaleinsauren Natriums in Kochsalzlösung erklärt sich auch, dass, wenn man Phenolphthalein in die das umgewandelte Salz enthaltende Röhre giesst, überall dort, wo die Lösung mit dem mehrfach umgewandelten Salz in Berührung kommt, eine rote Färbung auftritt, die aber, wenn sich nicht viel Subchlorid gebildet hat, allmählich verschwindet. Vgl. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 64. p. 78. 1898.



Willows<sup>1)</sup> bestätigt, welcher fand, dass das Vacuum schlechter wird, wenn man KCl, NaCl etc. mit Kathodenstrahlen behandelt, dass es aber erhalten bleibt, wenn man das Salz vor der directen Einwirkung der Kathodenstrahlen schützt.

3. Die Absorptionsspectra der mit Kathodenstrahlen behandelten Salze sind identisch mit denen der auf chemischem Wege durch Erhitzen von Chlornatrium etc. mit Natrium erhaltenen Präparate. Nun lässt sich ja denken, dass zwei stofflich verschiedene Farbstoffe genau dieselben Absorptionsstreifen besitzen, dass aber eine ganze Gruppe von Verbindungen (NaCl, NaBr, NaJ und die entsprechenden Kalium- und Lithiumverbindungen) dieselben Farben besitzen soll, wie die Subchloride, ohne dieselbe Zusammensetzung zu besitzen, ist undenkbar.

4. Auch die sonstigen chemischen Eigenschaften (Lichtempfindlichkeit, Zersetzung durch Wasser etc.) sind bei beiden Gruppen identisch. Nimmt man die Hypothese von Hr. Goldstein an, dass die mit Kathodenstrahlen behandelten Salze physikalische Modificationen der unbehandelten sind, so ist nicht einzusehen, wie Feuchtigkeit, ja blosses Anhauchen die Umwandlung aus einer Modification in die andere bewerkstelligen soll, eine Erscheinung, die sich nach der Subchloridtheorie leicht erklärt.

Zieht man noch in Betracht, dass, wie oben bewiesen, die Kathodenstrahlen stark reducirende Eigenschaften besitzen, so sind die Gründe, welche zu Gunsten der Subchloridtheorie sprechen, nach meiner Meinung erdrückend.<sup>2)</sup>

Um die Fluorescenz, das Nachleuchten etc. der festen Lösungen zu erklären, hat Hr. Goldstein sich der von E. Wiedemann und mir<sup>3)</sup> im Jahre 1895 ausgesprochenen Hypothese angeschlossen.<sup>4)</sup> So sehr ich mich über diese Uebereinstimmung unserer Ansichten freue, so kann ich doch seiner Hypothese, dass auch die Farben der durch Kathoden-

---

1) R. S. Willows, *Phil. Mag.* 1. p. 503. 1901.

2) Vgl. auch P. Villard, *Compt. rend.* 126. p. 1564. 1898. Eine oxydirte Kupferplatte wird durch Kathodenstrahlen reducirt.

3) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, *Wied. Ann.* 56. p. 245 bis 249. 1895; *bes. Zeitschr. f. physik. Chem.* 18. p. 549. 1895.

4) E. Goldstein, *Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin* 38. p. 818. 1900; *Physik. Zeitschr.* 3. p. 151. 1902.

strahlen gefärbten Alkalihalogenide von einer Dissociation in Ionen herrührt, nicht beistimmen.

Aus den Versuchen von G. Fousserau<sup>1)</sup>, Bouty und Poincaré<sup>2)</sup> u. a.<sup>3)</sup> geht nämlich hervor, dass die Haloidsalze der Alkalimetalle weit unter ihrem Schmelzpunkt leiten, also schon im festen Zustand dissociirt sind. Rührte die violette Farbe der mit Kathodenstrahlen behandelten Salze von ihren Ionen her, so müssten KCl, KBr, KJ etc. sich beim Erhitzen blau färben, da wohl sicher mit der Temperaturerhöhung die Dissociation zunimmt, oder falls letzteres nicht der Fall sein sollte, schon bei gewöhnlicher Temperatur blau gefärbt sein; thatsächlich bleiben sie aber farblos, selbst weit über ihren Schmelzpunkt. Es kann daher die violette Farbe nicht von den Ionen herrühren. Man könnte gegen diesen Schluss noch den Einwand erheben, dass die Ionen bei höherer Temperatur farblos und nur bei gewöhnlicher Temperatur blau gefärbt sind. Thatsächlich können wir aber das violette Chlornatrium sehr hoch erhitzen, ohne dass seine Farbe verschwindet; erst in der Nähe des Schmelzpunktes des Chlornatriums wird es farblos.

*Salze mit schwer flüchtigen Säureradicalen.* Um das Leuchten, namentlich das Nachleuchten, die Thermoluminescenz etc. von festen Lösungen zu erklären, haben E. Wiedemann und ich<sup>4)</sup> die Hypothese aufgestellt, dass die Kathodenstrahlen dissociirend auf den gelösten Körper wirken. Indem sich seine Ionen wieder vereinigen, sollten sie zum Leuchten Anlass geben. Auf Grund der obigen Versuche lässt sich diese Hypothese etwas schärfer fassen. Die Elektronen der Kathodenstrahlen sättigen die positiven Valenzladungen des Metalles und bilden so ein indifferentes Ion.<sup>5)</sup> Das negativ geladene Säureradical vereinigt sich, falls es nicht flüchtig ist, mit einem positiven Elektron und bildet so ebenfalls ein Ion. Vereinigen

1) G. Fousserau, Compt. rend. 38. p. 1326. 1884; Beibl. 8. p. 828. 1884.

