

Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung
Nr. 188

Zur Deutung der Salzverfärbungen

Von

Karl Przibram

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. April 1926)

Im folgenden sollen weitere Andeutungen¹ zur Beantwortung dreier, die Verfärbung von Salzen — insbesondere der Alkalimetalle — betreffender Fragen gegeben werden. Diese drei Fragen sind:

1. Welchen Bedingungen muß eine Substanz genügen, damit sie durch Strahlung verfärbt werden kann;

2. Wodurch wird die Farbe, die eine Substanz annimmt, also ihr Absorptionsspektrum bestimmt, und

3. Welche Faktoren bedingen die Unterschiede in der Stabilität der Verfärbung?

1. Wie Goldstein² angegeben hat, zerfallen die verfärbbaren Alkaliverbindungen in zwei deutlich getrennte Klassen: die Stoffe der ersten Klasse verfärben sich im reinsten Zustande ohne irgend eine Vorbehandlung. In diese Klasse gehören die Alkalihalogenide (mit Ausnahme von LiF, NaF und KF nach Bayley³ und möglicherweise auch einiger anderer Lithiumhalogenide) und ferner die analog gebauten Alkalihydride nach Elster und Geitel⁴. Die Stoffe der zweiten Klasse müssen mit Spuren einer anderen Alkaliverbindung geglüht oder geschmolzen werden, um sich überhaupt färben zu lassen. Goldstein hat schon bemerkt, daß diese Vorbereitung ganz ähnlich ist der zur Herstellung von Phosphoren nötigen Prozedur: Glühen mit einer spurenweise zugesetzten Fremdsubstanz. Diese Übereinstimmung ist wohl leicht verständlich: dort wie hier handelt es sich darum, daß Elektronen aus ihrer normalen Bahn in eine andere übergeführt werden können, auf der sie metastabil festgehalten werden.

Über die erste Klasse ist folgendes zu bemerken. Nach der wiederholt dargelegten und heute wohl schon weitverbreiteten Auffassung besteht der Verfärbungsprozeß in der Überführung eines Elektrons vom Anion zum Kation und der daraus resultierenden Neutralisierung der Ionen. Es muß nun auffallen, daß gerade die Alkalihalogenide sich so leicht färben lassen, obwohl gerade die Alkalimetalle eine große Ionisierungstendenz und die Halogene eine große

¹ Siehe die vorläufige Mitteilung, Wiener Anz., 4. Februar 1926.

E. Goldstein, Phys. Zeitschr., 3, 149, 1902.

P. L. Bayley, Phys. Rev. (2) 24, 495, 1924.

⁴ Elster und Geitel, Phys. Zeitschr., 11, 255, 1910.

Elektronenaffinität besitzen. Bei den weniger stabilen Hydriden wird dieses Bedenken weniger schwer wiegen. Sucht man nach Eigenschaften, welche die Alkalimetalle und die Halogene gemeinsam auszeichnen, so stößt man auf die relativ großen Atomvolumina dieser Elemente und es liegt die Vermutung nahe, daß ein großes Atomvolumen beider Komponenten den Elektronenaustausch begünstigt und daß insbesondere ein Elektronenaustausch auf den weitausgreifenden Valenzelektronenbahnen der Alkaliatome leicht erfolgt, nicht nur im Sinne der Abgabe, sondern auch im Sinne der Aufnahme, wenn nur erst ein Elektron durch Absorption von Strahlungsenergie vom Halogen abgespalten wird. Allein die in einer früheren Mitteilung¹ wahrscheinlich gemachte relativ große Ausdehnung des Verfärbungszentrums im NaCl deutet wohl darauf hin, daß auch bei den Alkalihalogeniden ebenso wie bei den Stoffen der zweiten Klasse, größere, irgendwie von dem übrigen Krystallgitter unterschiedene Bezirke in Betracht kommen, die bei ersteren stets vorhanden wären, bei letzteren erst durch das Glühen mit Spuren einer Fremdschubstanz gebildet würden. Ob die Tatsache, daß die hier angeführten Stoffe der ersten Klasse binäre Verbindungen sind, also der einfache Bau die Verfärbung fördert, läßt sich an der Hand des vorliegenden Materials noch nicht entscheiden.² Wichtig wäre in diesem Zusammenhange die Angabe von Bayley, daß sich die interessanten Polyhalogenide des Caesiums (CsCl_2J , CsClBrJ) nicht verfärben lassen, wenn diese Substanzen nicht schon von Natur aus mehr weniger gefärbt (gelbrot) wären, so daß geringe Verfärbungen schwerer festzustellen sind als an sonst farblosen Stoffen. Daß bei den Halogenverbindungen des ebenfalls der ersten Gruppe des periodischen Systems angehörenden Silbers leicht Verfärbung durch Strahlung eintritt, ist bei dem edlen Charakter dieses Elementes nicht so verwunderlich.

