**6. Ueber die gefärbten Alkalihalogenide;
von E. Wiedemann und G. C. Schmidt.**

Die Thatsache, dass unter dem Einfluss electricischer Entladungen sich Salze der Alkalimetalle färben, ist für die Kathodenstrahlen zuerst von Ed. Becquerel¹⁾ und zwar für Chlornatrium (braun) nachgewiesen worden. Analoge Färbungen hat ebenfalls unter den Kathodenstrahlen Hr. Goldstein²⁾ beobachtet und sie Nachfarben genannt; er hat dieselben aus der Bildung physikalischer Modificationen erklärt. Ganz ähnliche Färbungen nehmen diese Salze, wie zuerst H. Rose³⁾ zeigte, an, wenn man sie in den Dämpfen der Alkalimetalle selbst erhitzt. Zu demselben Resultat gelangten die Herren Kreutz⁴⁾ und Giesel⁵⁾. Ferner zeigen sich solche Farben bei der Electrolyse der geschmolzenen Salze nach R. Bunsen⁶⁾ und Kirchhoff.

In einer grösseren Untersuchung über die Luminescenz von anorganischen Salzen und festen Lösungen⁷⁾ haben wir uns auch mit den Nachfarben zu beschäftigen gehabt. Aus dem Auftreten eines Nachleuchtens, einer Thermo- und einer Lyoluminescenz haben wir geschlossen, dass die Färbung der Salze unter den Kathodenstrahlen wie bei den Versuchen von Rose, Kreutz und Giesel von chemischen Processen herrührt. Dass diese in der Bildung von *Subchloriden* beständen, schlossen wir aus der Uebereinstimmung der Nachfarben und der Farbe der von Rose etc. erhaltenen Salzen, vor allem aber aus dem Auftreten einer alkalischen Reaction in den durch die

1) Ed. Becquerel, Compt. rend. **101.** p. 209. 1885.

2) E. Goldstein, Wied. Ann. **56.** p. 371. 1895.

3) H. Rose, Pogg. Ann. **120.** p. 1. 1863.

4) F. Kreutz, Anz. d. Akad. Wissensch. Krakau. p. 147. 1892.
p. 118. 1895. p. 112. 1896; Beibl. **19.** p. 636. 1895. **21.** p. 547. 1897.

5) F. Giesel, Chem. Ber. **30.** p. 156. 1897; Beibl. **21.** p. 337. 1897.

6) R. Bunsen und G. Kirchhoff, Pogg. Ann. **113.** p. 345. 1861.

7) E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. **54.** p. 618. 1895 und **56.** p. 204. 1895.

Kathodenstrahlen veränderten Salzen, die sowohl mit Phenolphthalein als auch mit Lackmus sich nachweisen liess.

Die Herren Elster und Geitel¹⁾ haben auf Grund der starken lichtelectrischen Empfindlichkeit der gefärbten Salze sie als Lösungen von Alkalimetallen in den Chloriden angesehen, eine Ansicht, die sich nahe mit der unsrigen berührt.

Gegen unsere Auffassung sind von den Herren Kreutz²⁾, E. Goldstein³⁾ und H. Abegg⁴⁾ Einwände erhoben worden, die in derselben Weise auch diejenige der Herren Elster und Geitel⁵⁾ treffen.

Hr. Kreutz glaubt, dass die Nachfarben etc. auf einem Eisengehalt der betreffenden Substanzen beruhen, nach H. Goldstein hätten wir seine Gründe gegen eine physikalische Modification nicht genügend beachtet, er hält daher an seiner früheren Anschauung fest, Hr. Abegg bestreitet eine Reihe der von uns gefundenen Resultate, vor allem die alkalische Reaction.

Um die Frage einer Entscheidung näher zu bringen, haben wir unsere Versuche wieder aufgenommen, sie modificirt und erweitert und sind dabei zu denselben Resultaten wie früher gelangt. Wir haben auch die unter den Kathodenstrahlen gefärbten Substanzen mit den chemisch gewonnenen verglichen. Letztere haben wir einmal selbst dargestellt, dann war aber auch Hr. Dr. Giesel so sehr gütig, uns von ihm dargestellte zu schicken. Wir sagen ihm auch an dieser Stelle unsern allerbesten Dank.

