

# Über chemische Einwirkung der Kathodenstrahlen

von

Johann Štěrba,

*Assistent am chemisch-pharmazeutischen Institute der k. k. böhmischen Universität in Prag.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Februar 1907.)

Die vorliegende Arbeit wurde in der Absicht unternommen, um nachzuweisen, wie sich Salze der Alkalimetalle in möglichst reinem Zustande unter dem Einflusse von Kathodenstrahlen verhalten. Deswegen wurde die höchstmögliche Sorgfalt bei der Bereitung der benützten Präparate angewandt, da man nach Versuchen z. B. E. Goldstein's<sup>1</sup> weiß, daß minimale Mengen<sup>2</sup> von Verunreinigungen durch die Kathodenstrahlen nachweisbar sind, und wie verschiedenes Verhalten sie gegen die vollkommen reinen Verbindungen aufweisen. Es wurden, wo es nötig und zweckmäßig war, für die präparativen Arbeiten immer Platingefäße angewendet, soweit dieselben mir zur Verfügung standen. Bis vor kurzem gingen die Ansichten über die durch Kathodenstrahlen veränderten Alkalihaloide auseinander und man kann folgende drei Hypothesen unterscheiden:

1. E. Goldstein<sup>3</sup> betrachtet die veränderten Verbindungen als physikalische Modifikationen der normalen Verbindungen, ihm schließt sich R. Abegg<sup>4</sup> an.

---

<sup>1</sup> Physikalische Zeitschrift, 3, 149.

<sup>2</sup> Goldstein, l. c., fand z. B., daß das reine Kaliumsulfat durch Kathodenstrahlen nicht gefärbt wird. Ist aber nur  $\frac{1}{25000}$  Teil von  $K_2CO_3$  anwesend, so tritt eine grüne Nachfarbe ein.

<sup>3</sup> Wiedemann's Annalen, 54, 371 bis 380.

<sup>4</sup> Ebenda, 62, 425 bis 434.

2. E. Wiedemann und G. C. Schmidt<sup>1</sup> betrachten dieselben als Subhaloide (Subchlorür etc.) der Alkalimetalle, indem sie den Nachweis erbringen konnten, daß so veränderte Salze eine alkalische Reaktion besitzen und daß während der Einwirkung von Kathodenstrahlen z. B. Chlor entweicht.

3. I. Elster und H. Geitel<sup>2</sup> sprechen sich auf Grund der photoelektrischen Empfindlichkeit dieser Körper, die sich mit derjenigen der blanken Natriumoberfläche vergleichen läßt, zu Gunsten der festen Lösungen der betreffenden ausgeschiedenen Alkalimetalle im überschüssigen Alkalisalz aus.

Dieser Ansicht schließt sich Siedentopf<sup>3</sup> an, indem er auf Grund der optischen Eigenschaften und namentlich ultramikroskopischer Prüfung die Kristalle des metallischen Natriums nicht nur in durch Kathodenstrahlen verändertem Natriumchlorid annimmt, sondern auch im synthetisch und natürlich gefärbten Steinsalze.

### Natriumchlorid.

Es wurde schon reines Natriumchlorid mehrfach aus wässriger Lösung durch gasförmigen, reinen Chlorwasserstoff gefällt, in Platinschalen umkristallisiert und schließlich nach Stas mit Alkohol von 65° und Platinchlorwasserstoffsäure behandelt, so daß ein Drittel ungelöst blieb, die abgegossene Lösung mit reinstem Ammoniumchlorid verdampft, geschmolzen und nach dem Entfernen von Platin und SiO<sub>2</sub> mehrmals durch sorgfältig umdestillierten Alkohol gefällt, schließlich in Platinschalen sehr scharf getrocknet, dann über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> aufbewahrt. (Ich habe zu meinen Zwecken immer destilliertes Wasser von kleiner Leitfähigkeit benutzt, Alkohol wurde durch mehrfache fraktionierte Destillation gereinigt, angewandte Glasgefäße ausgedämpft.)

