14. Ueber die chemischen Wirkungen der Canalstrahlen; von G. C. Schmidt.

In einer vor kurzem erschienenen Arbeit¹⁾ habe ich nachgewiesen, dass die Kathodenstrahlen stark reducirende Eigenschaften besitzen. So wurden durch dieselben Eisenchlorid in Eisenchlorür, Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür, Natriumchlorid in Natriumsubchlorid etc. verwandelt. Ich erklärte diese Thatsachen indem ich annahm, dass ein negatives Elektron der Kathodenstrahlen eine positive Valenzladung des Metalles im Salze sättigt, und dass dieses dadurch in einen minderwertigen Zustand übergeht. Das Metall vermag dann nicht mehr so viele Atome des Halogens zu binden, das eine entweicht, verbindet sich mit einem anderen positiv geladenen Elektron oder vereinigt sich auf eine andere Weise zu einem indifferenten Halogenmolecul. Es bleibt somit eine Verbindung zurück, die im Vergleiche zum Ausgangsmaterial weniger Halogen enthält, also reducirt ist.

Da die Canalstrahlen nach den Untersuchungen von Hrn. W. Wien²⁾ eine positive Ladung, also eine den Kathodenstrahlen entgegengesetzte, mit sich führen, so schien es nicht ausgeschlossen, dass dieselben auch in chemischer Hinsicht sich den Kathodenstrahlen entgegengesetzt verhalten und *oxydirend* wirken würden. Diese Annahme hat sich nicht bestätigt, vielmehr wirken die Canalstrahlen zunächst nur zersetzend; ob darauf eine Oxydation oder Reduction erfolgt, hängt im wesentlichen von dem Gasinhalt und der vorliegenden Verbindung ab.

Ueber die chemischen Wirkungen der Canalstrahlen liegen nur vereinzelte Beobachtungen vor. Nach Hrn. W. Arnold³⁾

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. 7. p. 321. 1902.

2) W. Wien, Wied. Ann. 65. p. 446. 1898.

3) W. Arnold, Diss. Erlangen 1897; Wied. Ann. 61. p. 326. 1897.

werden alle Natriumsalze zersetzt, wobei deutlich die *D*-Linie auftritt. Nach Hrn. A. Wehnelt¹⁾ oxydirt sich eine in den Gang der Canalstrahlen gebrachte, polirte Kupferplatte nach kurzer Zeit. Hr. W. Wien²⁾ hat beobachtet, dass die Fluoreszenzerregung der Canalstrahlen beim Auftreffen auf gewöhnliches Röhrenglas von dem Gasinhalt im Entladungsrohr abhängt. Dabei zeigte sich, dass die Canalstrahlen sehr verschieden elektrostatisch und magnetisch ablenkbar waren und dass die ablenkbaren unter Umständen andere Fluoreszenzwirkungen zeigen als die weniger ablenkbaren.

Fig. 1.

Ferner fand Hr. Wien wie schon Arnold³⁾, dass die Leuchterscheinungen unter den Canalstrahlen sehr schnell nachliessen. Alle diese That-sachen deuten darauf hin, dass die Canalstrahlen kräftige chemische Wirkungen auszuüben im stande sind.

Methode. Zur Erzeugung der Canalstrahlen wurde ein ca. 30 cm langes Rohr mit einem Schliff von der in der Fig. 1 wiedergegebenen Form benutzt. Seitwärts waren zwei Glasröhren angeblasen, durch welche die zur Befestigung der bei *B* angebrachten Aluminiumkathode dienenden Kupferdrähte führten. Die Kathode bestand aus einem Aluminiumblech, welches die Röhre vollständig ausfüllte und in das eine grosse Anzahl von

Löchern gestanzt waren, durch welche die Canalstrahlen hindurchgingen. Unten bei *C* war ein Drahtgeflecht eingekittet, welches das Gefäss mit der zu untersuchenden Substanz aufnahm. Sowohl die Kathode, als auch das Drahtgeflecht wurden zur Erde abgeleitet. Die Anode bestand aus einem Aluminiumdraht. Als Elektrizitätsquelle diente eine 20plattige Toepler'sche Influenzmaschine.

1) A. Wehnelt, Wied. Ann. 67. p. 425. 1899.

2) W. Wien, Ann. d. Phys. 8. p. 244. 1902.

3) l. c.