Die Ergebnisse sollen im Folgenden mitgetheilt und soweit als möglich die abweichenden Resultate der anderen Forscher erklärt werden.

Reinigung der Salze.

Da nach H. Kreutz, wie schon erwähnt, die Färbung von einer Eisenverbindung herrühren soll, so haben wir die Salze (NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ) in äusserst reinem

1) H. Elster u. Geitel, Wied. Ann. 59. p. 487. 1896.

2) H. Kreutz, Beibl. 21. p. 547. 1897.

3) E. Goldstein, Wied. Ann. 60. p. 491. 1897.

4) H. Abegg, Wied. Ann. 62. p. 425. 1897.

5) Elster u. Geitel halten in einer neuen Arbeit, Wied. Ann. 62. p. 599. 1897, an ihren Anschauungen fest.

Zustand benutzt. Zur Reinigung wandten wir zwei verschiedene Verfahren an. Bei dem ersten wurden die von E. Merck in Darmstadt bezogenen Salze in Wasser gelöst und darauf Schwefelwasserstoff eingeleitet. Da in keinem Fall ein Niederschlag eintrat, so wurde die Lösung mit Ammoniak versetzt und darauf wieder Schwefelwasserstoff eingeleitet. Der geringe entstandene Niederschlag wurde abfiltrirt, und darauf das Ganze zur Trockene auf dem Sandbad eingedampft. Dann wurden die Salze dreimal umkrystallisirt, wobei stets die sich zuerst abscheidenden Krystalle und die Mutterlauge entfernt wurden. Die übrig bleibende Krystallmasse wurde in möglichst wenig heissem Wasser gelöst und umkrystallisirt. Das, was sich zuerst abschied, wurde getrennt von dem sich erst beim Eindampfen abscheidenden aufbewahrt. Die Mutterlauge wurde schliesslich eingedampft und kam auch zur Untersuchung. Wäre noch Eisen in den Krystallen enthalten gewesen, so hätte sich dasselbe sicherlich entweder in den zuerst oder zuletzt entstehenden Krystallen in überwiegender Menge abgeschieden und man hätte erwarten dürfen, dass sich das eine oder andere Präparat gegenüber den Kathodenstrahlen anders verhalten würde. Keins der benutzten Salze gab mit Rhodankalium auch nach wöchentlichem Stehen eine röthliche Färbung, mit Ausnahme des gewöhnlichen, noch nicht gereinigten Chlornatriums.

Ferner wurde auch eine Reihe der Salze in derselben Weise, wie es von H. Abegg geschehen, gereinigt. Dieselben wurden aus Wasser umkrystallisirt, mehrfach mit concentrirter reiner Salzsäure digerirt, mit Alkohol gewaschen und getrocknet. Auch bei den so hergestellten Salzen war Eisen analytisch nicht nachweisbar.

Da uns brieflich mitgetheilt wurde, dass die alkalische Reaction der mit Kathodenstrahlen behandelten Salze vielleicht von Verunreinigungen des Wassers herrühre, so bemerken wir noch, dass das Wasser stets unmittelbar oder kurz vor dem Gebrauch von uns destillirt wurde und stets vorher, wie bei der früheren Untersuchung, mit Phenolphthalein, Rhodankalium etc. geprüft wurde, sodass durch dasselbe Verunreinigungen in die Salze nicht hereinkommen konnten.

Auch die Salze wurden vor der Benutzung mit Phenol,

phtalein auf eine alkalische Reaction geprüft, *sie reagirten nie alkalisch.*

Die zur Prüfung auf Chlor benutzten Reagentien: Wasser, Salpetersäure, Kalilauge wurden gleichfalls zunächst auf Chlorfreiheit geprüft.

Eventueller Einfluss eines Eisengehaltes auf die Nachfarben.

Um die Ansicht von H. Kreutz zu prüfen, dass ein Eisengehalt die Ursache der Nachfärbungen sei, wurden die oben erwähnten sorgfältigst gereinigten Substanzen zugleich mit käuflichen ungereinigten Salzen, die deutlich auf Eisen reagierten, den Kathodenstrahlen ausgesetzt.¹⁾ Die *reinen* Salze zeigten genau die *gleiche* charakteristische Nachfarbe wie die eisenhaltigen. Ein Gehalt an *Eisen* kann daher die Nachfarben *nicht* bedingen.