2) E. Bouty u. L. Poincaré, Compt. rend. 107. p. 88 u. 332. 1888; Beibl. 12. p. 802 u. 803. 1888.

3) Literatur vgl. G. Wiedemann, Elektrizitätslehre 1. p. 553 ff. 1893.

4) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 245. 1895.

5) Unter einem Ion verstehe ich, wie Hr. Nernst, ein Atom, dessen Valenzladung durch Elektronen gesättigt ist. (Physik. Zeitschr. 3. p. 69. 1901.)

sich die beiden Reste wieder miteinander, wobei ihre elektrischen Ladungen in Schwingungen geraten, und die Elektronen sich ebenfalls miteinander verbinden, so senden sie Licht aus. Dass sich auf Grund dieser Hypothese fast alle bei festen Lösungen beobachteten Erscheinungen erklären lassen, haben wir l. c. gezeigt.

Nach dieser Auffassung wirken die Kathodenstrahlen zunächst dissociirend und nur reducirend dann, wenn das Säureradical flüchtig ist. Die Möglichkeit ist aber nicht ausgeschlossen, dass auch die nicht flüchtigen Ionen sich mit dem unzersetzten Salz umsetzen, wobei chemische Umwandlungen auftreten. Ich habe in dieser Richtung einige Versuche angestellt, die im Folgenden beschrieben werden sollen.

*Quecksilberoxydsulfat*,  $\text{HgSO}_4$ . Wird Quecksilberoxydsulfat mit Kathodenstrahlen behandelt, so leuchtet es schön gelb. Nach obiger Auffassung zerfällt es hierbei zunächst in die Ionen  $\text{Hg}^{++}$  und  $\text{SO}_4^{-+}$ . Ob letzteres Radical flüchtig ist, wissen wir nicht; nach den später zu beschreibenden Versuchen scheint es nicht, oder jedenfalls schwer flüchtig zu sein. Das Quecksilberion verbindet sich nun mit überschüssigem Quecksilberoxydsulfat zu Quecksilberoxydsulfat.

Dass dieser Vorgang thatsächlich stattfindet, davon habe ich mich durch den Versuch überzeugt. Quecksilberoxydsulfat wurde zum Teil mit einer Flussspatplatte bedeckt und dann der Einwirkung der Kathodenstrahlen ausgesetzt. Nach längerer Zeit färbte sich das Salz dort, wo die Kathodenstrahlen direct gewirkt hatten, beim Uebergiessen mit Ammoniak schwärzlich; es war also etwas reducirt. Unter der Flussspatplatte war keine Einwirkung zu entdecken. Daraus, dass die Einwirkung viel langsamer erfolgte, als beim Quecksilberchlorid, folgere ich, dass das  $\text{SO}_4$ -Ion nur schwer flüchtig ist und sich daher zum grössten Teil mit dem dissociirten Quecksilberion unmittelbar nach der Einwirkung der Kathodenstrahlen wieder verbindet.

*Baryumsulfat* und *Strontiumsulfat*. Die im Handel vorkommenden Präparate färben sich, wie schon Hr. Goldstein fand, unter den Kathodenstrahlen. Da die von E. Wiedemann und mir untersuchten, von uns selbst hergestellten

Präparate nie eine Nachfarbe zeigten, so war es mir nicht zweifelhaft, dass bei Hrn. Goldstein die Nachfarbe nur von einer Verunreinigung herrührte.

Absolut reines Baryumsulfat wurde in folgender Weise gewonnen. Baryumchlorid, welches spectroscopisch keine Spur von Kalium und nur Spuren von Natrium enthielt, wurde mit Schwefelsäure gefällt und ca. 20 mal ausgewaschen. Nach dem Glühen blieb dies Präparat, trotzdem ich die Kathodenstrahlen sehr lange einwirken liess, unverändert weiss. Hieraus geht hervor, dass die von Hrn. Goldstein<sup>1)</sup> beschriebenen Nachfarben sicherlich zum grössten Teil ihren Ursprung Verunreinigungen verdanken, ein Ergebnis, zu dem bereits der Verf. selbst gekommen ist.<sup>2)</sup>

Um die Verunreinigung zu ermitteln, wurde Baryumchlorid mit  $K_2SO_4$  gefällt, das entstandene Baryumsulfat mit Wasser ausgewaschen und zwar das eine Präparat 3 mal, das zweite 5 mal, das dritte 10 mal. Nach dem Glühen wurden alle durch Kathodenstrahlen bläulich gefärbt, sie enthielten aber alle Chlorkalium, wie spectroscopisch nachgewiesen werden konnte. Demnach rührt in diesem Fall die Nachfarbe von dem durch Kathodenstrahlen gebildeten Subchlorid des Kaliums her.

#### Resultat.

Kathodenstrahlen wirken stark reducierend. Sie wirken nicht dadurch, dass an den Stellen, wo sie auftreten, ultraviolette Licht erzeugt wird, sondern wahrscheinlich so, dass die negativ geladenen Elektronen die positive Valenzladung des Metalles sättigt; das letztere vermag dann nicht mehr das gesamte Säureradical zurück zu behalten; es entweicht, falls es flüchtig ist. Bei den Salzen, deren Säureradical nicht flüchtig sind, tritt unter dem Einfluss der Kathodenstrahlen nur eine Dissociation in Ionen, und erst nach längerer Einwirkung eventuell eine geringe Reduction ein.

1) E. Goldstein, Sitzungsber. d. k. Akad. d. Wissensch. zu Berlin p. 222. 1901.

2) E. Goldstein, Physik. Zeitschr. 3. p. 151. 1902.

(Eingegangen 27. November 1901.)