Einige Versuche wurden mit einem etwas abweichend geformten Rohr angestellt. Zwei Röhren von 6 cm Länge und 4 cm Durchmesser, welche an beiden Seiten umgebogen waren, wurden mit Siegellack zusammengeklebt, nachdem ein Drahtnetz zwischen beiden gebracht war. Die Endplatten bestanden aus Zink. Da bei diesem Entladungsröhr die Kathoden- und Canalstrahlen stets mit dem Siegellack in Berührung kamen, so wurde der Gasinhalt schnell verändert, weswegen die meisten Versuche mit dem ersten Röhr angestellt wurden.

Fig. 2.

Wasserstoff und Sauerstoff wurden elektrolitisch gewonnen und durch Hindurchleiten durch concentrirte Schwefelsäure, und Streichenlassen über Aetzkali und Phosphorpentoxyd getrocknet.

Die benutzten Salze waren äusserst rein; ihre Darstellung und Reinigung wird bei den einzelnen Salzen mitgeteilt werden.

Lumineszenzerscheinungen. Wie schon Hr. W. Arnold¹⁾ fand, leuchten alle Natriumsalze rotgelb, in dem Licht tritt hell die *D*-Linie auf; das Leuchten wird allmählich schwächer, ohne dass eine Färbung des Salzes auftritt. Ich kann diese Angaben durchaus bestätigen. Das von mir benutzte äusserst reine Salz war aus NaCl purissimum gewonnen worden. Dasselbe wurde in destillirtem Wasser gelöst und nach Zusatz von ein paar Tropfen Salzsäure durch frisch überdestillirten Alkohol gefällt. Nachdem es mehrere Male auf dem Filter mit Wasser und Alkohol ausgewaschen war, wurde es in einem Platintiegel bei gewöhnlicher Temperatur im Exsiccator getrocknet. Das so dargestellte Salz zeigte unter den Canalstrahlen anfangs eine schwach bläuliche Fluorescenz, die aber nach wenigen Augenblicken in rotbraun bez. rotgelb umschlug. Trotzdem das Leuchten mit der Zeit schwächer wurde, blieb die *D*-Linie sichtbar. In Wasserstoff war die Farbe mehr gelblich, auch hier war deutlich die *D*-Linie zu sehen.

Kaliumsalze leuchten anfangs schwach bläulich; nach ganz kurzer Zeit schlägt diese Farbe, falls das Salz etwas

1) W. Arnold, Wied. Ann. 61. p. 326. 1897.

Natrium enthält, was wohl stets der Fall ist, in gelb um, und es tritt die *D*-Linie auf. Cadmiumsulfat, gegläht, leuchtete gelb, Sidot'sche Blende grün, Quecksilber-, Eisen-, Nickel-, Kobalt-, Mangansalze u. a. leuchteten nicht. Ebenso wenig wie durch Kathodenstrahlen habe ich ein intensiv gefärbtes Salz durch Canalstrahlen zum Leuchten bringen können.

Von festen Lösungen leuchteten unter anderen: $\text{ZnSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ ¹⁾ rot; $\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ grün; $\text{MgSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ rot; $\text{CdSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ gelb; $\text{CaS} + x \text{Cu}_2\text{S}$ bläulich.

Die Farben dieser Salze waren in Wasserstoff identisch mit denen in Sauerstoff, soweit sich das beurteilen liess.

Alle untersuchten Körper verloren unter dem Einfluss der Canalstrahlen schnell die Luminescenzfähigkeit; hierbei wurde ihr Licht weisslicher.

Wegen der grossen Zersetzbarkeit der Salze unter den Canalstrahlen ist es schwer zu beurteilen, inwiefern die Farbe unter den Kathodenstrahlen sich von der unter den Canalstrahlen unterscheidet. $\text{MgSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ leuchtete unter den Kathodenstrahlen purpur, unter den Canalstrahlen anfangs rot, eine Farbe, die bald in bläulichrot umschlug. Ebenso leuchtete die unter den Kathodenstrahlen intensiv grün fluorescirende feste Lösung von $\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$ weisslichgrün und war im Spectrum deutlich blau zu erkennen.

Die folgende Tabelle enthält einige Angaben über die beobachteten Spectren; die intensivste Farbe des Fluorescenzspectrum ist stets cursiv gedruckt.

