12. *Über die Wirkung von Kanalstrahlen
auf Aluminiumoxyd und Zinkoxyd
(Antwort an Hrn. J. Tafel);
von G. C. Schmidt.*

In einer vor kurzem veröffentlichten Abhandlung¹⁾ habe ich nachgewiesen, daß die Kanalstrahlen stark zersetzende Wirkungen ausüben; so wurde NaCl zersetzt und es trat hierbei die *D*-Linie auf. In vielen Fällen waren die Reaktionen abhängig vom Gasinhalt; auch hier ließen sich dieselben leicht übersehen, wenn man annahm, daß die Kanalstrahlen die Gase zersetzen, die dann in statu nascendi, also sekundär, die chemischen Umsetzungen hervorriefen. So wurde Eisenchlorid in Wasserstoff reduziert, in Sauerstoff dagegen nicht; in Luft und Sauerstoff wurden die unedlen Metalle oxydiert, in Wasserstoff wurden dagegen deren Verbindungen reduziert. Im Verlauf dieser Untersuchung habe ich mich auch mit der durch Kanalstrahlen hervorgerufenen Fluoreszenz beschäftigt, deren Farbe im allgemeinen identisch war mit der durch Kathodenstrahlen hervorgerufenen. Da nun von den letzteren bekannt ist, daß sie von anorganischen Körpern im allgemeinen nur feste Lösungen zum *lebhaften* Leuchten erregen²⁾, so schloß ich, daß dasselbe auch für Kanalstrahlen gelte und daß daher auch die von Hrn. W. Wien³⁾ beschriebenen Fluoreszenzerscheinungen festen Lösungen zuzuschreiben seien. Gegen diese Erklärung hat sich vor kurzem Hr. J. Tafel⁴⁾ gewandt. Er schreibt: „Diese rein hypothetische Interpretation“ — daß nämlich die reinen Oxyde nicht leuchten, sondern nur die festen Lösungen — „scheint mir von vornherein nicht recht glücklich, weil sie das rasche Abblassen der Fluoreszenz während der Bestrahlung nicht berücksichtigt. Außerdem dürften die

1) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**. p. 707. 1902.

2) Einige Uransalze, Baryumplatincyannür und einige andere Körper scheinen auch in absolut reinem Zustand lebhaft zu fluoreszieren.

3) W. Wien, Physikal. Zeitschr. **3**. p. 440. 1902.

4) J. Tafel, Ann. d. Phys. **11**. p. 613. 1903.

Verunreinigungen des reinsten Zinkes so minimal sein, daß eine Zurückführung der eminenten Kanalstrahlenfluoreszenz auf dieselben wenig plausibel erscheint. Weiter scheint mir die Annahme allzu willkürlich und der gemeinhin bestehenden Ansicht widersprechend, daß das auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd bez. das aus Zinklösungen gefällte Zinkkarbonat oder Zinkhydroxyd die mit ausfallenden Verunreinigungen *nicht* ebensogut im Zustande fester Lösung enthalten solle, wie das aus verunreinigtem Zink durch Verbrennen gewonnene Zinkoxyd. Aus früheren Publikationen von G. C. Schmidt selbst ließen sich eine Reihe von Zitaten anführen, welche auf das Gegenteil schließen lassen.

Nimmt man hinzu, daß jene Schmidtsche Hypothese mit dem bleibenden Verschwinden der Fluoreszenzfähigkeit des Zinkoxyds unter der Wirkung hohen Druckes kaum in Einklang zu bringen sein wird, so dürfte es zweckmäßig sein, sie fallen zu lassen und das Fluoreszieren des Zinkoxyds im Kanalstrahlenfelde als Begleiterscheinung einer Umwandlung desselben in eine andere Modifikation anzusehen.“

Ich glaube, daß Hr. Tafel, wenn er die diesbezügliche Literatur gekannt hätte, diesen Absatz unterdrückt und seine Ansichten wesentlich modifiziert hätte.