Es ist vielleicht nicht überflüssig, darauf hinzuweisen, daß die Tatsache, daß mit einer gegebenen Strahlungsquelle keine Verfärbung beobachtet wird, kein Beweis dafür ist, daß bei einer intensiveren Bestrahlung auch keine Verfärbung eintritt. In den allermeisten Fällen findet ja eine Dunkelreaktion statt, d. h. die Verfärbung geht im Dunkeln und bei Zimmertemperatur spontan zurück und das Fehlen einer merklichen Verfärbung kann auch lediglich darauf beruhen, daß bei der zur Verfügung stehenden Strahlungsintensität schon bei einer dem Auge nicht wahrnehmbaren Verfärbung der Verlust an Farbteilchen durch die Dunkelreaktion die Zunahme durch die Bestrahlung kompensiert (siehe weiter unten den Fall des CsBr). An der Qualität der Becquerelstrahlung wird das Ausbleiben einer Verfärbung nicht gelegen sein, da das Quant

¹ Wiener Anz. 1926, Nr. 8, 18. März. Mitteilungen dem Institut für Radiumforschung Nr. 187.

² Bei den von Goldstein bei tiefer Temperatur durch Kathodenstrahlen verfärbten organischen Halogenverbindungen bewirkt das Halogen die Färbung; die Verhältnisse liegen hier wohl etwas anders.

der hier benutzten Strahlung viel größer ist als der zur Abspaltung der lockerst gebundenen Elektronen nötige Arbeitsaufwand. Ferner kann das Ausbleiben einer sichtbaren Verfärbung daher rühren, daß die Absorptionsbande ganz im Ultravioletten liegt, so daß erst in jedem Falle eine Messung in diesem Gebiete zu erfolgen hätte. Für eine Verfärbung im Ultrarot liegt bisher kein Anhaltspunkt vor.

2. Beruht die Verfärbung tatsächlich auf der Bildung neutraler Metallatome, so wird man versuchen müssen, das Absorptionsspektrum der Verfärbung in Beziehung zu bringen zum Absorptionsspektrum des betreffenden Alkalimetallatoms oder kleiner Atomkomplexe,¹ also des Metalldampfes. Nun hat schon Svedberg² darauf hingewiesen, daß die Farben der Alkalimetallsole der Farbe des entsprechenden Dampfes sehr ähnlich sind (allerdings unter gleichzeitiger leichter Beeinflussung durch die Teilchengröße), siehe Tab. 1. Man wird hieraus schließen dürfen, daß der Zusammentritt der Teilchen des Dampfes zu kolloidalen Komplexen außer der Verschmelzung und Verbreiterung von Linien und Banden, die beim Übergang in den festen Zustand meist eintritt, keine wesentliche Verschiebung der Lage des Absorptionsmaximums bewirkt.

Mit den Farben der Sole und daher angenähert auch mit denen der Dämpfe stimmen die Farben überein, die (nach dem Schmelzen) die Alkaliborate unter Radiumbestrahlung annehmen. Man wird daher weiter schließen, daß auch hier die neutralisierten Alkalimetallatome oder mehratomige Molekel seitens ihrer Umgebung keinen die Lage des Absorptionsmaximums wesentlich beeinflussenden Kräften ausgesetzt sind. Daß man es hier nicht mit kolloidalen Teilchen von mehr als nur ganz wenigen Atomen zu tun hat, folgt aus dem Fehlen von Ultramikronen, ja auch nur eines merklich verstärkten Tyndallkegels und überdies aus theoretischen Erwägungen über die Unwahrscheinlichkeit des Zusammentretens einer größeren Zahl von Atomen bei Zimmertemperatur im Verlaufe einiger Stunden.

Nach Goldstein gehören die Borate in die zweite Klasse der verfärbbaren Verbindungen. Ein Blick auf die Tab. 2 zeigt nun, daß bei einer Reihe weiterer Verbindungen dieser zweiten Klasse dieselben für das betreffende Metall charakteristischen Farben auftreten. Das Vorwalten der violetten Töne bei den Na-Verbindungen ist unverkennbar. Schwankungen in der Farbe sind dadurch bedingt, daß nach Goldstein die Farbe auch von der

¹ Das Vorhandensein mehratomiger, wenn auch instabiler Molekel in den Alkalimetalldämpfen folgt aus dem Auftreten eines Absorptionsbandenspektrums in denselben, das für die wahrnehmbare Farbe des Dampfes wohl bestimmender sein wird als das Linienspektrum der Einzelatome (siehe Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, 4. Aufl., 1924, p. 740).

² Th. Svedberg, Die Methoden der Herstellung kolloidaler Lösungen, Dresden, 1909, p. 476 u. f.

³ St. Meyer und K. Przibram, Wiener Ber., 123, 653, 1914.

Tabelle 1.

	Li	Na	K	Rb	Cs
Farbe des Dampfes	—	purpur	blaugrün	grünlichblau	—
» Sols, kleinere Teilchen ¹	braun	purpurviolett	blau		blaugrün
größere		blau	blaugrün	grünlich	grünlichgrau
Borats ² ..	rötlichbraun	violett	blau	grünlichblau	—

¹ Nach Th. Svedberg.
² Nach St. Meyer und K. Przibram.

Tabelle 2.

Verfärbung der Na-Salze der zweiten Klasse.¹

Borat	Karbonat ²	Sulfat	Sulfit	Phosphat	Sulfid	Silikat	Druckzerstörter Sulfidphosphor im Licht
violett	lila-fleisch- farben	bläulichgrau bis violett	grauviolett	aviolett	grünlichblau	topasgelb, rötlicher Stich	violett

¹ Größtenteils nach St. Meyer und K. Przibram; letzte Angabe nach R. Tomaschek, l.
² Bei den Karbonaten ist es nach Goldstein (l. c.) nicht sicher, ob sie sich nicht auch in reinem Zustande verfärben.

Tabelle 3.

Verfärbung der Stoffe der ersten Klasse nebst Entfärbungszeiten.