Ich nahm ein Kathodenrohr mit innerer scheibenförmiger Aluminiumelektrode; die Substanzen befanden sich am Porzellanschiffchen, von der Kathode zirka 12 *cm* entfernt. Wurde der einmal zusammengestellte Apparat evakuiert, so hielt er

<sup>1</sup> Wiedemann's Annalen, 56, 201 bis 255.

<sup>2</sup> Ebenda, 59, 487 bis 496.

<sup>3</sup> Physikalische Zeitschrift, 6, 855 (1905).

auch 3 Tage lang das Kathodenlicht vakuum. In der Nähe des Kathodenrohres, wo die entweichenden Gase passieren mußten, wurde ein kleines Glasgefäß angebracht, in dem sich auf chemische Reinheit geprüftes Quecksilber befand. Das Gefäß befand sich gegen das Kathodenrohr in solcher Lage, daß in keiner Weise auch nur die kleinsten Spuren von zerstäubter Na-Verbindung eindringen konnten. Das Salz wurde jedesmal bloß einige Sekunden der Strahlenwirkung ausgesetzt und nachher zirka 5 Minuten gewartet, um den thermischen Effekt der Strahlen, die ziemlich schwach angewandt wurden, soweit als möglich zu eliminieren. Sofort nach dem ersten Einfallen der Strahlen zeigte das Salz rein weiße Phosphoreszenz, wobei das Vakuum merklich schlechter wurde und das Salz die bekannte ockerbraune Farbe annahm. Mit zunehmender Färbungsintensität wurde die Phosphoreszenz schwächer, wie schon früher von E. Goldstein<sup>1</sup> bemerkt wurde. Nach zweitägiger Behandlung färbten sich die Partien, die am meisten den Strahlen ausgesetzt gewesen sind, schwarzblau, und gleichzeitig trat eine schöne blaue Phosphoreszenz ein. Das weitere Arbeiten wurde durch eine unangenehme Erscheinung gestört, denn die am intensivsten gefärbten Kriställchen wurden ziemlich heftig von der Kathode angezogen. Selbstverständlich wirkten dabei die Erschütterungen, die durch den Induktionsapparat verursacht wurden, sehr merklich. Die Kriställchen flogen aus dem Schiffchen gegen den Strahlenstrom direkt an die Kathode, wo sie hell orange gelb leuchteten und das Vakuum wurde dabei besonders schnell verschlechtert. Die Phosphoreszenz war gegen Vakuumschwankungen äußerst empfindlich und trat nur bei sehr hohem Vakuum auf. An dem braungefärbten Salze und namentlich an blauschwarzen Kristallen konnte ich wie schon früher E. Wiedemann und G. C. Schmidt<sup>2</sup> deutliche alkalische Reaktion beobachten und zwar unter Anwendung des Verfahrens von F. Emich.<sup>3</sup> Phenolphthalein war zu diesen Prüfungen vollkommen un-

---

<sup>1</sup> Wiedemann's Annalen, 54, 371 bis 380.

<sup>2</sup> Ebenda, 54, 604 bis 625.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, 22, 670 bis 678.

brauchbar. Nach dem Öffnen des Kathodenrohres zeigten sich die schwarzen Partikelchen an der Aluminiumkathode äußerst hygroskopisch, sie griffen Aluminium heftig an und reagierten äußerst stark alkalisch. Wurde aus Natriumchlorid eine Pastille geformt und mit der Oberfläche den Strahlen entgegengestellt, so verhielt sie sich ähnlich, und nach viertägiger vorsichtiger Behandlung mit Kathodenstrahlen hatte sie eine blauschwarze Farbe angenommen und phosphoreszierte blau. Die blaue Oberfläche war hygroskopisch, von stark alkalischer Reaktion. Es schien mir der Mühe wert, nachzuprüfen, ob man aus einer äußerst dünnen Schicht von NaCl das gesamte Chlor durch Kathodenstrahlen entfernen kann, um so vielleicht zum metallischen Natrium zu gelangen. Eine möglichst dünne Schichte des Salzes, die auf einem Glimmerblättchen den Strahlen entgegengestellt wurde, war nach zirka 5 Tage während intermittierender Bestrahlung fast schwarz, enthielt aber noch deutliche Mengen von Chlor. Auch die Menge von zerstäubtem Aluminium an der Oberfläche wurde sichtbar, so daß das Experiment nicht fortgesetzt werden konnte. Ich konnte an bräunlichgelbem NaCl sowohl Thermo- als Lyolumineszenz beobachten, wie sie von E. Wiedemann und G. C. Schmidt (l. c.) beschrieben worden ist.