Ich habe meine Versuche wieder aufgenommen und Aluminiumoxyd und besonders eingehend Zinkoxyd, auf welches Hr. Tafel seine Arbeit beschränkt hat, untersucht. Es hat sich hierbei ergeben, *daß diese Oxyde in absolut reinem Zustand nicht fluoreszieren, sondern nur, wenn sie ein anderes Oxyd in fester Lösung enthalten.*

Aluminiumoxyd: Behufs Darstellung von reinem Aluminiumoxyd ging ich aus von dem reinsten, in den Handel kommenden Alaun, von dem zwei Präparate, das eine von Merck, das andere von Kahlbaum zur Verwendung kamen. Dieselben wurden zunächst dreimal aus Platinschalen umkristallisiert. Das hierzu benutzte destillierte Wasser wurde unmittelbar in die Platingefäße destilliert, damit keine Verunreinigung aus dem Glase aufgenommen werden konnte. Das zur Fällung benutzte Ammoniak wurde ebenfalls direkt in die Platingefäße als Gas geleitet. Kalilauge war durch zweimaliges Lösen in Alkohol in silbernen Schalen gereinigt; zur Verwendung kam

stets eine alkoholische Lösung, die unmittelbar vor dem Versuch hergestellt wurde.

Das durch Fällung des dreimal umkristallisierten Alauns gewonnene Oxyd gab eine rote Fluoreszenz¹⁾, welches aus einer Linie bei 689,5 und einigen schwächeren Linien, sowie einer kontinuierlichen Bande, welche ungefähr bei der C-Linie beginnt, besteht.²⁾ Da nach früheren Versuchen bekannt ist, daß die Fluoreszenz von Spuren Chrom herrührt — ebenso wie die des Rubins — so wurde jetzt versucht, diese Verunreinigungen zu entfernen. Hierzu benutzte ich zwei Verfahren. Die alkalische Alaunlösung wurde mit Chlor längere Zeit behandelt und hierdurch das Chrom oxydiert. Nach dem Fällern und Auswaschen, wobei das destillierte Wasser wieder direkt auf das Filter geleitet wurde, wurde das Aluminiumoxyd zehnmal fraktioniert gefällt und geglüht. Die erste Fluoreszenzfarbe verschwand immer mehr und mehr bis schließlich nur unter den allerkräftigsten Kathoden- und Kanalstrahlen ein schwach roter Schimmer zu sehen war. Sobald zu diesem Präparat eine Spur Chromoxyd zugefügt wurde, trat nach dem Glühen wieder die intensive rote Fluoreszenz auf.

Auch durch Oxydation mittels Bleisuperoxyd, nachheriges Entfernen des Bleis und fraktionierte Fällung wurde ein schwach leuchtendes Präparat gewonnen, welches durch Chrom zur Fluoreszenz gebracht werden konnte.

Gegen die Beweiskraft dieser Versuche lassen sich eine Reihe von Einwänden erheben. So hätte das Chlor aus dem Glase irgend eine Substanz lösen können, die nachher beim Glühen mit dem Aluminiumoxyd eine nicht fluoreszierende feste Lösung gab; aus den Versuchen von E. Wiedemann und mir³⁾ geht hervor, daß die Fluoreszenz durch Zusatz gewisser Stoffe vernichtet werden kann. Um dies zu prüfen, wurde in das im Glasbecher befindliche Wasser Chlor geleitet und nach 10 Tagen durch Kochen entfernt. In dem Wasser wurde jetzt Alaun gelöst und gefällt; das so dargestellte Aluminiumoxyd leuchtete intensiv rot. Bei einem zweiten Ver-

1) E. Becquerel, *Ann. d. chim. et phys.* 57. p. 50. 1859.

2) Das Spektrum ist auch genau von W. Crookes beschrieben *Nature* 39. p. 542. 1889; *Chem. News* Aug. 1887.

3) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, *Wied. Ann.* 56. p. 226. 1895.

such wurde in ähnlicher Weise verfahren, nur wurde das Chlor in eine alkalische Lösung geleitet; der Erfolg war derselbe.

Aus diesen Versuchen folgt: Reines Aluminiumoxyd fluoresziert nicht, nach Zusatz einer Spur von Chromoxyd tritt eine intensive rote Fluoreszenz auf.

Diese Ergebnisse stehen im besten Einklang mit den Versuchen von Lecoq de Boisbaudran¹⁾, der schon im Jahre 1888 zu denselben Resultaten gelangt ist, E. Becquerel²⁾ und W. Arnold.³⁾ Da somit vier Beobachter ganz unabhängig voneinander dieselben Resultate erhalten haben, so kann wohl kaum ein Zweifel herrschen, daß das absolut reine Aluminiumoxyd nicht fluoresziert. Auch die Versuche von Crookes⁴⁾ deuten darauf hin, daß Chrom die rote Fluoreszenz des Aluminiumoxydes hervorruft.