Tabelle. ²⁾

Substanz	Kathodenspectrum	Canalspectrum
$\text{MgSO}_4 + x \text{MnSO}_4$	<i>rotes</i> Band, etwas gelb	rot, gelb, grün, blau
$\text{ZnSO}_4 + 1 \text{ Proc. MnSO}_4$	<i>rotes</i> Band	rot, gelb, grün, blau
$\text{Na}_2\text{SO}_4 + 1 \text{ Proc. MnSO}_4$	rot, <i>gelb</i> , grün	rot, <i>gelb</i> , grün, blau
$\text{CaCO}_3 + x \text{MnCO}_3$	rot, <i>gelb</i> , grün	rot, <i>gelb</i> , grün, blau
$\text{CaSO}_4 + x \text{MnSO}_4$	rot, gelb, <i>grün</i> , blau	rot, gelb, <i>grün</i> , blau
CdSO_4	rot, <i>gelb, grün</i> , Spur blau	rot, <i>gelb, grün</i> , blau

Die Angaben für die Canalstrahlen sind, wie schon erwähnt, nicht sicher, da die Farben sich schnell infolge der

1) *x* bedeutet ein kleiner Bruch.

2) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 231. 1895.

Zersetzung der Präparate ändern. So habe ich niemals das schwach bläuliche Licht beim Chlornatrium, welches im ersten Augenblick beim Auftreffen der Canalstrahlen erscheint, im Spectroskop beobachten können, sondern nur das rotgelbe.

Aus der Tabelle und aus anderen Beobachtungen lässt sich folgendes Resultat entnehmen:

Während im Kathodenluminescenzspectrum eine Farbe vorherrschend ist, die anderen teils fehlen oder nur schwach ausgebildet sind, ist dies bei den Canalstrahlen nur im ersten Augenblick der Fall; nach kurzer Zeit wird das Fluorescenzlicht weisslicher dadurch, dass alle Farben des Spectrums auftreten.

Von Hrn. W. Wien¹⁾ sind vor kurzem eine Reihe von Fluorescenzerscheinungen unter den Canalstrahlen an Metalloxyden beschrieben worden. Da die auf nassem Wege dargestellten Oxyde nicht leuchten, während die geglühten deutlich diese Erscheinung zeigen, so schliesst er, dass nicht die gewöhnlichen Oxyde als solche unter dem Einfluss der Canalstrahlen fluoresciren, sondern möglicherweise höhere Oxyde, die sich bei der Verbrennung bilden und unter der Bestrahlung bei Abgabe von Sauerstoff in niedere Oxyde verwandeln.

Ich glaube, dass diese Erscheinungen anders erklärt werden müssen. Die reinen Oxyde leuchten, wie aus den Untersuchungen von E. Wiedemann und mir hervorgeht, selbst unter den Kathodenstrahlen nicht oder nur sehr schwach; sobald sie aber eine Spur einer Beimengung enthalten, sobald also eine sogenannte feste Lösung vorliegt, fluoresciren sie in ähnlicher Weise, wie viele gelöste Farbstoffe in Wasser und Alkohol unter dem Einfluss des Lichtes. Mischt man zwei Oxyde oder zwei Salze miteinander, z. B. CaSO_4 mit MnSO_4 , so leuchten sie nicht; sobald man sie aber miteinander glüht, wobei das Mangansalz in das Calciumsalz eindringt oder von dem Calciumsulfat gelöst wird, leuchtet das Mangansulfat intensiv grün. Selbst die reinsten Metalle enthalten Spuren anderer Metalle. Werden dieselben verbrannt, so entstehen feste Lösungen, die zu fluoresciren im stande sind, während beim Darstellen auf nassem Wege im allgemeinen nur inhomogene Gemische sich bilden.

1) W. Wien, Physik. Zeitschr. 3. p. 440. 1902.

Thermoluminescenz. Erwärmt man die mit Canalstrahlen behandelten Salze oder festen Lösungen, so zeigen sie Thermoluminescenz, falls sie unter den Canalstrahlen leuchteten. So thermoluminescirt Chlornatrium bläulich, $\text{CaSO}_4 + x\text{MnSO}_4$ grün, $\text{MgSO}_4 + x\text{MnSO}_4$ rot, $\text{Na}_2\text{SO}_4 + x\text{MnSO}_4$ gelb.