Während diese Experimente ausgeführt wurden, bildete sich an der Quecksilberoberfläche des Gefäßes (siehe oben) eine deutliche weißliche Haut. Dieselbe wurde einer Analyse unterzogen und es stellte sich heraus, daß dieselbe aus Quecksilberchlorür bestand, völlig frei von Natrium, so daß dadurch bewiesen worden ist, daß hier durch Strahlen frei gewordenes Chlor passierte, wie übrigens schon früher von E. Wiedemann und G. C. Schmidt<sup>1</sup> nachgewiesen wurde. Warum R. Abegg (l. c.) bei seinen Versuchen die Alkalinität des veränderten NaCl nicht nachweisen konnte, hat mir folgende einfache Prüfung klar gemacht: Das am Schiffchen belichtete Salz wurde in 2 Teile geteilt; ein Teil wurde in Wasser aufgelöst und sogar durch das sehr empfindliche Emich'sche Verfahren fast neutral gefunden. Die andere Hälfte

---

<sup>1</sup> Wiedemann's Annalen, 64, 78 bis 92.

(die bloß an der Oberfläche umgewandelt war) dagegen direkt mit Lackmusseide geprüft und äußerst deutlich alkalisch gefunden. Die ganze Erscheinung läßt sich auf Grund der hydrolytischen Spaltung des NaCl (obwohl dieselbe äußerst minimal ist)<sup>1</sup> erklären, weil auch die Menge des durch Kathodenstrahlen umgewandelten Salzes minimal ist, nämlich nach Rechnung von E. Wiedemann und G. C. Schmidt (l. c.) auf  $1\text{ cm}^2$  bloß  $0\cdot002\text{ mg}$ .

Ich unterzog auch das natürliche blaugefärbte Steinsalz einigen Untersuchungen, die noch vor Veröffentlichung der Arbeit des H. Siedentopf (l. c.) ausgeführt worden sind. Die prachtvoll gefärbten Stücke bekam ich von der königl. preussischen Bergdirektion in Staßfurt und es ist mir eine sehr angenehme Pflicht, der generösen Direktion hier meinen verbindlichsten Dank auszusprechen.

Außer stark gefärbten Stücken befanden sich nebenbei farblose kompakte Stücke, so daß beide untersucht werden konnten. Durch Analyse fand ich neben NaCl deutliche Mengen von  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{Fe}_2\text{Cl}_6$ . Merkwürdigerweise enthielten gerade die am dunkelsten gefärbten Partien das meiste Ferrichlorid, das man als gesonderte amorphe Körner schon mit bloßem Auge bemerken konnte, so daß dieselben mechanisch leicht entfernt werden konnten. Sie bestanden aus Natrium- und Ferrichlorid, hatten ein Aussehen wie Uranyl nitrat, fluoreszierten aber nicht; sie wurden mit der photographischen Platte geprüft und auch nach zweimonatlicher Einwirkung als inaktiv befunden. Ich wollte die blau gefärbten Stückchen auf einen Gehalt von metallischem Natrium prüfen und weil mir damals das Ultramikroskop nicht zur Verfügung stand, so nahm ich eine chemische Prüfung vor, um dasselbe nachweisen zu können.

Durch alkalische Reaktion konnte dies nicht geschehen, wegen der Anwesenheit von  $\text{MgCl}_2$ . So dachte ich, daß, wenn wirklich metallisches Natrium das färbende Agens ist, müssen die stark blauen Kristalle nach dem Auflösen in Wasser ein Gas geben, das an Wasserstoff reicher sein wird als das aus

---

<sup>1</sup> Ley, Zeitschrift für physikalische Chemie, 30, 193; Smith, ebenda, 25, 162.

farblosen Kristallen entwickelte Gas. Eine Menge von zirka 60 g des blauen Steinsalzes gaben im ausgekochten Wasser zirka 1  $cm^3$  Gas unter dem bekannten Knistern bei der Auflösung. Es wurde eine größere Menge des Gases aus blauen sowie aus farblosen Teilen der großen Kristalle bereitet. Die Gasentwicklung geschah ebenfalls im ausgekochten Wasser.