Die Spuren von Chrom, welche das Leuchten erregen, sind außerordentlich klein. Nach Lecoq de Boisbaudran genügt 1 Teil Chromoxyd in 10000 Aluminiumoxyd, um die rote Fluoreszenz hervorzurufen. Die festen Lösungen verhalten sich hierin, wie aus diesen und anderen Versuchen hervorgeht, wie die flüssigen und gasförmigen. Bekannt ist, daß Fluorescein in einer Verdünnung, in der man es nicht mehr chemisch nachweisen kann, noch intensiv fluoresziert und ebenso, daß die geringsten Spuren Natrium die Flamme färben.

Das von Hrn. W. Wien untersuchte Präparat, welches durch Verbrennen von Aluminium gewonnen war, leuchtete blau und grün. Nach den Versuchen von E. Wiedemann und mir⁵⁾ zweifelte ich nicht, daß diese Fluoreszenzfarbe ihren Ursprung einem Gehalt an Kupfer verdankten. Diese Vermutung hat sich bestätigt.

Das reine Aluminiumoxyd, das also nicht mehr fluoreszierte, wurde in Schwefelsäure oder Salzsäure gelöst und mit

1) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. 103. p. 1107. 1887; 104. p. 330, 478, 554, 824. 1887; vgl. auch die Bände 105. u. 106.

2) E. Becquerel, Ann. de chim. et phys. 57. p. 51. 1889.

3) W. Arnold, Inaug.-Diss. Erlangen 1896; Wied. Ann. 61. p. 318. 1897.

4) W. Crookes, Chem. News, 12. u. 19. August 1887.

5) E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 213. 1895; vgl. auch W. Arnold, Wied. Ann. 61. p. 318. 1897.

wechselnden Mengen von Kupfersulfat versetzt, indem ein Platinstab in eine verdünnte Kupfersulfatlösung und darauf in die Aluminiumlösung getaucht wurde. Das zweite Präparat enthielt die doppelte Kupfermenge etc. Nach der Fällung wurden die Präparate geglüht. Die folgende Tabelle, in der x einen kleinen Bruch bedeutet, enthält die Resultate.

Tabelle I.

Reines Al_2O_3	Fluoreszenz nichts
$\text{Al}_2\text{O}_3 + x \text{CuO}$	schwach grün
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 2x \text{CuO}$	schön grün
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6x \text{CuO}$	blaugrün
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 1 \text{ Tropfen CuO}$	blau
$\text{Al}_2\text{O}_3 + 6 \text{ Tropfen CuO}$	{ einzelne blaue und grüne Stellen, das meiste dunkel

Aus der Tabelle geht hervor, daß Spuren von Kupfer in Aluminiumoxyd eine grüne, größere Mengen eine blaue Fluoreszenz hervorrufen.

Hiernach kann es wohl kaum einem Zweifel unterliegen, daß das Wienske Präparat kupferhaltig war und daß die durch die Verbrennung des Aluminiums gebildete feste Lösung die Ursache der grünen und blauen Fluoreszenz war. Dies ist um so wahrscheinlicher, als überhaupt kein kupferfreies Aluminium in den Handel kommt. Die von mir untersuchten Proben enthielten alle Kupfer; auch nach den in den Lehrbüchern der technischen Chemie, Handbüchern der Chemie etc. mitgeteilten Analysen ist stets ein Kupfergehalt im Aluminium vorhanden.

Zinkoxyd. Als Ausgangsmaterial verwandte ich zwei Präparate von Zinksulfat, die von Merck und Kahlbaum bezogen waren. Das eine gab, mit reinem Ammoniak gefällt und geglüht, eine intensiv gelbe, das andere auf dieselbe Weise gewonnene eine intensiv gelbgrüne Fluoreszenz. Beide Präparate wurden viermal aus Platinschalen umkristallisiert, ohne daß die Fluoreszenz geringer wurde. Es konnte dies davon herrühren, daß 1. das reine Zinkoxyd fluoreszierte, dann war aber nicht recht einzusehen, weswegen das eine Präparat gelb, das andere gelbgrün leuchtete, oder 2. daß das Zinksulfat eine isomorphe Verunreinigung enthielt, die zugleich mit dem Zink

gefällt wurde. Es kamen hier in Betracht Kadmium.¹⁾ Eisen-, Mangan-, Kupfer-, Nickel-, Kobalt- und Chromsulfat. Quecksilber, Silber und Blei konnten wegen der Schwerlöslichkeit ihrer Sulfate nicht im Zinksulfat enthalten sein.