Nachweis einer alkalischen Reaction und von entweichendem Chlor aus den durch Kathodenstrahlen gefärbten Salzen.

An ein etwa 3 cm weites und 60 cm langes Rohr *R* wurde ein kleines Gefäss *G* (Länge = 10, Weite = 2 cm) von der in

der Figur wiedergegebenen Gestalt angesetzt. In *G* wurde etwas Quecksilber gethan. Zwischen *R* und *G* wurde ein Bausch von Glaswolle eingeschoben, um eine mechanische Ueberführung von Salz von *R* nach *G* zu verhindern. *R* wurde von *D* aus mit Salz gefüllt. An *G* war die positive Electrode *A* angesetzt. Als Kathode diente eine *äussere* Belegung, die längs des Rohres verschoben wurde. In anderen Fällen war in *R* bei *D* eine *innere*, von einem Glasrohr theilweise um-

1) Vgl. die Anordnung von E. Wiedemann und G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 609. 1895. — In Bezug auf K_2CO_3 fanden wir abweichend von Kreutz, dass ganz reines Salz unter den Kathodenstrahlen dunkelgrün luminescirt, aber kaum eine Farbenänderung erfährt.

hüllte Electrode aus Cadmium oder Aluminium eingesetzt, der aus dem Glasrohr hervorragende Theil war etwa 8 cm lang.

Die Versuche wurden in zweierlei Art ausgeführt. Entweder wurde während des ganzen Versuchs das Salz überhaupt *nicht* erwärmt, sondern nur durch Schütteln des Rohres möglichst viele Theilchen desselben den Kathodenstrahlen ausgesetzt, oder es wurde zunächst dem Salz durch die Kathodenstrahlen eine möglichst intensive Färbung ertheilt, dann der Strom unterbrochen und erhitzt¹⁾, bis das Salz entfärbt war, darauf die Strahlen wieder wirken gelassen und so längere Zeit (*vier oder mehr Tage*) fortgefahren.

Die nach *längerer Behandlung an dem Salz stets nachweisbare alkalische Reaction* erkennt man am besten, wenn man das verwendete Salz in Wasser, das etwas Phenolphthalein enthält, schüttet; überall, wo die Oberfläche des Salzes mit dem Reagens in Berührung kommt, färbt sie sich *deutlich roth*. An den Rohrwänden bleibt gewöhnlich noch etwas Salz haften, lässt man etwas Phenolphthalein hineinfließen, so tritt, da wo es das Salz berührt, eine rothe Färbung ein.

Ist die umgewandelte Salzmenge klein, und ferner wenn man das gefärbte Salz nicht erhitzt, dadurch entfärbt und wieder behandelt, so tritt keine Rothfärbung ein, wenn man die ganze Salzmenge löst und dann zu der Lösung Phenolphthalein setzt. Offenbar ist in diesem Fall die Concentration der Lösung eine zu geringe.

Ist dagegen die umgewandelte Menge gross, das Salz mehrfach gefärbt und entfärbt, so wird auch die Lösung des Salzes bei Zusatz von Phenolphthalein *tiefroth* gefärbt.

Um zu prüfen, ob *Chlor* sich entwickelt hatte, das von dem Quecksilber in *G* aufgenommen war, wurde zunächst *G* mit Wasser ausgespült, und dieses mit AgNO_3 -Lösung versetzt. Da nie ein Niederschlag eintrat, so war kein Salz mechanisch aus *R* nach *G* hinübergerissen. Darauf wurde Kalilauge zugesetzt, dadurch entsteht zunächst aus dem Queck-

1) Beim Erwärmen tritt bei ganz reinem Chlornatrium nur die von uns schon früher beschriebene violette Luminescenz auf, bei käuflichem Chlornatrium, das eine nicht näher festgestellte Verunreinigung enthält, bei schwachem Erhitzen zunächst eine *gelbe* und dann erst die blaue Luminescenz. Erstere zeigt *nicht* die Natriumlinie.

silberchlorür Quecksilberoxydul und Chlorkalium. Dann wurde filtrirt, Salpetersäure zugesetzt und das Chlor des gebildeten KCl durch Silbernitrat nachgewiesen.

