**5. Einfluß der Temperatur und des
Aggregatzustandes auf die Absorptionsspektren
der geschmolzenen Salze;
von T. Retschinsky.**

(Mitteilung aus dem Laboratorium der Firma W. C. Heraeus.)

(Hierzu Taf. II–IV, Figg. 1–9.)

Der Einfluß der Temperatur auf die Absorptionsspektren ist schon mehrmals Gegenstand von Untersuchungen gewesen.¹⁾ Als Resultat dieser, zum Teil einander widersprechenden Arbeiten kann man die Tatsache nennen, daß für feste Körper und Lösungen die Absorptionsstreifen bei Temperaturerhöhung sich in den meisten Fällen nach der Seite der größeren Wellenlängen verschieben. Es sind aber auch solche Fälle vorhanden wo eine Verschiebung in umgekehrter, oder auch gar keine stattfindet. Dabei handelt es sich um Verschiebungen, deren Betrag die Größe von ca. 5μ pro 100° Temperaturerhöhung nicht überschreitet. Nur für AgBr im geschmolzenen Zustand ist eine Verschiebung von viel größerem Betrag von V. Schumann²⁾ beobachtet worden.

Genaue spektralphotometrische Messungen im sichtbaren Gebiet verdanken wir Koenigsberger³⁾ und Houston.⁴⁾ Koenigsberger findet, daß die Absorptionsbande (Minimum 540μ) des festen Fuchsins bei 100° Temperaturerhöhung um ca. 4μ nach der Seite der größeren Wellenlängen rückt. Für schweres Flintglas findet Koenigsberger ein Vorrücken der Stelle der gleichen Absorption in der gleichen Richtung um ca. 30μ bei 100° Temperaturerhöhung.

1) Literaturangabe in Kayser's Handbuch der Spektroskopie 3. p. 94; vgl. auch J. Becquerel, Physik. Zeitschr. 1907. p. 929.

2) V. Schumann, Eders Jahrbuch f. Photogr. 7. p. 160. 1893; auch Kayser's Handbuch 3. p. 104.

3) J. Koenigsberger, Ann. d. Phys. 4. p. 796. 1901.

4) R. A. Houston, Ann. d. Phys. 21. p. 535. 1906.

Theoretisch ist die Frage nach dem Einfluß der Temperatur auf die Absorption von Voigt¹⁾ und Erfle²⁾ behandelt worden.

Versuchsordnung.

Zum Zwecke der Untersuchung von Absorptionsspektren der Salze im geschmolzenen Zustande ist, nach einigem Probieren mit größerem Widerstandsofen und flachen planparallelen Gefäßen aus Quarzglas, folgende einfache Versuchsanordnung gewählt worden. Zur Aufnahme der Salze diente ein Reagensglas aus Quarzglas von 7 mm lichter Weite und 50 mm Höhe. Zum Erhitzen wurde ein kleiner zylinderförmiger Widerstandsofen von 10 mm innerem Durchmesser und 70 mm Höhe benutzt. Die Wände des Ofens bestanden aus Schamotte mit eingebetteter Platinspirale. Mit ungefähr 40 Volt und 4—5 Amp. konnte man den Ofen auf 1100° bringen und, eine konstante Netzspannung vorausgesetzt, bei jeder Temperatur dauernd konstant halten. In den Wänden des Ofens befanden sich zwei gegenüberliegende Fenster von 3×10 mm, um den Durchgang des Lichtes zu ermöglichen. Die Temperaturmessung geschah mit Hilfe eines Thermoelementes aus Platin und Platinrhodium von 0,04 mm Drahtstärke, das mit einem von der Phys.-Techn. Reichsanstalt geeichten Normalelement verglichen wurde. Die Drähte des Thermoelementes wurden mit einer Quarzglaskapillare voneinander isoliert und befanden sich in einem unten zugeschmolzenen Quarzglasröhrchen von ca. 2 mm Durchmesser, das in das geschmolzene Salz eingetaucht und in dieser Stelle befestigt werden konnte. Während des Versuches wurde die Temperatur dauernd beobachtet. In demselben Ofen konnte man nach Entfernung des Reagensgläschens auch feste Körper untersuchen. Die Fig. 1 stellt einen Längsschnitt des Ofens in $\frac{1}{2}$ natürlicher Größe dar.

Fig. 1.