Um das Zinkoxyd von diesen Verunreinigungen zu trennen, wurde reinstes Zinkmetall des Handels von Merck im Vakuum destilliert. Das was zuerst überging, wurde gesondert aufgefangen; es konnte darin Kadmium chemisch nachgewiesen werden. Sowohl von dem Zurückgebliebenen als auch vom Destillat wurden Proben verbrannt und auf chemischem Wege durch Lösen in Schwefelsäure, Fällern und Glühen in ZnO verwandelt. Alle Präparate fluoreszierten lebhaft gelb oder grüngelb. Dies Fluoreszenzlicht konnte somit nur entweder dem reinen Zinkoxyd zugeschrieben werden, was die Herren Wien und Tafel tun, oder es konnte von einem Gehalt an Kadmium herrühren, welches mit überdestilliert war. Bei der Schwerflüchtigkeit von Mangan, Silber, Kupfer, Eisen, Nickel und Kobalt war das Vorhandensein dieser Metalle im Destillat so gut wie ausgeschlossen. Ich richtete mein Augenmerk daher besonders auf das Kadmium. Zunächst wurde das Zinkmetall nochmals destilliert, darauf in absolut reiner Salzsäure, die unmittelbar vor dem Versuch durch Destillation gewonnen war, gelöst; die Zinkchloridlösung wurde zur Trockene eingedampft, und das Zinkchlorid nachher im Vakuum destilliert. Das aus diesem Präparat gewonnene Zinkoxyd fluoreszierte zwar noch lebhaft, aber bedeutend schwächer als die ungereinigten Zinkoxyde. Das Zinkchlorid wurde nun nochmals bei gewöhnlichem Atmosphärendruck destilliert. Von der Destillation im Vakuum sah ich ab, da bei niedrigem Drucke die Siedepunkte im allgemeinen einander näher liegen, daher eine Trennung schwieriger ist.

Die Destillation führte ich folgendermaßen aus. Über einen Platintiegel, in dem sich das Zinkchlorid befand, wurde eine längere, sorgfältig gereinigte Glasröhre gestülpt und nun mit sehr kleiner Flamme langsam erhitzt. Dämpfe stiegen in die Höhe und schlugen sich am Glase nieder. Wie langsam

1) Kadmiumsulfat ist nach Retgers (Zeitschr. f. phys. Chem. 16. p. 577. 1895; Beibl. 20. p. 113. 1896) isomorph mit Zinksulfat.

destilliert wurde, geht am besten daraus hervor, daß erst nach 48 Stunden genügend ZnCl_2 gewonnen wurde, um eine Fällung in der Lösung hervorzurufen. Das destillierte Zinkchlorid wurde in zwei Teile geteilt, in das, was sich unten in der Nähe des Tiegels niedergeschlagen hatte und in die oberen Teile. Da Kadmiumchlorid schwerer flüchtig ist, als Zinkchlorid, so erwartete ich, daß vielleicht in dem ersten Präparat noch eine Spur von Kadmiumchlorid enthalten sein würde. Beide Proben wurden in Platinschalen mit Kalilauge gefällt, im Platintrichter ausgewaschen und längere Zeit geglüht. Die unteren Teile gaben eine schwache Fluoreszenz, die oberen leuchteten nicht. Als beide in Salzsäure gelöst und mit einer Spur von Kadmiumsulfat versetzt waren, gaben sie nach der Fällung und dem Glühen ein intensives gelbes bez. gelbgrünes Licht.

Das reinste Zinkchlorid von Merck wurde bei Atmosphärendruck zweimal in ähnlicher Weise, wie eben beschrieben, destilliert. Auch die so gewonnenen Oxyde leuchteten nicht; nach Zusatz einer Spur von Kadmium trat sofort wieder das intensive gelbgrüne Fluoreszenzlicht auf. Ein Präparat von C. A. Kahlbaum in Berlin verhielt sich ebenso. Bemerkte möge noch werden, daß, wenn man nur langsam und sorgfältig destilliert und jede Überhitzung vermeidet, man nach der ersten Destillation bereits ein nur schwach oder gar nicht fluoreszierendes Zinkoxyd erhält.