Untersucht wurden *Chlornatrium* und *Chlorkalium*, stets trat bei jeder Art der Behandlung eine *alkalische Reaction und Chlorentwicklung* ein. Dass diese chemische Veränderung nicht von einer Electrolyse durch einen Strom, der durch das warme Salz geht, herrührt, zeigen frühere Versuche¹⁾. Bei ihnen wurde eine alkalische Reaction beim Salz gefunden, das sich in Pappkästchen befand und mindestens 20 mal umgerührt wurde, um den Kathodenstrahlen neue Oberflächen darzubieten.

War das Chlornatrium zunächst braun gefärbt und liess man während des Erhitzens die Entladung durch das Rohr gehen, sei es bei innerer, sei es bei äusserer Kathode, so hatte, wenn die braune Substanz blau wurde, die positive Entladung eine *gelbe* Farbe und zeigte die *D*-Linie, und zwar besonders da, wo sie über das Salz hinging. Es ist dies ein Beweis, dass aus dem umgewandelten Salz *Natriummetail* verdampft.

Dasselbe war der Fall, wenn durch die Erwärmung durch die Kathodenstrahlen selbst das braune Salz in blaues umgewandelt wurde und dieses dann weiter von den Kathodenstrahlen getroffen wurde, wobei es sehr heiss und weiss wird.

Man könnte gegen die Beweiskraft der Versuche mit *äusserer Belegung* einwenden, dass durch die Kathodenstrahlen das Glas zerstäubt würde und zwar überwiegend die alkalischen Bestandtheile desselben und diese die alkalische Reaction bewirkten. Um die Berechtigung eines solchen Einwandes zu prüfen, wurde ein Rohr, wie Figur 1, mit *Baryumsulfat* beschickt und dieses unter häufigem und anhaltendem Erhitzen mit Kathodenstrahlen behandelt. Mit Phenolphthalein geprüft, trat *keine Spur* einer alkalischen Reaction auf.

Um den möglichen Einwand zu widerlegen, dass das Chlornatrium bei mehrfachem Erhitzen alkalisch wird, wurden an ein T-Stück zwei gleiche Rohre angeschmolzen, die beide NaCl enthielten. In dem einen wurde das Salz durch Kathodenstrahlen umgewandelt und nach Abstellen derselben zur Um-

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 620. 1895
Auch dieser Versuch dauerte damals drei Tage.

wandlung erhitzt, in dem anderen nur erhitzt. Das erste zeigte *stark* alkalische Reaction, das letztere *keine*. Das von uns benutzte Salz gab auch im Tiegel, im Gebläse geglüht, keine alkalische Reaction.

Hr. Abegg hat daraus, dass weder die Oberfläche des Quecksilbers der Pumpe bei seinen Versuchen eine Trübung, noch die Schichten in dem Entladungsrohr eine Veränderung erfahren haben, geschlossen, dass sich *kein* Chlor entwickeln kann. Auch wir haben nur wenig Chlor auffinden können.

Der Grund scheint uns in folgenden Umständen zu liegen. Einmal ist bei der Anordnung der Herren Goldstein und Abegg die verwendete und umgewandelte Substanzmenge nur klein und dann wurden die kleinen Mengen Chlors theils von dem Aluminium der Electroden absorbirt, theils bilden sie, wenn der Apparat mit der Pumpe verbunden bleibt, mit dem stets vorhandenen Quecksilberdampf Quecksilberchlorid und -chlorür.

In Bezug auf die Menge der *umgewandelten Substanzmenge* sei noch folgende Bemerkung gestattet.