Bei Temperaturen unter 800° wurde das Quarzglas nur durch wenige geschmolzene Salze angegriffen. So greifen KJ,

1) W. Voigt, Ann. d. Phys. 6. p. 459. 1901.

2) H. Erfle, Ann. d. Phys. 24. p. 673. 1907.

LiCl und LiBr schon bei 700° stark an, dagegen Li_2SO_4 auch bei 1000° wenig. Erdalkalichloride und Bromide greifen bei 800° noch sehr wenig an, noch weniger Alkalisulfate und Chloride. Es wurde für jedes Salz ein neues Gläschen genommen.

Als Lichtquelle diente eine Quarzlampe mit Pb-, Bi-, Zn-, Cd-Amalgamfüllung nach L. Arons.¹⁾ Die Länge des leuchtenden Fadens war 12 cm. Belastung betrug 145 Volt und 4,5 Amp. Diese Lampe hat für Absorptionsuntersuchungen im Ultraviolett manche Vorteile vor den sonst gebräuchlichen Lichtquellen. Ihr Spektrum übertrifft an Linienreichtum das Funkenspektrum der von Eder und Valenta²⁾ benutzten Legierung (Zn, Cd und Pb); auch die Intensitätsverteilung ist günstiger. Dazu kommen noch die leichte Handhabung der Lampe und eine große und konstante Intensität des Lichtes, die sich immer wieder herstellen läßt, wenn man die Lampe mit derselben Stromstärke und Spannung brennen läßt. Bei den Versuchen, die mehrere Stunden dauern, kommt allerdings ein Mißstand hinzu: die verdampften schweren Metalle kondensieren sich langsam an der Wand des Leuchtrohres und beeinträchtigen dadurch die Lichtstärke und Konstanz. Um das zu vermeiden, muß man von Zeit zu Zeit die Lampe auslöschten und die Wände des Leuchtrohres mit heißem Amalgam durchspülen. Dadurch bekommt die Lampe wieder ihre ursprüngliche Intensität.

Die Absorptionsspektren wurden mit einem Quarzspektrographen von Schmidt und Haensch³⁾ photographiert. Die Platten waren „Orthochrom T“ der Farbwerke Höchst und gewöhnliche Schleussnerplatten des Handels.

Mit dieser Versuchsanordnung genügte eine Expositionszeit von ca. 3—4 Minuten. Nur bei den Salzen, welche schon bei ihrer Schmelztemperatur das Quarzglas angreifen, mußte man längere Expositionszeiten anwenden. Die kleinste photographisch wahrnehmbare Wellenlänge war 214μ . Von 227μ an abwärts war die Intensität der Linien relativ schwach.

1) L. Arons, Ann. d. Phys. **23**, p. 176. 1907.

2) J. M. Eder und E. Valenta, Beiträge zur Photochemie und Spektralanalyse. Wien 1904. Taf. VIII. p. 104.

3) F. Schmidt und Haensch, Katalog II. p. 38. Sept. 1903.

Es wurden folgende 30 Salze¹⁾ in geschmolzenem Zustand auf ihre Absorption in sichtbarem und ultraviolettem Gebiet untersucht. Die Sulfate von Li, Na, K, Rb, Ag, die Chloride von Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, Pb, Bi, Ag, die Bromide von Na, K, Rb, Ca, Sr, Ba, Zn, Cd, die Nitrate von Na, K, Ca und Ag, KJ und $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$.

Es hat sich zuerst gezeigt, daß alle diese Salze eine Endabsorption auf der Seite der kürzeren Wellenlängen besitzen, so daß unterhalb einer bestimmten Wellenlänge alles Licht bis zu der kleinsten bei unserer Anordnung wahrnehmbaren Wellenlänge ($214\ \mu\mu$) absorbiert, auf der anderen Seite bis zu der größten Wellenlänge ($600\ \mu\mu$) durchgelassen wurde. Im allgemeinen befindet sich zwischen dem Gebiet, wo praktisch alles absorbiert, und dem, wo alles durchgelassen wird, ein Übergangsgebiet, und deshalb ist die Lage der Endabsorption von der Dicke der absorbierenden Schicht und der Expositionszeit nicht unabhängig. Um diesen Fehler schätzen zu können, wurden dieselben Absorptionsspektren mit verschiedenen Expositionszeiten photographiert. Es ergab sich dabei, daß bei geschmolzenen Salzen die Stelle, wo vollständige Absorption einsetzt, von der Expositionszeit praktisch unabhängig ist; daraus kann man schließen, daß das Übergangsgebiet sehr schmal ist. Fig. 1, Taf. II, stellt die Spektren von KBr bei konstanter Temperatur mit Expositionszeiten: 7—15—30—60—120—240 Sekunden dar.