Gegen diese Versuche ließe sich der Einwand erheben, daß das feste Zinkchlorid von dem Glase, auf welches es sich niederschlug, eine Verunreinigung mit aufgenommen hat, welche die Fluoreszenz vernichtet. So unwahrscheinlich dies war, so habe ich es doch geprüft. Neben dem kleinen Platintiegel, in welchem sich das zu destillierende ZnCl_2 befand, wurde eine größere Platinschale gestellt und über das ganze ein größerer Trichter gestülpt. Die sich entwickelnden Dämpfe schlugen sich zum größten Teil auf den Trichter nieder; eine geringe Menge derselben verdichtete sich in der Platinschale. Nach 72 Stunden wurde das letztere Präparat gelöst und gefällt; nach dem Glühen zeigte es keine Spur von Fluoreszenz, die aber sofort nach Zusatz von Kadmium wieder auftrat. Dies Präparat ist überhaupt mit Glas nicht in Berührung ge-

kommen; es konnte daher auch nichts aus demselben aufnehmen.

Daß auch tatsächlich das Zinkchlorid nichts aus dem Glase aufnimmt, konnte direkt bewiesen werden. Zu dem Zweck wurde nicht gereinigtes Zinkchlorid in einem Glasgefäß in Wasser gelöst; nachdem es 10 Tage gestanden, zeigte das Präparat nach der Fällung und dem Glühen eine ebenso intensive Fluoreszenz, wie dasjenige, welches nur mit Platin in Berührung gestanden hatte. Auch eine Zinkchloridlösung, die mindestens 5 Jahre im Glasgefäß gestanden hatte, gab ein intensiv leuchtendes Präparat. Daß durch die zur Fällung benutzte Kalilauge keine die Fluoreszenz vernichtende Verunreinigung in die Präparate gelangt war, davon habe ich mich mehrfach überzeugt; es geht dies ja auch aus den obigen Versuchen hervor.

Aus allen diesen Versuchen läßt sich also mit Sicherheit der Schluß ziehen: *Reines Zinkoxyd leuchtet nicht; die feste Lösung von Kadmiumoxyd in Zinkoxyd gibt dagegen ein lebhaftes gelbes oder gelbgrünes Fluoreszenzlicht*

Diese Versuche, soweit sie das reine ZnO betreffen, stehen in bestem Einklang mit denen von Lecoq de Boisbaudran¹⁾ aus dem Jahre 1886.

Nach dem Vorhergehenden kann es keinem Zweifel unterliegen, daß, sowohl das Präparat von Hrn. Wien als auch das von Hrn. Tafel kadmiumhaltig gewesen ist und daß sich alle ihre Beobachtungen auf die feste Lösung von Kadmiumoxyd in Zinkoxyd beziehen.

Auch durch Verbrennen von Zinkmetall kann man leicht ein nicht, oder sehr schwach fluoreszierendes Zinkoxyd gewinnen. Das reinste Metall des Handels wurde ausgewalzt und dann verbrannt. Das so gewonnene Zinkoxyd fluoresziert intensiv gelb oder gelbgrün und zwar an verschiedenen Stellen verschieden intensiv, was wahrscheinlich auf die Bildung verschieden dichter Präparate zurückzuführen ist.²⁾ Die Ent-

1) Lecoq de Boisbaudran, *Compt. rend.* **103.** p. 468. 1886; *Beibl.* **11.** p. 38. 1887.

2) P. Lenard u. V. Klatt, *Ann. d. Phys.* **12.** p. 439. 1903. Ähnliche Beobachtungen sind auch von J. R. Mourelle (*Compt. rend.* **124.** p. 1024. 1897; *Beibl.* **21.** p. 634. 1897) beschrieben worden.

stehung eines fluoreszierenden Körpers hatte ich in meiner vorigen Arbeit folgendermaßen erklärt: Das reine ZnO fluoresziert nicht; verbrennt man aber Zink, das stets etwas Kadmium enthält, so verbrennt sowohl das Zink als auch das Kadmium. Durch die hierbei auftretende Hitze werden die Moleküle so beweglich, daß sie sich gegenseitig durchdringen und eine feste Lösung bilden.¹⁾ Eine analoge Erklärung gilt für das von Hrn. Wien am Aluminiumoxyd und den anderen Metalloxyden beobachtete Fluoreszenzlicht.