Die Analyse der feuchten Gase geschah nach üblichen Methoden; die erhaltenen Zahlen können auf Genauigkeit keinen Anspruch machen, da mit relativ sehr geringen Gas-mengen gearbeitet werden mußte.

1. Das aus blauem Steinsalze entwickelte Gas bestand nach der Analyse aus Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff. Kohlensäure, Kohlenoxyd sowie Kohlenwasserstoff wurden nicht gefunden.

a) In 2·85  $cm^3$  (auf normale Temperatur und Druck umgerechnet) wurde nach Sauerstoffzugabe und Explosion eine Volumabnahme von 0·22  $cm^3$  beobachtet, d. i. 0·146  $cm^3$  Wasserstoff oder in 100 Teilen 5·12%.

b) In 1·90  $cm^3$  des Gases betrug die Volumabnahme nach Explosion mit Sauerstoff 0·15  $cm^3$ , entsprechend 0·10  $cm^3$  Wasserstoff = 5·26%.

c) In 2·10  $cm^3$  des Gases betrug die Volumabnahme 0·16  $cm^3$ , entsprechend 0·106  $cm^3$  Wasserstoff = 5·04%.

2. Das aus farblosen Kristallen entwickelte Gas bestand ebenfalls aus Sauer- und Stickstoff, frei von obengenannten Gasen.

a) Eine Menge von 2·57  $cm^3$  zeigte nach Sauerstoffzugabe und Explosion eine Verminderung von 0·07  $cm^3$ ,

b) 2·63  $cm^3$  eine Volumabnahme von 0·06  $cm^3$ ,

c) 2·81  $cm^3$  Volumabnahme von 0·09  $cm^3$  entsprechend:

a) 1·78%, b) 1·52%, c) 2·13% Wasserstoff.

Obwohl die kleinen Volumabnahmen bereits in die Grenzen des Experimentalfehlers fallen, so kann man doch schließen, daß das farblose Salz mit Wasser bedeutend weniger Wasserstoff entwickelte als das blaue. (Die gefundene Differenz der Wasserstoffmengen [im Durchschnitt] 3·34 Volumprozent, auf metallisches Natrium umgerechnet und auf 100 Teile des gefärbten Salzes, würde approximativ 0·00011% Na ergeben.

Ich habe meine Aufmerksamkeit auch dem synthetisch gefärbten NaCl gewidmet; obwohl inzwischen darüber eine ziemlich erschöpfende Arbeit erschienen ist,<sup>1</sup> sei mir doch erlaubt, über diesen Gegenstand einige Beobachtungen mitzuteilen. Die durch metallisches Natrium auf übliche Weise gefärbten Steinsalzkristalle<sup>2</sup> die ursprünglich braungelb gefärbt waren, erwiesen sich als lichtempfindlich, wie auch von Lothar Wöhler und H. Kasarnowski bewiesen wurde. Bei der gewöhnlichen Temperatur und bei Tageslicht im Laboratorium ändert braun gefärbtes Steinsalz seine Farbe zuerst in Schmutziggrünblau, dann Violett, schließlich Amethystviolett; diese Farbe hat sich dann als unveränderlich erwiesen. Je intensiver das Licht, je stärker die ursprüngliche braune Färbung war, desto schneller erscheinen oben angegebene Farbenänderungen. Daß hier bloß das Licht (oder am meisten) die Ursache der Farbenänderung sei, glaube ich durch folgendes nachgewiesen zu haben: Ein gelbbrauner Steinsalzkristall wurde in ein Glas eingeschmolzen und in ein großes Gefäß mit Wasser getaucht, wo das Wasser langsam zirkulieren konnte, so daß die Temperatur kaum 20° C. erreichte. Innerhalb zirka 2 Monaten war der braungelbe Kristall vollständig amethystviolett. Wurde aber das braungelbe NaCl direkt in Uranoxyd oder in aktives Thoriumoxyd im Dunkeln eingebettet, so trat auch nach zirka 3 Monaten keine Veränderung ein. Wurde das braungelbe NaCl in absoluter Dunkelheit aufbewahrt, so behielt es fast 2 Jahre seine ursprüngliche Farbe; der durch Licht amethystviolett gefärbte Kristall behielt seine Farbe in vollkommener Dunkelheit über 2 Jahre, so daß die Lichtwirkung nicht reversibel ist. Siehe L. Wöhler und H. Kasarnowski l. c. Ein anderer brauner Kristall, in Glas eingeschmolzen und im lichtdichten Kasten eingeschlossen, wurde der Temperatur von 100° ausgesetzt: er nahm eine rosa Färbung an und diese Farbe verschwand allmählich bei gewöhnlicher Temperatur und machte der ursprünglichen Farbe Platz; dies konnte nach Belieben wiederholt werden. Wurde dagegen im diffusen Lichte auf 100°