Die Absorptionsspektren der Salze wurden bei verschiedenen Temperaturen photographiert. Dabei wurde immer bei der tiefsten Temperatur angefangen. In Fällen, wo eine Fälschung des Resultates durch Zersetzung bei hoher Temperatur, durch Reaktion mit dem Quarzglas oder durch Belichtung mit ultraviolettem Licht zu befürchten war, ist nach Beendigung des Versuches zur Kontrolle nochmals bei der niedrigsten Temperatur photographiert worden.

Um den Einfluß des Aggregatzustandes auf das Absorptionsspektrum zu untersuchen, wurde für einige feste Salze die Endabsorption bei Zimmertemperatur bestimmt. Die Herstellung der absorbierenden Schicht geschah folgendermaßen.

1) Von E. Merck, Darmstadt.

Das betreffende Salz wurde in einem Platintiegel geschmolzen und auf Platinblech ausgegossen. Nachdem dem Plättchen die geeignete Form und Dicke mit der Feile gegeben war, wurde es auf der Glasscheibe mit Spiritus geschliffen. Manchen Salzen, die nicht fest genug für das Schleifen waren, konnte man die geeignete Form geben, indem man den Platinspatel auf die ausgegossene flüssige Masse legte. Die Schichtdicke betrug meistens ca. 1 mm. Mit solchen Platten gewonnene Resultate sind mit vielen Fehlern behaftet. Erstens erleidet der Lichtstrahl im Inneren mehrere Reflexionen und dadurch ist die wirksame Schichtdicke nicht mehr definiert, zweitens werden die kleineren Wellenlängen durch diffuse Reflexionen mehr geschwächt, als die größeren. Aber im Falle scharfer Endabsorption und bei den hier gebrauchten Wellenlängen sind diese Fehler zu vernachlässigen, was ein Vergleich der Absorption einer in solcher Weise bearbeiteten NaCl-Platte mit der eines Spaltungsstückes von Steinsalz zeigte.

Einfluß der Temperatur und des Aggregatzustandes auf die Absorption.

Die Ergebnisse der Versuche (vgl. Spektrogramme Taf. II–IV, Fig. 2–8) für geschmolzene Salze sind in der Fig. 2 zusammengestellt. Aus jedem Spektrum ist die Wellenlänge der letzten

Fig. 2.

noch durchgelassenen Linie abgelesen und das Reziproke dieser Wellenlänge als Abszisse, die Temperatur, die diesem Spektrum entspricht, als Ordinate aufgetragen.

Der Grund, weshalb nicht Wellenlängen, sondern Schwingungszahlen als Abszissen gewählt sind, liegt darin, daß die quantitativen Regelmäßigkeiten dieser Spektre, wie die Fig. 2 lehrt, nur bei dieser Darstellungsart hervortreten.¹⁾ Die Tab. I ist der Fig. 2 entnommen.

Tabelle I.

	Lage der Absorption in $\mu\mu$	Verschiebung der Absorption für 100°	
		in $\mu\mu$	in $\frac{1}{\mu\mu} \cdot 10^5$
Li_2SO_4 . .	238	7	12
Na_2SO_4 . .	270	10	14
KCl . . .	303	12	13
NaCl . . .			
RbCl . . .			
KBr . . .	357	15	12
NaBr . . .			
RbBr . . .			
PbCl_2 . .	513	30	12
ZnCl_2 . .	270	14	20
CdCl_2 . .	454	37	20

Man ersieht daraus, daß der Temperaturkoeffizient (die Neigung der Geraden) von der Wellenlänge unabhängig ist, wenn man ihn in Schwingungszahlen ausdrückt, dagegen bei der Berechnung in Wellenlängen stark zunimmt. Der Temperaturkoeffizient ist nur aus den Geraden berechnet, die bei sechs verschiedenen Temperaturen beobachtete Punkte enthalten, da sonst die stärkeren Liniengruppen das Resultat erheblich fälschen könnten. Aus der Tab. I geht noch hervor, daß ZnCl_2 und CdCl_2 einen erheblich größeren Temperaturkoeffizienten haben, als alle anderen Salze. Die schon von vornherein wegen ihrer chemischen Ähnlichkeit plausible Gleichheit der Temperaturkoeffizienten von ZnCl_2 und CdCl_2 kommt nicht mehr zur Geltung, wenn man in Wellenlängen rechnet.