	Li	Na	K	Rb	Cs	Beobachter
H	—	bräunlichgelb	blauviolett	blässer blauviolett	schwach grünlich	Elster und Geitel
F	weiß	weiß ²	weiß	purpur	grünlichblau	Bayley
Cl	hellstrohgelb	bernstein	purpur	tiefhimmelblau türkisblau m 0·1	blau f 0·1	Bayley K. Przibram Bayley ¹ K. Przibram
Br	grau — — — —	— weiß hellrosalila — —	— blau blau m. grünlichem Stich m 6	grünlichblau vf 0·1	— blau weiß vf	Goldstein Bayley K. Przibram Bayley ¹ K. Przibram
J	braungelb bis olivgrau — — — —	— bräunlichgelb gelblich d > 30.000	— grün gelblich m > 30.000	— weiß gelblich — > 30.000	— — gelblich — > 30.000	Goldstein Bayley K. Przibram Bayley ¹ K. Przibram

¹ Die von Bayley benützten Buchstaben bedeuten Entfärbungszeiten, und zwar: vf $\leq$ 1 Min., f 1 bis 5 Min., m 5 bis 30 Min., h 30 Min. bis einige Stunden, d 1 oder mehrere Tage.

² Bei Goldstein (Nature, 94, 494, 1914) findet sich eine Angabe, daß NaF unter Kathodenbestrahlung rosa wird.

Verbindungsform der Beimischung abhängt. Auch kann das Anion der Grundsubstanz mitspielen (z. B. beim Sulfid?). Die Farbe des Silikats nähert sich schon mehr der des in die erste Klasse gehörenden NaCl, doch steht hier nicht fest, ob die die Färbung bewirkende Verunreinigung eine Na-Verbindung ist, was in den anderen Fällen gerade nach der Übereinstimmung der Färbung mehr als wahrscheinlich und für Borax von Goldstein auch nachgewiesen ist.

Bemerkenswert ist, daß die Farben, welche druckzerstörte Alkalisulfidphosphore nach Lenard bei Belichtung annehmen (Na violett, Rb blaßgrün), sich hier einfügen.¹ Man wird annehmen, daß in allen diesen Fällen das neutralisierte Metallteilchen seitens der Grundsubstanz, in die es eingebettet ist, keinen die Lage des Absorptionsmaximums wesentlich beeinflussenden Kräften unterworfen ist.²

Anders bei den Substanzen der ersten Klasse, Tab. 3. Die Tabelle enthält die Ergebnisse eigener Versuche, bei denen die Substanzen, die in möglichst reiner Form beschafft wurden, in dünnwandige Glasröhrchen gefüllt mit der β - γ -Strahlung von 612 *mg* Radium in einem mittleren Abstand von etwa 1 *cm* von der Präparat-achse im Dunkeln mehrere Stunden bis Tage bestrahlt wurden. Beigefügt sind die umfassenderen von Bayley mittels Röntgenstrahlen erhaltenen Ergebnisse. Die Übereinstimmung ist bis auf wenige noch zu erwähnende Ausnahmen eine sehr befriedigende: dies ist umso erfreulicher, als Bayley besondere Sorgfalt auf die Beschaffung reiner Präparate verlegt hat, die meist zur Kontrolle auf mehreren verschiedenen Wegen hergestellt wurden. Aus der Angabe über die Verfärbungsgeschwindigkeit des KCl läßt sich ein Schluß auf die in den beiden Versuchsreihen benutzten relativen Bestrahlungsintensitäten ziehen. Bei Bayleys Versuchen war nach 5 Minuten eine Verfärbung des KCl merkbar, bei den eigenen noch nicht, sondern erst nach 10 Minuten. Die Intensität ist hier also nur etwa halb so groß wie dort. Dies erklärt wohl den Umstand, daß mit CsBr hier keine Verfärbung beobachtet werden konnte, da nach Bayley die Verfärbung des CsBr die allerlabilste ist. Daß bei NaBr wiederum Bayley keine Verfärbung beobachtet hat, kann daran liegen, daß er im Maximum 5 Stunden bestrahlte, während bei unseren Versuchen diese Substanz erst nach 24 Stunden einen merklichen durch Vergleich mit einer unverfärbten Probe erkennbaren rosafarbenen Stich annimmt.³ Die erste Reihe der

¹ Siehe die Zusammenfassung von R. Tomaschek, Handbuch der Arbeitsmethoden in der anorganischen Chemie von E. Tiede und F. Richter, 4. Bd., 2. Hälfte, p. 336.

² Man vergleiche hiemit die hohe Wärmeisolation der unter ähnlichen Bedingungen erzeugten Phosphoreszenzzentren nach Lenard, die auch auf einen nur losen Zusammenhang des Zentrumsinnern mit der Umgebung hinweist.

³ Hiezu ist zu bemerken, daß das käufliche reine sehr feinkörnige NaBr-Pulver keine merkliche Verfärbung zeigt, wohl aber die Kruste, die man beim Eindampfen einer Lösung des Pulvers erhält, einem Vorgang, der nach Goldstein

Tabelle enthält die Beobachtungen Elsters und Geitels an Alkalihydriden.