In unserer ersten Mittheilung hatten wir, um für uns recht ungünstige Verhältnisse zu haben, bei der Berechnung angenommen, dass das Salz bis in eine Tiefe von 0,001 mm verwandelt würde (dies aber als eine obere Grenze angesehen). Nach H. E. Goldstein sind aber schon Collodiumschichten von 10^{-5} mm für die Kathodenstrahlen ganz undurchlässig; legen wir diesen Werth zu Grunde, der auch noch ein Maximum darstellt, so würde auf 1 qcm nur 0,002 mgr Substanz umgewandelt werden. Aus unseren Versuchen geht jedoch hervor, dass die Menge sehr viel kleiner sein muss, da sich die alkalische Reaction und die Entwicklung von Chlor erst nach tagelangem Behandeln des Salzes mit Kathodenstrahlen nachweisen liess.

**Abnahme der Fähigkeit gefärbt zu werden bei langer
Behandlung.**

Hr. Abegg hat unser Resultat nicht wieder erhalten, dass lange behandelte Salze, die durch Erhitzen mehrfach entfärbt worden sind, zum Schluss nicht so stark gefärbt werden wie solche, bei denen dies zum ersten Male geschieht.

Wir haben den Versuch mit Chlornatrium wiederholt und unsere früheren Ergebnisse bestätigt gefunden.

Ein Theil *A* des Salzes in einer Röhre *B* wurde während 4 Tagen etwa 30 Mal gefärbt, entfärbt, ein anderer Theil *B* wurde dagegen nicht behandelt. Wurden dann *A* und *B* gleichlange den Kathodenstrahlen ausgesetzt, so zeigte *B* eine intensivere braune Färbung wie *A*. Dies wurde nicht nur von uns, sondern auch von anderen ganz unbefangenen Beobachtern festgestellt.

Bei Chlorkalium, das sich sehr viel intensiver färbt, ist der Unterschied der Färbungen in beiden Fällen viel schwerer festzustellen.

Die Umwandlung der Subchloride in Alkalihydrate hatten wir auf die Gegenwart von Wasserdampf zurückgeführt. Dagegen bemerkte Hr. Abegg, dass diese im Vacuum nicht vorhanden sind; demgegenüber dürfen wir wohl an die grosse Schwierigkeit erinnern, das Wasser von den Wänden einer Entladungsröhre zu entfernen, sowie an die Versuche von R. Bunsen, E. Warburg und Tegetmeier. Die Wasserdampfmenngen, die zur Umwandlung nöthig sind, sind ja auch nur klein. Eventuell kann auch der Sauerstoff das überschüssige Natrium oxydiren.

Absorptionsspectra der gefärbten Alkalisalze.

Um die Identität oder wenigstens die nahe Verwandtschaft der unter den Kathodenstrahlen entstehenden und der au chemischem Wege hergestellten gefärbten Salzen nachzuweisen, haben wir die Farben und Absorptionsspectra derselben ermittelt und ihre Lichtempfindlichkeit für verschiedene Strahlen untersucht.

Die Absorptionsspectra haben wir nach zwei Methoden untersucht, entweder in der gewöhnlichen Art (I), indem wir gefärbte Stücke vor den Spalt eines Spectralapparates hielten, und zwar dann wenn es gelang, grössere homogene Stücke der Substanzen zu färben, oder folgendermassen: (II.)

Von dem von einer Bogenlampe kommenden Licht wurde durch einen Spalt, eine Linse, ein Prisma mit gerader Durchsicht und einen unter 45° gegen die Horizontalebene geneigten Spiegel auf der horizontalen Ebene ein Spectrum entworfen.

In zwei flache Pappkasten wurde chemisch und unter den Kathodenstrahlen gefärbte Substanz gebracht, ihre Oberfläche sorgfältig geglättet und sie dann neben einander in das Spectrum so gestellt, dass die eine Hälfte des Spectrums auf die eine, die andere auf die andere Substanz fiel.

Chlornatrium, braun. Methode I. Die in beiderlei Art hergestellten Modificationen absorbiren Violett, Blau und Blaugrün.

Methode II ergab für die unter den Kathodenstrahlen gefärbte Substanz dasselbe Resultat.

Chlorkalium, violett. Methode I. Das chemisch gefärbte absorbirt die mittleren Theile des Spectrums, dasselbe ist bei unter den Kathodenstrahlen gefärbten Sylvin der Fall.