1) Die Regelmäßigkeiten in Linien- und Bandenspektren (konstante Differenzen) gelten bekanntlich auch für Schwingungszahlen, nicht für Wellenlängen.

Von den in festem Zustand untersuchten Salzen haben NaCl , KCl , RbCl , SrCl_2 , Li_2SO_4 und Rb_2SO_4 bei Zimmertemperatur die kleinste ($214\ \mu\mu$) Wellenlänge noch durchgelassen; LiBr , NaBr , KBr und SrBr_2 sind bis $227\ \mu\mu$, KJ bis 240 , CdCl_2 bis 297 , CdBr_2 bis 303 , PCl_2 bis 347 , AgCl bis 405 , AgNO_3 bis $361\ \mu\mu$ durchlässig. Man sieht aus diesen Zahlen, daß die Endabsorption der festen Salze sehr viel weiter nach den kürzeren Wellenlängen zu liegt, als die der geschmolzenen.

Um den Einfluß der Temperatur von dem des Aggregatzustandes trennen zu können, sind einige feste Salze auch bei höheren Temperaturen untersucht worden. Taf. II–IV, Figg. 2, 3, 4, 5 und 9, und Fig. 3 zeigen entsprechende Spektrogramme und Kurven.

Fig. 3.

Die Stelle gleicher Absorption für NaBr und KBr in festem Zustand verschiebt sich mit steigender Temperatur nach den größeren Wellenlängen um ca. $14 \cdot 10^5\ 1/\mu\mu$ (dreistellige Reziproke der Wellenlänge) für 100° Temperaturerhöhung. Bei der Schmelztemperatur rückt die Endabsorption dagegen sprunghaft in derselben Richtung um ca. $80 \cdot 10^5\ 1/\mu\mu$. Dieser Sprung ist nur durch die Änderung des Aggregatzustandes bedingt.

KCl und NaCl weisen ebenfalls einen Sprung von ca. $80 \cdot 10^5\ 1/\mu\mu$ bei der Schmelztemperatur auf. Daß der Temperaturkoeffizient für festes KCl und NaCl anscheinend so klein ist, liegt wohl daran, daß unter $227\ \mu\mu$ ein steiler Intensitätsabfall im Spektrum vorhanden ist.

Bei KNO_3 ist der Sprung auch vorhanden und zwar ungefähr von derselben Größe wie bei KCl , NaCl , KBr und NaBr . Die Verhältnisse werden aber dadurch kompliziert, daß sein Spektrum ein Absorptionsband zwischen $325\text{--}270\ \mu\mu$ besitzt.¹⁾ Dadurch wird das Spektrum von der Schichtdicke, beziehungsweise von inneren Reflexionen, modifiziert. Spektrogramm I—VI, Fig. 9, Taf. IV zeigt das Spektrum eines klaren KNO_3 -Krystalls von ca. 1 mm Dicke bei sechs verschiedenen Temperaturen. Aufnahme VIII ist bei Zimmertemperatur mit einer KNO_3 -Platte gemacht, die im flüssigen Zustande ausgegossen und nachher geschliffen war. Die Platte war weiß und schwach durchscheinend. Aufnahme VII gibt das Spektrum der Lichtquelle ohne absorbierende Schicht. Man sieht, daß durch innere Reflexionen die Durchlässigkeit in der Mitte des Bandes mehr abgenommen hat, als an den Rändern. Der Einfluß der Temperatur zeigt sich in folgenden Erscheinungen: bei Temperaturerhöhung rückt die Endabsorption nach rot hin, außerdem wird die Durchlässigkeit in der Mitte des Bandes geringer. Das Spektrum des festen NaNO_3 ist dem des KNO_3 ähnlich, nur ist die durchgelassene Liniengruppe um einige $\mu\mu$ nach der Seite der kürzeren Wellenlängen verschoben.