In dieser ersten Klasse treten zum Teil ganz andere Farben als in Sol und Dampf auf: NaCl gelb statt violett, KCl purpurviolett statt blaugrün. Hier kann man die Verschiebung des Absorptionsmaximums einer Einwirkung des Krystallgitters, in das die Atome eingebettet sind, zuschreiben, die sowohl die Bildung mehratomiger Molekel verhindert als auch direkt auf die Lage der Absorptionsbande einwirkt. Derartige Einwirkungen sind von R. Pohl¹ und seinen Mitarbeitern wiederholt zur Erklärung der Verschiebung des Empfindlichkeitsmaximums beim selektiven Photoeffekt und der Absorptionsspektren herangezogen worden. Theoretisch sind wohl noch nicht viele Anhaltspunkte zu ihrer Beurteilung, wie über die Absorption im festen Körper überhaupt, vorhanden und man wird eher versuchen, sie aus den Beobachtungen abzuleiten. Und da stehen verschiedene Deutungsmöglichkeiten frei. Eine, die in einigen Einzelheiten von den von Gudden und Pohl vertretenen Anschauungen abweicht, sei hier zur Diskussion gestellt.

Bei Erhitzung auf 200° treten im gelb verfärbten Steinsalz die neutralen Atome zu kolloidalen Komplexen zusammen, die Farbe schlägt in blauviolett um. Man wird dies unbedenklich einer Zunahme der Beweglichkeit der Atome mit wachsender Temperatur zuschreiben. Die Atome lösen sich bei dieser Temperatur aus der Bindung an das Krystallgitter, welcher Natur diese nun auch sein mag, und vermögen sich — etwa in den Gitterporen nach Smekal² — zu Komplexen zu kondensieren. Man wird vermuten, daß dieser Befreiungsprozeß schon bei tieferen Temperaturen beginnt und daß daher die Farbe des verfärbten Salzes sich mit steigender Temperatur mehr der Farbe der freien Metallteilchen, also des Dampfes nähern wird.³

In der Tat wird die Farbe des gelbverfärbten Salzes mit wachsender Temperatur röter, das Absorptionsmaximum verschiebt sich zu immer längeren Wellen⁴ und wenn die Farbe sich dem

noch nicht hinreicht, um die durch Verunreinigungen bedingte Verfärbbarkeit zweiter Klasse zu erzielen; der Unterschied wird daher nur optischen Gründen zuzuschreiben sein.

¹ Siehe insbesondere den fesselnd geschriebenen Bericht von R. Pohl im Warburg-Heft der Naturwissenschaften, 14, 214, 1926.

² A. Smekal, Phys. Zeitschr., 26, 707, 1925.

Die Verschiebung der Absorption nach längeren Wellen durch Erwärmung ist eine weitverbreitete, wenn nicht allgemeine Erscheinung (siehe H. Kayser, Handbuch der Spektroskopie, Bd. 3, p. 94 u. f.). Auch die Annäherung an die Farbe des Dampfes läßt sich etwa in einer Lösung von Jod in Schwefelkohlenstoff nachweisen, die bei tiefer Temperatur gelblich, bei steigender Temperatur über Braun in Violett übergeht.

⁴ Qualitativ von Goldstein (Wied. Ann., 54, 380, 1895) beobachtet, gemessen bei tieferen Temperaturen von Gudden und Pohl (Zeitschr. f. Phys., 34, 249, 1925), vergl. die Anm. des Verf. (Wiener Ber. (II a), 134, 243, 1925). Der folgende einfache Versuch veranschaulicht die Wirkung einer Verschiebung der

Purpurrot nähert, tritt der Farbumschlag in Violett ein, die Atome sind so frei beweglich geworden, daß sie einander leicht begegnen und sich zu Komplexen zusammenschließen können. In diesem Moment hört die Farbänderung auch auf durch Abkühlung rückgängig gemacht werden zu können. Die Tatsache der Reversibilität bei niedrigen Temperaturen macht es unwahrscheinlich, daß auch da schon kolloidale Komplexbildung die Ursache der Farbänderung ist, wohl aber wäre sie mit der Bildung instabiler Molekel vereinbar.¹

In bezug auf die Annäherung der Farbe an die Farbe des Dampfes kann folgende Reihe aufgestellt werden:

Na-Atome im Steinsalzgitter bei tiefer Temperatur, bei höherer Temperatur, in Substanzen der zweiten Klasse, insbesondere in den glasigen Boratschmelzen, kolloidal gefärbtes Steinsalz, Na-Sol, Na-Dampf. Rationeller wäre vielleicht die Einschiebung des Dampfes zwischen die Boratschmelzen und das kolloidal verfärbte Steinsalz, da bei den Kolloiden die Teilchengröße weit über die im Dampf enthaltenen Atomkomplexe hinauswachsen kann.

Beim Übergang von einem Alkalimetall zum nächsten ergibt sich im allgemeinen bei den Substanzen beider Klassen auch eine Verschiebung des Absorptionsmaximums nach längeren Wellen, wie sie im Absorptionsspektrum des Dampfes für die einzelnen Linien und wohl auch für die Banden² erfolgt. Quantitativ festgelegt ist das Absorptionsmaximum erst für NaCl³ bei 460 $\mu\mu$ und für KCl⁴ bei 550 $\mu\mu$; für die anderen Stoffe ist es bisher nur aus der Komplementärfarbe zur Verfärbung qualitativ zu erschließen. Hierbei ist im Auge zu behalten, daß eine Verschiebung der Absorption von Rot bis Gelb nur eine geringe Änderung der Komplementärfarbe (Blaugrün) bewirkt, während bei einer Verschiebung von Grün bis

Absorptionsbande von kurzen zu langen Wellen: man zerlege weißes Licht durch ein Prisma und vereinige das dispergierte Strahlenbüschel wieder durch eine Sammellinse auf einen Milchglasschirm. An einer entsprechenden Stelle vor der Vereinigung führe man einen undurchsichtigen, parallel zur brechenden Kante gestellten schmalen Streifen vom kurzwelligen Ende gegen das langwellige Ende des Spektrums. Man sieht dann auf dem Schirm die Farbenfolge, die beim Erhitzen des gelben Steinsalzes oder beim Übergang von NaCl über KCl zu RbCl auftritt.