Methode II. Das Spectrum erschien bei beiden Modificationen genau an derselben Stelle dunkel, also wurden in beiden Fällen die gleichen Theile des Spectrums absorbirt nämlich *Gelbgrün* und *Grünblau*, Roth wurde etwas geschwächt.

Bromkalium, blau. Methode I. Das chemisch gefärbte absorbirt das Roth sehr intensiv.

Methode II. Das unter den Kathodenstrahlen gefärbte erscheint im Roth und Orange viel dunkler, als in den anderen Theilen des Spectrums.

Lichtempfindlichkeit der gefärbten Salze.

Die unter den Kathodenstrahlen gefärbten Substanzen werden viel schneller durch das Licht entfärbt als die chemisch gefärbten. Das blaue KCl verliert im ersten Fall im Sonnenlicht nach ganz kurzer Zeit seine Farbe, im letzten Fall dauert es viel länger, doch bleicht es auch merklich aus, wie man sieht, wenn man eine Schicht desselben halb mit einem undurchsichtigen Körper bedeckt und dann das Ganze eine Zeit lang (einen Tag) belichtet.

Um die Vertheilung der Lichtempfindlichkeit zu bestimmen, liess man das Spectrum längere Zeit auf die Substanzen wirken und bestimmte die Stellen grösster Entfärbung. Bei dem durch die Kathodenstrahlen gefärbten KCl und NaCl fällt das photochemische Maximum mit demjenigen der Absorption zusammen, bei dem chemisch gefärbten wurde der Versuch der langen Versuchsdauer wegen nicht angestellt.

Das Bromkalium wurde vor allem durch die rothen bis gelben Strahlen verändert, sodass hier dasselbe wie für KCl NaCl gilt.

Absorption und Lichtempfindlichkeit entsprechen demselben Theil des Spectrums.

Veränderungen der Alkalihaloidsalze in dem Lichte des Funkens und Thermoluminescenz.

Als wir Funken über Chlornatrium schlagen liessen, ergab sich eine braune Färbung desselben, bei Chlorkalium eine blaue.

Um dies etwas weiter zu verfolgen, haben wir die vorher stark erhitzten Salze NaCl, NaBr, NaJ, KCl, KBr, KJ auf einem Kupferbleche ausgebreitet und in einem Abstand von 2 cm dem Lichte der Funken einer kleinen Leydener Flasche ausgesetzt. Ein Theil der Substanz war mit einer Flussspathplatte bedeckt, um zu bestimmen, ob etwa Entladungsstrahlen eine Rolle spielen.

Die obigen Salze leuchteten, ins Dunkle gebracht, zum grössten Theil nach, sie *phosphorescirten*, es hing dies zum Theil von der Dauer der Exposition ab; dagegen *thermoluminescirten* sie alle. Da die Helligkeit an den vom Flussspath bedeckten Stellen ebenso hell war, als an den unbedeckten, so rührte die Erregung nicht von Entladungsstrahlen¹⁾ her.

Die unter den Kathodenstrahlen gefärbten Substanzen zeigten, wie schon früher nachgewiesen, eine starke Thermoluminescenz; die chemisch gefärbten dagegen *keine*. Letztere thaten dies aber, sobald sie der Funkenstrahlung ausgesetzt wurden.

Thermoluminescenz nach der Einwirkung der positiven Lichtsäule.

War die Substanz in einem unten von positivem Licht erfüllten Rohre ausgebreitet, so dass keine Kathodenbewegungen sie treffen konnten, so trat nach längerer Einwirkung beim Erwärmen starke Thermoluminescenz auf. Eine Färbung des Salzes konnte nicht sicher beobachtet werden.

1) Vgl. hierzu E. Wiedemann, Zeitschr. f. Electrochem. p. 159. 1895; E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 237. 1895; M. W. Hoffmann, Wied. Ann. 60. p. 259. 1897.

Chemische Eigenschaften.

a) Bringt man das durch Kaliumdampf oder Kathodenstrahlen gefärbte KCl in eine *concentrirte kalte* gesättigte Lösung von Chlorkalium, so behalten *beide* ihre Färbung bei und lösen sich nicht oder doch nur wenig, wie wir für das braune NaCl schon angegeben.¹⁾ Hr. Abegg hat dasselbe wie wir beobachtet, aus unserer Angabe aber entnommen, wir hätten ein anderes Resultat gefunden.