Aufnahme IX, Fig. 9, Taf. IV, gibt das Spektrum einer schwach durchscheinenden Platte von $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ wieder. Das Absorptionsband liegt zwischen 360 und $313\ \mu\mu$. $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ gibt das ähnliche Absorptionsband, dessen Mitte um einige $\mu\mu$ nach den kürzeren Wellenlängen hin verschoben ist. Wie man sieht, ist dieses Band mit darauf folgender Endabsorption den Nitraten eigentümlich, aber seine Lage hängt auch von der Base ab.

Bei AgNO_3 , AgCl und PbCl_2 wurde der Sprung bei der Schmelztemperatur nicht beobachtet, und die Verschiebung der Endabsorption entspricht der Temperaturerhöhung²⁾ (vgl. Fig. 3).

1) Das Band hat V. Agafonoff (Compt. rend. 126. p. 490. 1896) an einem KNO_3 -Krystall beobachtet. Ungefähr dieselben Lagen hat es nach W. N. Hartley (vgl. Chem. Zentralblatt 1902. I. p. 1037) bei Lösungen von HNO_3 , KNO_3 , NaNO_3 , AgNO_3 und TNO_3 und von einigen organischen Nitraten. Hartley schreibt das Band der NO_3 -Gruppe des Nitrates zu (H. Kayzers Handbuch der Spektroskopie 3. p. 223).

2) Dieses negative Resultat konnte bei anderer Schichtdicke auch anders ausfallen. Nimmt man statt eines klaren Kristalls von KNO_3 eine weiße durchscheinende Platte (Spektrum bei 15° Fig. 9, VIII), so

Einfluß der chemischen Zusammensetzung auf die Absorption.

Die Tatsache, daß beim Übergang vom festen in den flüssigen Zustand die Absorptionsspektren einiger Salze eine sprungweise Änderung erleiden, die von einer rapiden Änderung der elektrischen Leitfähigkeit begleitet wird, legt den Gedanken nahe, die oben gewonnenen Resultate vom Standpunkte der Ionentheorie aus zu betrachten.

Bekanntlich zeigen viele Salze, die gemeinsame Base oder Säure haben, in Lösungen ähnliche Absorptionsspektren, und zwar um so ähnlichere, je größer die Verdünnung ist. Andererseits gilt das Beersche Gesetz, nach welchem die Absorption in geometrischer Reihe wächst, wenn die Konzentration in arithmetischer zunimmt, für viele verdünnte Salze nicht mehr. Diese beiden Tatsachen lassen sich durch die Annahme erklären, daß außer den Molekülen auch den Ionen eine Absorptionsfähigkeit zukommt. Ist ein Ion eines Salzes farblos, so zeigt die verdünnte Lösung die Absorption des anderen, und die Salze, die es gemeinsam haben, weisen gleiche Spektren auf. Diese Theorie ist von Ostwald entwickelt worden und seitdem sind zahlreiche Arbeiten erschienen, die experimentelle Beweise dazu lieferten, es sind aber auch Tatsachen bekannt, die ihr zu widersprechen scheinen.¹⁾

Man konnte erwarten, daß auch bei geschmolzenen Salzen ähnliche Regelmäßigkeiten, wie in Lösungen, auftreten werden. Es fällt in der Tat auf, daß bei Alkalisalzen alle Chloride nahezu gleiche Absorption zeigen, also wohl diejenige des Chlors, Bromide — die des Broms. Dagegen zeigen die Sulfate verschiedene Absorption, wie es nach der Beobachtung von Müller²⁾ und Martens³⁾, daß das Sulfation in dem unter-

verschwindet schon bei geringer Temperaturerhöhung die bei 15° noch durchgelassene Liniengruppe (265 $\mu\mu$) und der beim klaren Kristall beobachtete Sprung kommt gar nicht zum Vorschein. Die Beobachtung von Hartley (vgl. Anm. 1, p. 107) spricht dafür, daß beim AgNO_3 solche Verhältnisse vorliegen.

1) Literaturangabe in Kayzers Handbuch der Spektroskopie 3. p. 109; vgl. auch S. Rudorf: Die Lichtabsorption in Lösungen vom Standpunkt der Dissoziationstheorie. Stuttgart 1904.

2) E. Müller, Ann. d. Phys. 12. p. 767. 1903.