¹ Die in der vorläufigen Mitteilung erwähnte Rötlichfärbung des Steinsalzes mit Borsäurezusatz bedarf noch einer eingehenden Untersuchung, die derzeit im Gange ist. Anm. b. d. Korr. 24. Juni 1926. Neuere Versuche haben das Ergebnis bestätigt und überdies den wesentlichen Einfluß der Erstarrungsgeschwindigkeit ergeben, ganz im Sinne der hier vertretenen Anschauungen: rasch erstarrte NaCl-Schmelzen können durch Bestrahlung geradezu rosa werden; Störung des Gitters nähert die Farbe mehr der des Dampfes. Vgl. auch W. Flechsig (Zeitschr. f. Phys. 36, 605, 1926).

² H. E. Roscoe und A. Schuster, Proc. Roy. Soc., 22, 362, 1874.

³ Röntgen, K. Przibram, P. L. Bayley, Z. Gyulai, siehe Wien. Ber. (IIa), 134, 243, 1925.

⁴ P. L. Bayley (l. c.), F. Urbach, Wien. Anz. 1926, 53. Anm. b. d. Korr. 24. Juni 1926. Unterdessen hat Herr Flechsig (l. c.) in Göttingen einige weitere Alkalihaloide ausgemessen.

Blau starke Änderungen der Komplementärfarbe (Purpur bis Gelb) auftreten.¹

In der vorläufigen Mitteilung wurde auf die wohl nur als Zufall zu wertende Tatsache hingewiesen, daß für NaCl und KCl sehr angenähert dieselbe Zahl sich ergibt, wenn man die Wellenlänge des Absorptionsmaximums mit der Ionisierungsspannung des betreffenden Metaldampfes multipliziert, nämlich $5 \cdot 11 \cdot 460 = 2351$, beziehungsweise $4 \cdot 32 \cdot 550 = 2376$.

CsCl erscheint nur bei sehr schwacher Verfärbung grünlich² bei stärkerer blau,³ und zwar deutlich weniger grünlichblau als RbCl, so daß das Absorptionsmaximum beim Übergang von RbCl zu CsCl offenbar wieder weiter nach kürzeren Wellen zurückrückt.⁴ Dies stimmt mit den Angaben von Bayley über die Wellenlänge raschster Entfärbung durch Licht. Diese Ausnahmstellung des CsCl kann in Zusammenhang gebracht werden mit der abweichenden Krystallgitterstruktur dieses Stoffes, der ein andersartiger Einfluß auf die Absorption der eingelagerten Metallatome entsprechen könnte. Da übrigens die Lage des Absorptionsmaximums von der Temperatur abhängt, läßt es sich nicht ohne weiteres entscheiden, ob die Zustände zweier verschiedener Salze bei gleicher Temperatur in bezug auf den Absorptionseinfluß mit einander vergleichbar sind. Bei den Hydriden tritt die erwähnte Umstellung von Cs und Rb bezüglich der Farbe nicht ein (siehe Tab. III); es wäre in diesem Zusammenhange interessant, zu wissen, ob RbH und CsH dieselbe Krystallstruktur haben und ob hier die Änderung der Struktur nicht schon zwischen KH und RbH eintritt.

Im großen ganzen ist die Farbe, die eine Substanz annimmt, gegeben durch die Absorption des Metallatoms oder -moleküls, beeinflußt durch die Kräfte des Krystallgitters. Je höher die Ordnungszahl des Alkalimetalls, bei desto größerer Wellenlänge liegt das Absorptionsmaximum; je größer die Beeinflussung durch das Gitter, desto mehr ist das Absorptionsmaximum gegen kürzere Wellen verschoben. Es können demnach verschiedene Alkalihalogenide dieselbe Farbe annehmen, nämlich dann, wenn die Verschiebung beim Übergang von einem Metall zum anderen gerade kompensiert ist durch eine Änderung der Gitterkräfte. So erklärt sich die aus der Tabelle 3 ersichtliche Tatsache, daß die in einer Diagonalreihe liegenden Stoffe RbF, KCl und NaBr alle purpurrosa, die in der nächsten Diagonalreihe liegenden CsF, RbCl und KBr grünlich-blau werden. Es ist nämlich anzunehmen, daß die verschiebende Wirkung des Gitters abnimmt in der Reihenfolge

¹ Vergl. Helmholtz, Physiologische Optik. 2. Aufl., 1896, S. 316 u. f.

² In Übereinstimmung mit einer Angabe C. Doelters (Das Radium und die Farben, Dresden, 1910, p. 28).

³ In Übereinstimmung mit P. L. Bayley (l. c.).

⁴ Anm. b. d. Korr. 24. Juni 1926. Unterdessen von Herrn E. Jahoda in diesem Institut durch Absorptionsmessungen nachgewiesen.