<sup>1</sup> Lothar Wöhler und H. Kasarnowski, Zeitschrift für Anorganische Chemie, 47, 353 bis 370.

<sup>2</sup> F. P. Le Roux, Comptes rendus, 67, 1868.

erwärmt, so zeigte sich eine ähnliche Farbenveränderung, aber es trat ziemlich schnell die stabile amethystviolette Färbung ein. In einer Platinschale vorsichtig erwärmt, wird es tief unter Rotglut rosabraun; die Farbe kehrt nach dem Abkühlen wieder ins Braungelb, wird länger vorsichtig erwärmt, so erscheint der Kristall in der Farbe einer schwachen Kaliumpermanganatlösung, die Farbe ist aber nach dem Abkühlen beständig. Bei längerem oder höherem Erhitzen verschwindet die Farbe vollständig.

### **Verhalten des Natriumnitrates.**

Dasselbe wurde aus reinem Natriumchlorid (siehe oben) und reiner Salpetersäure bereitet. Letztere war aus Salpetersäure, die sich bei der Prüfung schon als rein erwiesen hatte, durch Destillation über Silbernitrat in Glasgefäßen erhalten. Die Glasgefäße wurden vorher mit derselben Säure mehrmals am Wasserbade längere Zeit digeriert; es stand mir leider ein Platindestilliergefäß nicht zur Verfügung. Das erhaltene Nitrat wurde in Platinschalen mehrmals mit Alkohol aus wässriger Lösung gefällt und scharf getrocknet. Das Salz war gegen Lackmus vollkommen neutral, nach dem vorsichtigen Schmelzen im Porzellanschälchen zeigte es eine kaum merkliche alkalische Reaktion, mit verdünnter Schwefelsäure und nachherigem Zusatz von Sulfanilsäure und Naphtylaminlösung trat erst nach 4 Stunden eine schwache Rosafärbung ein; 10 g des Salzes in wässriger Lösung erwiesen sich vollkommen chlorfrei, es war ziemlich luftbeständig.

Als das Präparat sehr kurze Zeit, zirka 10 Sekunden, den schwachen Strahlen ausgesetzt wurde, zeigte sich am Schiffchen eine eigentümliche Bewegung, die gegen die Kathode gerichtet war und die fast momentan aufhörte; eine Phosphoreszenz trat nicht auf. Die Oberfläche der Kriställchen zeigte bei vorsichtiger Betrachtung eine Veränderung, sie hatten ihre Transparenz verloren, ohne aber eine Nachfarbe zu erlangen. Nachdem das Rohr geöffnet wurde, bemerkte man an ihnen deutliche Hygroskopizität. Die Kristalle zeigten sofort äußerst deutliche alkalische Reaktion und mit der Sulfanilsäure-Naphtylamin-Mischung erschien sofort deutliche