Ganz ebenso verhält sich das Chlornatrium. In der Wärme verhalten sich die beiden Salze verschieden. Das Chlornatrium bleibt auch bei längerem Sieden in der concentrirten heissen Lösung braun, das Chlorkalium entfärbt sich dagegen nach einiger Zeit.

Nach der Methode von Giesel dargestelltes NaCl und KCl bleiben sowohl in kalten wie in heissen concentrirten Lösungen lange Zeit unverändert.

b) In beiderlei Art hergestelltes KCl behält sowohl in Chlorwasser wie in Kaliumpermanganat die Färbung Tage lang bei. Daraus lässt sich also kein Grund dagegen ableiten, dass das blaue Salz ein Subchlorid ist. Es ist ja auch nicht nothwendig, dass niedrigere Chlorirungsstufen beim Zuleiten von Chlor in höhere übergeführt werden.

Lichtempfindlichkeit der ungefärbten Alkalisalze.

Schon in unserer ersten Arbeit haben wir mitgetheilt, dass NaCl, KCl, KBr, NaBr, nachdem wir sie dem Lichte des *electrischen Flammenbogens* ausgesetzt hatten, eine Thermoluminescenz zeigen; wir haben unser damaliges Resultat von neuem geprüft und bestätigt gefunden; dasselbe ergaben die Versuche mit den Funken. Das *Licht* verändert also die obigen Salze; wenn eine Färbung nicht auftritt, so hat das z. Th. darin seinen Grund, dass wohl zum Theil die äussersten ultravioletten Strah-

1) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 54. p. 621. 1895. Der Wortlaut ist: in einer concentrirten Kochsalzlösung zersetzen sie sich nur theilweise. Verwendet man nämlich bei einer gegebenen Menge Substanz eine zur Lösung nicht genügende Menge Wassers, so bleibt stets ein Theil des Subchlorids unzersetzt, beim Erwärmen der Lösung wird aber alles weiss.

len die Substanz verändern, die weniger brechbaren, ebenso wie die Wärme in der Nähe des Flammenbogens, sie aber wieder zurückverwandeln, und so die Umsetzung nicht weit gehen kann.

Daher können wir auch dem Schluss von Hrn. Abegg: „Licht verändert nicht, Kathodenstrahlen verändern die Alkalihalogenide,“ nicht beistimmen.

Ueber das natürliche gefärbte Steinsalz.

Die ähnliche Färbung, welche die in der Natur vorkommenden Steinsalz- und Sylvinkrystalle mit den durch die Kathodenstrahlen hervorgerufenen besitzen, haben die Aufmerksamkeit einer Reihe von Forschern erregt. Auch wir haben vor zwei Jahren einige Versuche angestellt, um einen Zusammenhang zwischen beiden zu finden; da unsere Experimente aber nur negative Resultate geliefert haben, nichts darüber veröffentlicht. Eine kurze Beschreibung derselben sei jetzt an dieser Stelle der Abhandlung angefügt, um eventuell anderen die Mühe ähnlicher Versuche zu ersparen. Rührt die blaue Färbung von einem Subchlorid her, so erschien es möglich, dass beim Ausscheiden aus einer gesättigten NaCl- und KCl-Lösung ebenfalls blaue, bez. braune Varietäten auskrystallisiren würden, falls man gleichzeitig durch einen schwachen electrischen Strom eine Zersetzung bewirkte. Im Innern der Erde würden die Erdströme diese Wirkung ausüben können. Alle angestellten Versuche verliefen aber resultatlos. Es entwickelte sich an der Kathode Wasserstoff, ohne dass eine Färbung auftrat.

Schlussbetrachtungen.