Fluorid, Chlorid, Bromid. Was die Jodide schließlich anbelangt, so deutet die Tatsache, daß sie alle mehr weniger grünlich- bis bräunlichgelb werden,¹ wohl darauf, daß hier im wesentlichen das gemeinsame Anion (Jod) im neutralisierten Zustand und nicht das Metall färbend wirkt. Was die Fluoride betrifft, so bleibt noch zu untersuchen, weshalb die ersten drei Glieder sich anscheinend nicht verfärben.² Es stehen hier zwei Deutungen offen: entweder die Verfärbbarkeit hängt, wie eingangs angedeutet, vom Atomvolumen der beiden Komponenten ab und die Summe dieser beiden Größen ist für LiF, NaF und KF noch nicht genügend groß oder aber die Absorptionsbande ist hier durch die starke Einwirkung des Gitters schon ganz ins Ultraviolett hineingezogen. Die von Bayley angegebene Farbe des LiCl — hell strohgelb — entspräche dem Verhalten der übrigen Alkalichloride, da sie gegenüber der Bernsteinfarbe des NaCl auf ein weiteres Hinausrücken der Absorptionsbande ins Violett deutet. Mit einem ihm vor Jahren von Prof. H. Mark freundlichst zur Verfügung gestellten reinen wasserfreien LiCl konnte der Verfasser durch Radiumbestrahlung keine sichere Verfärbung erhalten. Über LiBr (grau) und LiJ (braungelb bis olivgrau) liegen nur ältere Angaben von Goldstein vor, nach denen sich das Jodid in seinem Verhalten den übrigen Alkalijodiden anschließt.

Über das Wesen des Absorptionsvorganges wurde bisher keine tiefergehende Annahme gemacht. An der Hand der Arbeiten von Gudden und Pohl und von Gyulai läßt sich aber versuchsweise noch ein Schritt weiter tun. Aus diesen Arbeiten geht hervor, daß im gelbverfärbten Steinsalz das Absorptionsmaximum auch dem Maximum der lichtelektrischen Leitfähigkeit entspricht und daß die Absorption im wesentlichen auf einer Elektronenabspaltung, also auf Ionisierung beruht. Beim kolloidal blauviolett gefärbten Salz deckt sich aber Absorption und lichtelektrische Leitfähigkeit nicht;³ während die Absorption ihr Maximum im Rot hat, liegt das Maximum der lichtelektrischen Leitfähigkeit im Ultraviolett. Könnte man hierin nicht eine beginnende Aufspaltung der Absorptionsbande und eine weitere Annäherung an die Verhältnisse, wie sie im Dampfe herrschen, erblicken — weiter Abstand zwischen Resonanz und Ionisation?⁴

Die Farbe kann am ehesten mit der Farbe der käuflichen Gelatine verglichen werden; nur das CsJ nimmt, namentlich bei längerem Liegen am Licht, einen mehr rötlichen Ton an. Die Aufgabe weiterer Untersuchungen wird es sein, die Absorption durch Metall und Metalloid zu unterscheiden und festzustellen, ob sich in manchen Substanzen nicht beide Bestandteile durch getrennte Maxima in Absorptionsspektrum zu erkennen geben.

² Im Hinblick auf die eingangs gemachte Bemerkung über die Abhängigkeit der Verfärbung von der Bestrahlungsintensität kann nur von einer relativen Unverfärbbarkeit gesprochen werden.

³ Z. Gyulai, Zeitschr. f. Phys., 35, 411, 1926.

⁴ Es wäre denn, daß die weitere Untersuchung des gelben Steinsalzes auch nicht mit Elektronenabspaltung verbundene Absorption ergäbe, die bisher, weil

Bei dieser Gelegenheit sei bemerkt, daß alle hier untersuchten, durch Radiumbestrahlung gelbverfärbten, durch Erhitzen blauviolett gewordenen Steinsalzstücke das Absorptionsmaximum nicht so weit im Rot, wie die von Herrn Gyulai untersuchten natürlichen und mit Na-Dampf gefärbten, sondern in der Nähe der D-Linie aufwiesen.¹ Man gewinnt den Eindruck, daß in den so präparierten Salzstücken die Teilchengröße bis auf verschiedenfarbige größere Einzelpartikel, von denen die Farbe kaum zur Gänze abhängen kann, sehr klein bleibt (schwacher Tyndallkegel!)² Erst weiteres Anwachsen verschiebt die Farbe mehr nach Blau. Es ist wahrscheinlich, daß außer den bisher erörterten Einwirkungen der Umgebung auf die Absorption hier noch ein Einfluß der Partikelgröße vorliegt, wie Svedberg³ bereits ausgeführt hat.

3. Beruht die Verfärbung auf einer Neutralisierung der Ionen, so wird die Farbe umso weniger stabil sein, je größer die Tendenz der Kombination Alkali-Halogen ist, in den Ionenzustand überzugehen. Diese Tendenz wird zunächst abhängen vom elektropositiven Charakter der Metalle und demnach mit steigender Ordnungszahl wachsen.