Reaktion der salpetrigen Säure. Eine andere Portion des reinsten Nitrates wurde wiederholt (jedesmal sehr kurze Zeit, zirka 5 Sekunden) den Kathodenstrahlen ausgesetzt, mit einer Pause von 5 Minuten, wobei ununterbrochen das Evakuieren im Gange war. Das Vakuum verschlechterte sich nach jeder Bestrahlung merklich, aber das Salz zeigte, obwohl eine deutliche Veränderung stattgefunden hatte, keine Phosphoreszenz. Erst nach längerer vorsichtiger Behandlung trat an Kriställchen, die am meisten den Strahlen ausgesetzt gewesen sind, eine schwache gelbbraune Nachfarbe (der Nachfarbe des NaCl ähnlich) auf und gleichzeitig mit der Färbung erschien eine gelblichgrüne Phosphoreszenz, die der Farbe des Baryumplatincyanyids ähnlich war. Ein Nachleuchten konnte nicht konstatiert werden. Wurde so noch weiter fortgefahren, so zeigte sich ein anderes interessantes Phänomen: die bräunlichgelben Partien färbten sich allmählich, aber beständig, indigoblau, phosphoreszierten sehr intensiv gelblichgrün und zeigten ziemlich starkes Nachleuchten. Nachher wandelte sich langsam die indigoblaue Nachfarbe in eine schwarze um und die Phosphoreszenz hörte allmählich ganz auf, die Körner blieben unter den Kathodenstrahlen schwarz, ohne zu leuchten. Auch diese schwarzen Körner wurden von der Kathode merklich angezogen, unter den bei Chlornatrium beschriebenen Erscheinungen. Die blau gefärbten Kriställchen lösten sich im Wasser ohne deutliche Gasentwicklung auf, reagierten sehr alkalisch, gaben die Salpetrigsäurereaktion, zeigten aber weder Thermo- noch Lyolumineszenz und durch Erwärmen konnte keine andere Nachfarbe erhalten werden, vielmehr verschwand jede Färbung.

### Natriumsulfat.

Dieses Salz wurde ebenfalls aus reinem Natriumchlorid und reiner Schwefelsäure (die aus  $\text{SO}_3$  und Wasser bereitet wurde) erhalten, nachher mehrmals in Platingefäßen gelöst und mit Alkohol gefällt, dann sorgfältig und scharf getrocknet. Das Salz war neutral gegen Lackmus, in zirka 10 g des aufgelösten Salzes ließ sich nicht die kleinste Spur Chlor nachweisen.

Es wurde im Porzellanschiffchen im Kathodenrohr einige Tage im Vakuum stehen gelassen; wurde es dann den Kathodenstrahlen ausgesetzt, so trat zuerst keine Erscheinung auf. Aber nach mehrmaligem Behandeln (ebenso vorsichtig wie bei  $\text{NaNO}_3$ ) trat allmählich hellblaue Phosphoreszenz auf, wobei es sich auch relativ sehr schnell indigoblau färbte. Die Phosphoreszenz wurde, als sie ihr Maximum erreichte, sogar am hellen Tage sichtbar. Auch hier hört dann langsam die Phosphoreszenz auf, sobald die Färbung eine gewisse Intensität erreicht hat. Die Nachfarbe der veränderten Kriställchen war rötlichviolett, die Farbe verschwand jedoch ziemlich schnell an der Luft. Im ersten Stadium, d. i. bevor jede Nachfarbe oder Phosphoreszenz erschien, konnte man analytisch keine Veränderung konstatieren; aber als das Salz intensiv rotviolett wurde, löste es sich im Wasser unter deutlicher Gasentwicklung auf (Wasserstoff?) und reagierte stark alkalisch. Die Gegenwart von schwefligsaurem Natrium konnte in keinem Falle nachgewiesen werden, auch nicht in kleinsten Spuren. Wurde das gefärbte Salz erhitzt, so verblaßte es, ohne eine neue Farbe zu zeigen. Sehr stark ausgeglühtes oder sogar geschmolzenes Natriumsulfat zeigte auch nicht sofort Phosphoreszenz oder eine chemische Umwandlung; wurde das Salz immer bloß 5 Sekunden belichtet, mit 5 Minuten Pause, so trat erst nach 13maligem Belichten (65 Sekunden) blaue Phosphoreszenz, die Nachfarbe und alkalische Reaktion auf. Ich habe bei allen diesen Versuchen die entweichenden Gase über reines festes Natriumhydroxyd streichen lassen, in der Absicht, nachher die Schwefelsäure nachzuweisen; aber trotzdem viele Experimente mit Natriumsulfat ausgeführt worden sind, bei denen dasselbe  $\text{NaOH}$  angewandt worden ist, wurde dasselbe vollkommen schwefelsäurefrei gefunden. Als Ursache denke ich mir, daß das absolut trockene  $\text{NaOH}$  mit ebenfalls trockenem  $\text{SO}_3$  nicht reagiert.