3) F. F. Martens, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 4. p. 141. 1902.

suchten Gebiet farblos ist, zu erwarten war; bei farblosem Anion muß die im ersten Falle verdeckte Verschiedenheit der Absorption des Kations zutage treten. Diese Regelmäßigkeit beschränkt sich aber nur auf eine Gruppe. Die Chloride der Erdalkalimetalle weichen schon von den Alkalichloriden um Beträge ab, die die Fehlergrenze beträchtlich überschreiten.

Im allgemeinen haben die beiden Bestandteile des Salzes Einfluß auf die Lage der Endabsorption. Es lassen sich aus der Fig. 2 für Absorptionsspektren geschmolzener Salze folgende Regelmäßigkeiten ableiten.

I. Die Salze von schweren Metallen absorbieren mehr als die Salze von Alkali- und Erdalkalimetallen.

II. Bei gleichem Metall absorbiert das Sulfat am wenigsten, dann folgen Chlorid und Bromid, Jodid und Nitrat absorbieren am meisten. Für Silbersalze stimmt allerdings die letzte Regel nicht: Nitrat scheint, auf dieselbe Temperatur extrapoliert, weniger zu absorbieren als Chlorid.

III. Bei gleichbleibender Säure liegt für Metalle aus einer Gruppe des Mendeleejffschen Systems die Endabsorption desto mehr nach der Seite der größeren Wellenlängen, je größer das Atomgewicht des Metalles ist.

Zusammenhang zwischen Absorption und Dispersion.

Pulfrich¹⁾ hat zuerst darauf hingewiesen, daß die Änderung der Brechungsexponenten mit der Temperatur nicht nur durch die Änderung der Dichte, sondern auch durch die Verschiebung der Lage des Absorptionsstreifens bedingt wird. Die Ketteler-Helmholtzsche Dispersionsformel lautet:

$$n^2 = 1 + \sum \frac{m_{\lambda} \lambda^2}{\lambda^2 - \lambda_{\lambda}^2},$$

wo n Brechungsexponent, $1 + \sum m_{\lambda}$ Dielektrizitätskonstante (für sehr langsame Perioden) und λ_{λ} Wellenlänge des Absorptionsstreifens bedeutet. Da die Dielektrizitätskonstante mit steigender Temperatur bei festen Körpern abnimmt (für Gläser ist die Dielektrizitätskonstante der Dichte proportional) und die Wellenlänge λ_{λ} zunimmt, so beobachtet man, je nach-

1) C. Pulfrich, Wied. Ann. 45. p. 609. 1892.

dem die erste oder die zweite Wirkung überwiegt, die Abnahme oder die Zunahme des Brechungsexponenten.

Martens und Micheli¹⁾ berechnen aus der Änderung des Brechungsexponenten mit der Temperatur die Änderung der Konstanten der Dispersionsformel. Es ergibt sich, daß der ultraviolette Absorptionsstreifen für Quarz, Quarzglas und Flußspat sich nach rot verschiebt und zwar um $0,6 \mu\mu$ bei 100° Temperaturerhöhung.

Andererseits hat Koenigsberger²⁾ für verschiedene Körper direkt die Änderung des Extinktionskoeffizienten mit der Temperatur spektralphotometrisch gemessen. Für Flintglas ergibt sich, daß die Stelle gleicher Absorption bei 100° Temperaturerhöhung um ca. $30 \mu\mu$ sich nach den größeren Wellenlängen hin verschiebt.

Um die beiden Resultate miteinander vergleichen zu können, muß man folgendes berücksichtigen.

Es ist oben gezeigt worden, daß für dieselbe Temperaturerhöhung die Verschiebung der Stelle gleicher Absorption für geschmolzene Salze in Wellenlängen ausgedrückt, im ultravioletten Gebiet geringer ist, als im sichtbaren, und daß diese Verschiebung einen von der Wellenlänge unabhängigen Wert annimmt, wenn man statt in Wellenlängen, in Schwingungs-

Tabelle II.

	Lage der Absorption in $\mu\mu$	Verschiebung der Absorption für 100°	
		in $\mu\mu$	in $\frac{1}{\mu\mu} \cdot 10^5$
KNO ₃	260	8	10
KBr	244	8	14
NaBr			
Flintglas . . .	500	30	12
Quarzglas . .	107	0,6	5
Quarz			
Flußspat . . .	95	0,6	6

1) F. F. Martens u. F. J. Micheli, Verhandl. d. Deutsch. Physik. Gesellsch. 6. p. 311. 1904.