Verbrennt Zink, so bilden sich bekanntlich Flocken, die sogenannten *lanae philosophicae*. Ihre Entstehung kann wohl nur so erklärt werden, daß die Zinkoxydmoleküle aufeinander Anziehungskräfte ausüben in ähnlicher Weise wie die eines Kristalles, und sich infolgedessen zusammenlagern. Die Moleküle irgend einer anderen Substanz werden dagegen im allgemeinen nicht aufgenommen, ebensowenig wie ein Kristall in der Lösung irgend eines anderen nicht isomorphen Körpers wächst. Die letzteren werden sich eventuell ebenfalls zusammenlagern; schlagen sich nun beide an ein und derselben Stelle nieder, so lagern die einzelnen Partikel *nebeneinander* und bilden keine feste Lösung. Zink sowohl als auch Kadmium bilden beim Verbrennen Rauch; es müssen sich daher in beiden Fällen die Oxydmoleküle zu größeren Aggregaten vereinigen. Besitzt nun das Zinkoxyd keine große Anziehungskraft zum Kadmiumoxyd, so werden beim Verbrennen eines Gemisches von Zink und Kadmium beide sich *nebeneinander* niederschlagen, ohne eine feste Lösung zu bilden. Fluoreszieren die beiden nicht, so wird natürlich auch das Gemisch nicht leuchten. Durch intensives Glühen wird man die Moleküle eventuell so beweglich machen können, daß sie sich durchdringen, dann kann eine fluoreszierende feste Lösung entstehen.

Daß tatsächlich weder das reine ZnO , noch das reine CdO fluoreszieren, davon kann man sich auf Grund der vorhergehenden Überlegungen leicht überzeugen. *Die beim Verbrennen des kadmiumhaltigen Zinks sich bildenden weißen Flocken fluoreszieren nicht oder nur sehr schwach*; sobald man sie aber

1) Vgl. E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, *Wied. Ann.* **54**, p. 618. 1895.

glüht, tritt sofort das intensiv gelbe Fluoreszenzlicht auf; offenbar hat sich jetzt die feste Lösung gebildet. Schlägt sich der beim Verbrennen des Zinks bildende Rauch auf kaltes Platin nieder, so erhält man ebenfalls ein nicht leuchtendes Präparat, welches aber nach dem Glühen leuchtet. Die Annahme von Hrn. Tafel, daß hier zwei verschiedene Modifikationen vorliegen, ist auch aus dem Grunde nicht haltbar, daß das absolut reine Zinkoxyd auch nach sehr langem Glühen nicht leuchtet.

Im Vorhergehenden hoffe ich gezeigt zu haben, daß meine Interpretation der Wienschen Versuche nicht „rein hypothetisch“ war; auch ohne meine neuen Versuche wären sie dies nicht gewesen, da ihr Ausgangspunkt die sehr sorgfältigen Arbeiten von Lecoq de Boisbaudran, Becquerel, Arnold, Crookes u. a. waren. Auch die Zurückführung der Fluoreszenz auf Spuren von Verunreinigungen ist keine Hypothese, sondern nur eine Umschreibung von Tatsachen. Nicht nur bei den Oxyden, sondern ebenso bei den Sulfaten¹⁾, Sulfiden²⁾ etc. genügen ganz geringe Mengen, um einen nicht leuchtenden Körper fluoreszenzfähig zu machen.

Hr. Tafel schreibt ferner: „Mir scheint die Annahme allzu willkürlich und der gemeinhin bestehenden Ansicht widersprechend, daß das auf nassem Wege bereitete Zinkoxyd bez. das aus Zinklösungen gefällte Zinkkarbonat oder Zinkhydroxyd die mit ausfallenden Verunreinigungen nicht ebensogut im Zustand fester Lösung enthalten sollte, wie das aus verunreinigtem Zink durch Verbrennen gewonnene Zinkoxyd“. Das durch Verbrennen gewonnene Zinkoxyd enthält aber, wie aus dem Vorhergehenden hervorgeht, das Kadmiumoxyd gar nicht als feste Lösung, sondern diese entsteht erst durch Glühen. Ebenso enthalten die durch Fällern gewonnenen Präparate im allgemeinen die Verunreinigungen nicht als feste Lösung, sondern beide lagern sich nebeneinander ab; die festen Lösungen entstehen erst beim Glühen. Die von E. Wiedemann und mir, Arnold und anderen im hiesigen Institut unter-

1) Lecoq de Boisbaudran, l. c.; E. Wiedemann u. G. C. Schmidt, Wied. Ann. 56. p. 209. 1895.