An den mit Radiumstrahlen verfärbten Salzen wurden zur Prüfung dieser Überlegung Entfärbungsversuche mit Tageslicht angestellt. Eine Anzahl gleichzeitig verfärbter Proben verschiedener Salze wurden in Glasröhrchen dicht nebeneinander dem Tageslicht ausgesetzt. Die Zeiten, die zur vollständigen Entfärbung nötig waren, wurden notiert. Der Versuch wurde mit derselben Kombination oder mit anderen Kombinationen wiederholt. — Das Ergebnis hängt selbstverständlich sehr von den Beleuchtungsverhältnissen und auch von der Korngröße des Krystallpulvers ab; nimmt man aber letztere immer gleich groß und die Entfärbungszeit einer Substanz, etwa des KCl, immer als Einheit, so ergeben sich stets hinreichend übereinstimmende Verhältnisse, um die Substanzen sicher in eine Reihe ordnen zu können.⁴ So wurden die in der Tab. III angegebenen Zahlen erhalten. Die Schätzungen Bayleys ergeben annähernd dieselbe Reihenfolge, nur RbCl fällt heraus. Gerade auf die Prüfung dieses Punktes wurde aber bei den eigenen Versuchen besonderes Gewicht gelegt. Das Resultat war stets ganz eindeutig: die Entfärbungsgeschwindigkeit des RbCl ist stets wesentlich größer als

im Ultrarot gelegen, sich der Beobachtung entzogen hätte. Von Interesse wäre auch die Untersuchung von Substanzen der zweiten Klasse, etwa des verfärbten Borax, auf lichtelektrische Leitfähigkeit.

¹ M. Bělař, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 186.

K. Przibram und M. Bělař, Wien. Ber. (II a), 132, 261, 1923. Siehe Tabelle auf S. 264, III., 2 und Anm. 5, 267.

Th. Svedberg, l. c.

⁴ Anm. b. d. Korr. 24. Juni 1926. Nach neuen Beobachtungen des Herrn E. Jahoda hängt die Stabilität der Verfärbung, sowie die Verfärbungsgeschwindigkeit ganz wesentlich von der Herstellungsweise der Krystalle ab; sie sind bei aus der Schmelze erstarrten Stücken meist viel größer, als bei den hier untersuchten aus der Lösung auskrystallisierten Produkten.

die des KCl und nahezu gleich der des CsCl. Es ergibt sich also für die Chloride vom Na angefangen die erwartete Reihenfolge: die Entfärbungszeiten nehmen ab, die Entfärbungsgeschwindigkeiten wachsen in der Reihe NaCl, KCl, RbCl, CsCl, wobei allerdings zwischen den beiden letzten Gliedern kein sicherer Unterschied festzustellen ist. Auch im Dunkeln entfärbt sich KCl rascher als NaCl, RbCl und CsCl rascher als KCl, ohne daß sich bisher ein sicherer Unterschied zwischen RbCl und CsCl feststellen ließ, wie denn überhaupt ziemlich allgemein die Reihenfolgen der Entfärbungsgeschwindigkeiten im Dunkeln und im Licht übereinzustimmen scheinen, wenn dies auch theoretisch nicht notwendig gefordert werden kann. Bezüglich des LiCl bestehen noch Zweifel; nach Bayley wäre die Farbe im Licht flüchtiger als die des NaCl. Ein abweichendes Verhalten der Lithiumverbindungen wäre im Hinblick auf ihr sonstiges chemisches Verhalten nicht gerade auffallend. Jedenfalls ist die Neigung zur Hydratbildung zu berücksichtigen.

Dieselbe Reihenfolge zeigen auch die Bromide, bei denen von K bis Cs vollständige Übereinstimmung zwischen den Beobachtungen Bayleys und den eigenen besteht, wenn man in der großen Labilität der CsBr-Verfärbung auch im Dunkeln die Ursache erblickt, daß bei der hier verwandten Bestrahlungsintensität überhaupt keine merkliche Verfärbung zu erzielen war; Bayley gibt die Farbe des CsBr als die im Lichte flüchtigste unter allen von ihm geprüften Substanzen an. Die Verfärbung der Jodide schließlich ist außerordentlich beständig; nach vielen Wochen unmittelbar am Fenster ist sie noch nicht geschwunden, so daß von Unterschieden der Entfärbungszeiten hier noch nicht gesprochen werden kann. Dies führt zum zweiten Faktor, der für die Entfärbungsgeschwindigkeit maßgebend sein kann: der Elektronenaffinität des Halogens.¹

Je größer diese ist, desto rascher sollte unter sonst gleichen Verhältnissen die Farbe schwinden. Die große Stabilität der Jodidverfärbungen spricht schon hierfür. Daß es sich hier um eine den anderen gleichartige Verfärbung und nicht um eine dauernde Veränderung der chemischen Zusammensetzung handelt, folgt aus der Tatsache, daß die Farbe bei mäßiger Erwärmung wieder verschwindet. In der Reihe der Kaliumverbindungen drückt sich die Zunahme der Stabilität mit abnehmender Elektronenaffinität deutlich aus,² hingegen fallen bei Rb und Cs die Bromide mit ihrer außerordentlich labilen Färbung aus der Reihe heraus. Hier ist wohl auf

¹ Für die Hydride geben Elster und Geitel keine Unterschiede in der Labilität der Verfärbung an. Vielleicht deutet aber die abnehmende Stärke der Verfärbung (RbH blässer blauviolett als KH, CsH nur schwach grünlich) auf eine analoge Reihenfolge abnehmender Stabilität mit zunehmendem elektropositiven Charakter des Metalls.