Einwirkung der Canalstrahlen in Sauerstoff. Wie schon Hr. Wehnelt¹⁾ fand, wird Kupfer unter den Canalstrahlen in Luft braun. Dass hierbei thatsächlich ein Oxyd entsteht konnte auf chemischem Wege nachgewiesen werden. Zu dem Zweck wurde das längere Zeit mit Canalstrahlen behandelte Kupferblech mit verdünnter Salzsäure übergossen und darauf mit einem Ueberschuss von Ammoniak versetzt. Die intensiv blaue Färbung zeigte an, dass sich Kupferoxydul gebildet hatte. Als das reine Kupfer in ähnlicher Weise mit Salzsäure und Ammoniak behandelt wurde, ging nichts in Lösung.

Die Thatsache, dass sich Kupferoxydul gebildet hat, kann auf zweierlei Weise erklärt werden, nämlich erstens, dass die Canalstrahlen die Oberfläche stark erhitzt haben oder zweitens, dass die Canalstrahlen den Sauerstoff in Atome spalten, die natürlich viel intensiver wirken, als der moleculare Sauerstoff. Um die erste Annahme zu prüfen, wurde Quecksilberjodid, welches bekanntlich schon bei sehr geringer Temperaturerhöhung aus der roten Modification in die gelbe übergeht, vier Stunden lang den Canalstrahlen ausgesetzt. Nach dieser Zeit war das Salz gebräunt, also zersetzt; eine Umwandlung in die gelbe Modification konnte nicht wahrgenommen werden. Hieraus geht deutlich hervor, dass nicht die Wärmewirkung der Canalstrahlen die Oxydation des Kupfers bewirken kann.

Um die zweite Annahme zu prüfen, wurde auf das Kupferblech ein Bügel von Kupferdraht befestigt, sodass einzelne Stellen vor der directen Einwirkung der Canalstrahlen geschützt waren. Das Blech füllte den Durchmesser des Rohres aus und war zur Erde abgeleitet. Die Oxydation war an allen Stellen die gleiche, ja sogar die untere Seite, wohin keine Canalstrahlen dringen konnten, war oxydirt. Hieraus geht deutlich hervor, dass die *Canalstrahlen nur indirect wirken, indem sie den Sauerstoff zersetzen.*

1) A. Wehnelt, Wied. Ann. 67. p. 425. 1899.

In ähnlicher Weise werden Cadmium, Aluminium und Zink oxydirt; dagegen war auf den sogenannten edlen Metallen Silber, Gold und Platin nach vier Stunden keine Oxydation wahrzunehmen. Auch dies erklärt sich leicht, wenn wir annehmen, dass die Canalstrahlen den Sauerstoff zersetzen und nur die Atome gegebenenfalls oxydirend wirken. Ebenso wenig wie sich die edlen Metalle an der Luft trotz ihres Gehaltes an oxydirenden Substanzen, wie Ozon, Wasserstoffsuperoxyd (die sich ebenfalls in atomistischen Sauerstoff zersetzen), verändern, ebenso wenig vermag dies der durch die Canalstrahlen gespaltene Sauerstoff. Zu berücksichtigen ist hierbei noch, dass, da das Entladungsrohr vollkommen trocken ist, der atomistische Sauerstoff viel weniger intensiv wirkt, als bei Gegenwart von Wasserdampf.

Aus der Thatsache, dass Canalstrahlen den Sauerstoff zersetzen, erklärt sich auch wohl die Erscheinung, dass das Vacuum schnell schlechter wird.

Von Salzen sind nur wenige vorhanden, welche sich zu einer Prüfung eignen. Bleioxyd wurde in Sauerstoff braun; wahrscheinlich war PbO_2 entstanden, doch war die umgesetzte Menge zu gering, als dass sie der chemischen Untersuchung unterzogen werden konnte. $\text{Pb}(\text{OH})_2$ färbte sich ebenfalls braun. Quecksilberchlorür färbte sich schwarz, wurde also ebenfalls zersetzt, die Bildung von HgOCl konnte nicht nachgewiesen werden.

Einwirkung der Canalstrahlen in Wasserstoff. Quecksilberchlorid. Weisses Quecksilberchlorid wurde während vier Stunden der Einwirkung von Canalstrahlen in Wasserstoff ausgesetzt. Trotzdem es nicht leuchtete, war es dunkler gefärbt. Beim Uebergiessen mit Ammoniak färbte es sich intensiv schwarz; es war also Quecksilberchlorür entstanden. Während aber die Kathodenstrahlen nur die äusserste Oberfläche reduciren, war hier die Einwirkung bis in die tieferen Schichten vorgedrungen.