2) J. Koenigsberger, l. c.

zahlen rechnet. Es liegt nahe, auch für feste Körper in Schwingungszahlen zu rechnen. Stellt man die für festes NaBr, KBr und KNO_3 oben gefundenen Werte (vgl. Fig. 3) des Temperaturkoeffizienten mit den von Koenigsberger und Martens und Micheli gefundenen zusammen, so bekommt man vorstehende Tab. 2.

Man ersieht aus dieser Zahlen, daß die Verschiebung des Absorptionsstreifens bei Quarz, Quarzglas und Flußspat von derselben Größenordnung ist, wie die Verschiebung der Stelle gleicher Absorption für Flintglas und feste und geschmolzene Salze. Es liegt deshalb nahe, die oben beobachtete Verschiebung der Stelle gleicher Absorption größtenteils dem Vorücken des Absorptionsstreifens zuzuschreiben. Ob dabei auch eine Verbreiterung des Streifens zu der Verschiebung beiträgt, läßt sich vorläufig nicht sagen.

Die von Voigt¹⁾ und Erfle²⁾ entwickelte Elektronentheorie des Lichtes führt unter gewissen beschränkenden Annahmen über die Werte der darin auftretenden Parameter zu einer Formel, welche gestattet, aus dem Verhalten der Dichte und des Brechungsexponenten in dem merklich absorptionsfreien Gebiet die durch Temperatursteigerung verursachte Verschiebung des Absorptionsstreifens zu bestimmen. Die Anwendung dieser Formel auf mehrere feste und flüssige Körper führt zu dem Resultat, daß eine Temperatursteigerung bei konstantem Druck eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach den größeren Wellenlängen hin für feste Körper, und nach den kleineren für Flüssigkeiten bewirkt. Dieses Resultat ist für feste Körper in Einklang mit der Beobachtung.

Zu der beiläufigen Bemerkung von Koenigsberger, daß die Flüssigkeiten sich den festen Körpern analog verhalten, sagt Voigt¹⁾: „Ein solches Verhalten würde überraschen, . . . Immerhin wäre es mit der Theorie nicht unvereinbar . . .“ da erstens die für Vereinfachung der Formel gemachten Annahmen für Flüssigkeiten auch nicht zutreffen könnten und man zweitens aus der Formel im Falle mehrerer Absorptionsstreifen das

1) W. Voigt, l. c., p. 487.

2) H. Erfle, l. c.

mittlere Verhalten der maßgebenden Konstante berechnet, „mit diesem mittleren ist ein entgegengesetztes Verhalten einer Elektronengattung (die vielleicht einem in der Flüssigkeit aufgelösten Farbstoff zugehört) wohl verträglich“. Bei den Lösungen sind bekanntlich Verschiebungen nach rot und violett beobachtet. In den geschmolzenen Salzen hat man eine Flüssigkeit, die nicht Lösung ist und deren Absorption bei Temperatursteigerung nach rot rückt.

Zusammenfassung.

I. Es wurden die Endabsorptionen für 30 anorganische Salze in geschmolzenem Zustand bestimmt.

II. Die Endabsorption der geschmolzenen Salze verschiebt sich bei 100° Temperaturerhöhung um ca. 10 bis 20.10⁵ 1/μ nach den größeren Wellenlängen.

III. Die Größe der Verschiebung für dieselbe Temperaturerhöhung in Wellenlängen ausgedrückt wächst mit der Wellenlänge, in Schwingungszahlen ausgedrückt ist sie von der Wellenlänge unabhängig.

IV. Die Endabsorption einiger Salze in festem Zustand verschiebt sich bei Temperaturerhöhung in derselben Richtung und um einen Betrag von derselben Größenordnung, wie in geschmolzenem Zustand.

V. Beim Übergang vom festen zum flüssigen Zustand rückt die Endabsorption bei einigen Salzen sprungweise um ca. 80.10⁵ 1/μ nach den größeren Wellenlängen hin.

Zum Schluß sei es mir gestattet, Hrn. Dr. R. Küch für die Anregung zu dieser Arbeit und seine vielfache tätige Teilnahme an ihrem Fortgang meinen besten Dank auszusprechen.

Hanau, im Juli 1908.

(Eingegangen 23. Juli 1908.)

Fig. 1.

Fig. 2.

Fig. 3.

Fig. 4.

Fig. 5.

Fig. 6.

Fig. 7.

Fig. 8.

Fig. 9.