² Bis zu einem gewissen Grade auch bei Bayley. Nach Beobachtungen von Goldstein (Wied. Ann., 60, 491, 1897) ist die Reihenfolge der Entfärbungsgeschwindigkeiten der mit Kathodenstrahlen verfärbten Kaliumhalogenide gerade die

einen dritten Faktor hinzuweisen, der für die Stabilität maßgebend sein kann.

Bisher wurden nur die Kräfte berücksichtigt, die zur Ionisierung treiben. Es sind aber auch die Widerstände zu berücksichtigen, die der Ionisierung entgegenstehen. Diese wird befördert durch Erwärmen, da hier die Beweglichkeit der Atome zunimmt und die Metall- und Halogenatome sich bei größeren Elongationen einander nähern und so die wechselseitige Nähewirkung steigern können. Bei gleicher Temperatur sind aber die Beweglichkeiten der Atome bei verschiedenen Stoffen verschieden; sie werden zunehmen mit zunehmendem Auflockerungsgrad. Dieser nimmt aber nach Hevesy¹ mit wachsender Ordnungszahl des Alkalimetalls ab, mit wachsender Ordnungszahl des Halogens zu. Die Ionisierungstendenz nimmt mit zunehmender Ordnungszahl des Halogens ab und es ist demnach die Möglichkeit eines Maximums der Entfärbungsgeschwindigkeit bei einer mittleren Ordnungszahl des Halogens gegeben. Dies scheint nun bei den Bromiden des Rb und Cs vorzuliegen und hierauf läßt sich die große Labilität ihrer Verfärbung zurückführen.

Der Versuch zur Beantwortung der eingangs aufgeworfenen Fragen führt also, was die erste betrifft, vorerst nur zu ganz vagen Andeutungen, was die zweite betrifft, zu dem noch nicht oder zu wenig bekannten Einfluß des festen Körpers auf die Absorption des Lichtes in eingelagerten Atomen, beziehungsweise Atomgruppen, so daß der Phantasie noch ein allzu großer Spielraum gelassen wird. Was schließlich die dritte Frage, die nach der Labilität der Verfärbung anbelangt, so kann hier mit größerem Vertrauen auf die Ionisierungstendenz als einen der maßgebenden Faktoren hingewiesen werden. Es ist dabei immer der Vorbehalt einer etwaigen Beeinflussung durch minimale Verunreinigungen zu machen, doch ist diese für die reinsten untersuchten Alkalihalogenide schon recht unwahrscheinlich.

Zusammenfassung.

Es werden drei, die Verfärbung der Alkalisalze betreffende Fragen aufgeworfen:

1. Welchen Bedingungen muß eine Substanz genügen, damit sie durch Strahlung verfärbt werden kann;
2. Wodurch wird die Farbe, die eine Substanz annimmt, also ihr Absorptionsspektrum bestimmt, und
3. Welche Faktoren bedingen den Unterschied in der Stabilität der Verfärbung?

umgekehrte. Es ist aber zu berücksichtigen, daß es sich hier um sehr dünne Oberflächenschichten handelt, bei denen andere Faktoren maßgebend sein können als bei den mittels durchdringenderer Strahlungen zur Gänze verfärbten Stoffen. Insbesondere kann die Flüchtigkeit des Halogens die entscheidende Rolle spielen.

¹ G. v. Hevesy, Zeitschr. f. phys. Chem., 101, 337, 1922. Es ist für den vorliegenden Zweck nicht von Belang, ob man sich hierbei der ursprünglichen Hevesyschen Auffassung oder der von Smekal modifizierten anschließt.

Zu 1. werden mit Goldstein zwei Klassen unterschieden: in die erste gehören jene Stoffe, die sich anscheinend auch im reinsten Zustande verfärben (Alkalihalogenide und -hydride), in die zweite diejenigen, die mit einer Spur eines anderen Alkalisalzes geglüht werden müssen, um verfärbbar zu werden; hier liegen also ähnliche Bedingungen vor wie bei der Bildung eines Phosphors. Daß die Alkalisalze sich besonders zur Verfärbung eignen, deutet auf einen leichten Elektronenaustausch auf den weitausgreifenden Valenzelektronenbahnen auch im Sinne einer Elektronenaufnahme. Für die Beantwortung von 2. kommt in erster Linie das Absorptionsspektrum des freien Alkalimetallatoms, beziehungsweise -moleküls (des Metalldampfes) in Betracht, modifiziert durch die Wirkung des festen Körpers, in den es eingebettet ist. Auf Grund dieser Vorstellung werden die Verfärbungen der Alkalihalogenide durch Radiumstrahlen diskutiert, die in einer neuen Versuchsreihe in weitgehender Übereinstimmung mit den von Bayley mit Röntgenstrahlen erhaltenen Ergebnissen beobachtet worden sind. Für 3. kommen in Betracht der elektropositive Charakter des Metalls, die Elektronenaffinität des Halogens und der »Auflockerungsgrad« des Gitters. Eigene Versuche über die Entfärbungsgeschwindigkeit im Licht und im Dunkeln lassen insbesondere den ersten Faktor deutlich erkennen (abnehmende Stabilität mit zunehmend elektropositivem Charakter), weisen aber auch auf die beiden anderen als wirksam hin.

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Sitzungsberichte der Akademie der Wissenschaften mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse](#)

Jahr/Year: 1926

Band/Volume: [135_2a](#)

Autor(en)/Author(s): Przibram Karl

Artikel/Article: [Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung Nr. 188. Zur Deutung der Salzverfärbungen. 213-226](#)