Auf die Oberfläche des HgCl_2 wurde eine Flusspatplatte derart befestigt, dass die Canalstrahlen nicht direct auftreffen konnten. Nach einiger Zeit war auch hier eine Reduction wahrnehmbar. Diese Thatsache, sowie die, dass auch die tieferen Schichten reducirt sind, erklärt sich einfach, wenn wir

annehmen, dass die Canalstrahlen das Wasserstoffmolecül spalten und die Atome erst reducirend wirken. In Sauerstoff wurde das Quecksilberchlorid nicht reducirt.

Eisenchlorid fluorescirte nicht; in Wasserstoff wurde es ebenso wie das Quecksilberchlorid unter dem Einfluss der Canalstrahlen reducirt, was durch Behandeln mit rotem Blutlaugensalz leicht festgestellt werden konnte. In Sauerstoff konnte keine Veränderung wahrgenommen werden.

Zersetzungen, welche in Sauerstoff und Wasserstoff vor sich gehen. Aus der Thatsache, dass das Luminescenzlicht der meisten Körper unter dem Einfluss der Canalstrahlen bald erblasst, geht deutlich hervor, dass die meisten Substanzen zersetzt werden. Die typischste Reaction, welche hierbei stattfindet, ist die von Hrn. Arnold entdeckte Zersetzung der Natriumsalze. Hierbei tritt stets die *D*-Linie auf, gleichgültig ob der Gasinhalt Wasserstoff oder Sauerstoff ist.

Diese Reaction ist so empfindlich, dass viele Körper, welche nur spurenweise Natriumsalze enthalten, trotzdem die *D*-Linie zeigen. In Kaliumsalzen, Kalkspat, Feldspat etc. habe ich sie häufig wahrgenommen. Auch hier wirken also die Canalstrahlen zersetzend.

Dass das Fluorescenzlicht je nach dem Gasinhalt häufig verschieden ist, wie Hr. Wien beobachtet hat, lässt sich für alle Körper, welche Natrium enthalten, nach den vorhergehenden Beobachtungen leicht erklären. Ist die Röhre mit Wasserstoff gefüllt, so wird die Substanz unter Leuchterscheinungen zersetzt; ist dagegen Sauerstoff vorhanden, so wird neben den die Zersetzung begleitenden Leuchterscheinungen noch ein Leuchten infolge der Oxydation des Natriums eintreten. Dass das Luminescenzlicht in beiden Fällen verschieden ist, liegt auf der Hand. Wahrscheinlich erklärt sich die Thatsache, dass das Luminescenzlicht je nach dem Gasinhalt auch bei anderen Körpern, welche kein Natrium enthalten, verschieden ist, ganz analog.

Resultate.

1. Die unter den Kathodenstrahlen intensiv leuchtenden festen Lösungen leuchten auch unter den Canalstrahlen. Die Intensität des Luminescenzlichtes nimmt jedoch infolge Zersetzung der Substanz schnell ab.

2. Während im Kathodenluminescenzspectrum *eine* Farbe vorherrschend ist, die anderen theils fehlen oder nur schwach ausgebildet sind, ist dies bei den Canalstrahlen nur im ersten Augenblick der Fall. Nach kurzer Zeit wird das Fluorescenzlicht weisslicher dadurch, dass alle Farben des Spectrums auftreten.

3. Canalstrahlen wirken stets zersetzend und zwar zersetzen sie sowohl das Gas, als auch die bestrahlte Substanz.

4. Ist der Gasinhalt Sauerstoff, so wird dieser gespalten; befindet sich in der Röhre ein oxydabler Körper, so wird derselbe durch den atomistischen Sauerstoff oxydirt. Die Canalstrahlen wirken in diesem Fall scheinbar oxydirend.

5. Ist der Gasinhalt Wasserstoff, so wird derselbe ebenfalls zersetzt. Befindet sich im Rohr eine reducibare Verbindung, so wird dieselbe durch den atomistischen Wasserstoff reducirt. Die Canalstrahlen wirken in diesem Fall scheinbar reducirend.

6. Die typischste Reaction für die Canalstrahlen ist die von Hrn. Arnold entdeckte Zersetzung der Natriumsalze. Hierbei tritt hell die *D*-Linie auf.

Erlangen, Physik. Institut, 1. August 1902.

(Eingegangen 5. August 1902.