Trotz der vielen Aehnlichkeiten bestehen doch zwischen den beiden Arten gefärbter Salze einige Unterschiede: die unter den Kathodenstrahlen dargestellten zeigen Thermo- und Lyoluminescenz, während dies bei den nach Giesel dargestellten nicht der Fall ist. Diese Unterschiede sind aber nicht grösser, als z. B. die von verschiedenen Flussspathvarietäten. Ganz identisch können die beiden Arten von Salzen sich auch nicht verhalten. Der Metaldampf durchdringt die ganze Masse des Salzes und bildet dabei Subchloride etc., freies Chlor tritt nicht auf. Bei der Einwirkung der Kathodenstrahlen werden aber nicht nur die aller oberflächlichsten Molecüle, sondern

auch etwas tiefer liegende verändert. Aus den ersteren entweicht *Chlor*, bei den letzteren ist dies gar nicht, oder doch nur ganz allmählich möglich. Dieses Chlor, das gleichsam in der festen Substanz gelöst ist, kann die Unterschiede zum Theil bedingen.

Aus der Thatsache, dass die mit Kathodenstrahlen behandelten Halogenidsalze alkalisch reagiren, geht mit Sicherheit hervor, dass dieselben gegenüber den gewöhnlichen Halogen-salzen einen Ueberschuss von Alkalimetall enthalten. Ob wir es hier mit Subchloriden zu thun haben, oder mit festen Lösungen der Metalle in NaCl, NaBr etc., dürfte sehr schwer zu entscheiden sein. Gegen die Auffassung der Herren Elster und Geitel sprechen nach unserer Meinung die Spectren. Denn wie von J. Pauer¹⁾ nachgewiesen, behält ein Körper, wenn er in einem indifferenten Lösungsmittel gelöst wird, in vielen Fällen im wesentlichen dasselbe Spectrum, wie im Dampfzustande. Dies ist nun bei diesen gefärbten Halogenidsalzen durchaus nicht der Fall. Niemals haben wir bei den Natriumsalzen auch nur eine Andeutung einer Bande oder Linie in der Nähe der *D*-Linie beobachten können.

Ferner würde sich das Absorptionsspectrum der gelösten Metalle mit den Lösungsmitteln sehr stark ändern, wie die Versuche an Chlor- und Bromkalium zeigen, auch müsste je nach dem Gehalt an Metall die Absorption eine ganz andere werden, wie sich aus der Farbenänderung des NaCl mit der Temperatur ergibt. Nicht zu vergessen ist freilich, dass sich die Luminescenzspectra mancher fester gelöster Körper mit dem Lösungsmittel stark ändern, so bei Mangansulfat, wenn es in anderen Sulfaten gelöst ist.

Weiter lässt sich schwer mit der Hypothese von Elster und Geitel die Thatsache in Einklang bringen, dass die gefärbten Modificationen in gesättigter Kochsalzlösung unlöslich sind. Enthielten dieselben das Metall Natrium oder Kalium, so würde dieses doch ebenso wie im gewöhnlichen Zustand das Wasser zersetzen unter Entwicklung von Wasserstoff. Aber selbst wenn man noch zugeben wollte, dass die braune Färbung des Chlornatriums vom Natriummetall herrührt, so

1) J. Pauer, Wied. Ann. 61. p. 363. 1897.

wird man die bei nicht allzuhoher Temperatur vor sich gehende Farbumwandlung in blau, doch wohl nur durch die Entstehung eines Subchlorids erklären können. Soviel wir bis jetzt übersehen können, kann man also nicht umhin, die Färbungen wenigstens *zum Theil* den Subchloriden zuzuschreiben; es erscheint daher einfacher, *alle* den Subchloriden zuzuweisen, anstatt zwei Hypothesen einzuführen, nach der die Färbungen theils von freiem Metall, theils von Subchloriden herrühren.

Das Ergebniss unserer Versuche ist kurz zusammengefasst folgendes:

Die unter den Kathodenstrahlen gefärbten Alkalihalogenidsalze zeigen *alkalische Reaction*, ihre wesentlichen physikalischen und chemischen Eigenschaften sind die *gleichen* wie diejenigen der auf chemischem Wege durch Behandeln mit Alkalimetall gewonnenen Körper. Letztere enthalten nach der Art der Darstellung *Subchloride* (oder nach Elster und Geitel freies Metall gelöst), wir müssen daher annehmen, dass dasselbe auch bei den ersteren der Fall ist.

(Eingegangen 24. November 1897.)