2) P. Lenard u. V. Klatt, Wied. Ann. 38. p. 90. 1889; L. Visser, Rec. trav. chim. 22. p. 133. 1903.

suchten anorganischen Substanzen (feste Lösungen) sind alle gegläht worden.¹⁾

Alle Körper verlieren ihre Fluoreszenz unter den Kanalstrahlen sehr schnell. Hr. Tafel führt dies beim ZnO auf die Bildung einer neuen Modifikation zurück; ich habe diese ganz allgemein auftretende Erscheinung auf eine Zersetzung des gelösten Körpers, also beim ZnO auf die Zersetzung des Kadmiumoxyds zurückgeführt. Beide Annahmen sind hypothetisch. Nach Hrn. Tafel müßten wir die Chemie, da bei *allen* Substanzen die Kanalstrahlen eine Schwächung der Fluoreszenz hervorrufen, mit einer unendlichen Anzahl von neuen Modifikationen bereichern, während nach meiner Erklärung wir keiner neuen Hypothese bedürfen, da, wie aus meinen Versuchen hervorgeht, die Kanalstrahlen tatsächlich stark zersetzende Wirkungen ausüben. Ich kann keinen Beweis dafür beibringen, daß das gelöste Kadmiumoxyd zersetzt wird, wohl aber ist mir dies bei einer Reihe von anderen Körpern gelungen, nämlich solchen, die Natrium enthalten. Sobald Kanalstrahlen auf NaCl, KCl, das eine Spur NaCl enthält, Feldspat etc. fallen, tritt hell die *D*-Linie auf. Möglicherweise zerfällt in ähnlicher Weise das gelöste Kadmiumoxyd.

Hr. Tafel hat nachgewiesen, daß durch Druck die Fluoreszenz der festen Lösung von CdO in ZnO geringer wird und gleichzeitig das Präparat sich braun färbt. Ob die unter den Kanalstrahlen entstehende braune Substanz identisch ist mit der durch Druck erhaltenen, ob hier tatsächlich neue Modifikationen vorliegen, oder ob hier nur die Korngröße verändert worden ist²⁾, ferner ob die braune Färbung unter den Kanalstrahlen nicht vielleicht einem Zersetzungsprodukt seine Entstehung verdankt — unter den Kanalstrahlen treten bei vielen Substanzen Farbenänderungen auf³⁾ — alles dies sind Fragen, welche noch der Erledigung harren. Da ihre Beantwortung

1) In der Natur, wo die Bildung der Mineralien sich in Jahrtausenden vollzieht, liegen die Verhältnisse anders; hier bilden sich feste Lösungen auch bei gewöhnlicher Temperatur.

2) Nach W. Ostwald (Zeitschr. f. physik. Chem. **34**, p. 495. 1900) unterscheidet sich das gelbe Quecksilberoxyd von dem roten nur durch die Korngröße; durch Reiben läßt sich das eine in das andere überführen.

3) G. C. Schmidt, Ann. d. Phys. **9**, p. 707. 1903.

aber mehr den Chemiker, als den Physiker interessiert, so habe ich von Versuchen in dieser Richtung abgesehen.

Hr. Wien beschreibt in seinem Aufsatz noch die Fluoreszenzfarben von Magnesiumoxyd. Nach dem Vorhergehenden kann man mit großer Sicherheit annehmen, daß sie ebenfalls Verunreinigungen ihren Ursprung verdankt. Ich selber habe diesen Körper nicht untersucht, da die Aufsuchung der Spuren derselben und Reinigung der Präparate stets eine Arbeit von Monaten ist. Daß aber auch dieses Oxyd in absolut reinem Zustand nicht oder nur sehr schwach leuchtet, geht aus den Arbeiten von Lecoq de Boisbaudran¹⁾ u. a. hervor; erst nach Zusatz von Spuren fremder Substanzen tritt das Fluoreszenzlicht auf.

Erlangen, Physik. Institut, 1. Dezember 1903.

1) Lecoq de Boisbaudran, Compt. rend. **104.** p. 330. 1886; H. Becquerel, Ann. chim. phys. **57.** p. 51. 1889.

(Eingegangen 3. Dezember 1903.)