### **Kaliumchlorid.**

Das reine Salz wurde durch vielfache fraktionierte Kristallisation des Kaliumperchlorates gewonnen; die zuerst ausgetrennten Kristalle und die Unterlage wurden jedesmal

entfernt, da die schwieriger lösliche Partie rubidiumhaltig, die leichtlösliche natriumhaltig sein könnte. Das umkristallisierte Perchlorat wurde in einer Porzellanschale durch anhaltendes heftiges Glühen in Chlorid übergeführt und die konzentrierte Chloridlösung mehrmals durch Alkohol ausgefällt und scharf getrocknet. Den Strahlen ausgesetzt, zeigt das reinste Kaliumchlorid sofort eine wunderbar schöne kornblumenblaue Phosphoreszenz, wie schon E. Goldstein, l. c., gefunden und beschrieben hat. Die Nachfarbe ist rotviolett. Bei fortgesetzter Behandlung mit Strahlen konnte ich keine andere Phosphoreszenz oder Nachfarbe erzielen. Nur diejenigen Salzkörner, die am meisten den Strahlen ausgesetzt waren, färbten sich vorübergehend weiß, durch neue Bestrahlung wurden sie von neuem rötlichviolett. Die besonders intensiv gefärbten Salzkörner wurden vorsichtig auf alkalische Reaktion geprüft, wobei dieselbe mit absoluter Sicherheit nachgewiesen werden konnte. Dieselbe ist aber bei weitem schwächer als bei dem ebenso behandelten NaCl, obwohl KCl eine intensivere Nachfarbe zeigt. Durch Kathodenstrahlen behandeltes KCl zeigt sowohl deutliche Pyro- als auch Lyolumineszenz, wie schon E. Wiedemann und G. C. Schmidt, l. c., nachgewiesen haben.

### **Kaliumchlorat.**

Die chemisch reine Verbindung wurde zuerst sechsmal der fraktionierten Kristallisation unterworfen und nachher unter Anwendung der Methode Stas gereinigt. Die trockene, neutrale und vollkommen chloridfreie Substanz zeigte, mit einer Jodcadmiumstärkelösung versetzt, absolut keine Bläuung; spektralanalytisch geprüft erwies sie sich als natriumfrei. Dieses Salz wurde besonders vorsichtig mit Kathodenstrahlen behandelt, um etwaige thermische Effekte der Strahlen zu vermeiden; man ließ die Strahlen immer bloß 3 Sekunden wirken und dann wurde 15 Minuten gewartet. In feinen Kriställchen angewandt, zeigte die Substanz fast sogleich eine blaßgrüne Phosphoreszenz und schwache gelbbraune Nachfarbe. Nach dem Herausnehmen aus dem Kathodenrohr zeigte sie sich hygroskopisch, fast neutral gegen Lackmus; in Wasser aufgelöst und

mit Argentnitrat geprüft, gab sie deutliche Chlorionreaktion, mit verdünnter Schwefelsäure und Kaliumjodidstärkelösung entstand äußerst deutliche Bläuung, desgleichen mit Jodcadmiumstärkelösung. Bei weiterer Strahlungswirkung färbten sich allmählich die den Strahlen am meisten ausgesetzten Partien indigoblau und zeigten Phosphoreszenz von derselben Farbe. In diesem Zustande konnte man deutlich alkalische Reaktion nachweisen und bei fortgesetzter Bestrahlung verminderte sich langsam die Intensität der Phosphoreszenz, um schließlich vollkommen zu verschwinden; diese Teile des Kaliumchlorates wurden schwarzblau. In großen tafelförmigen Kristallen, die sorgfältig getrocknet wurden, den Strahlen ausgesetzt, zeigte das Salz im Anfange keine Phosphoreszenz, keine Nachfarbe und keine chemische Veränderung. Erst nach 20maliger Belichtung, immer zu 3 Sekunden, trat weiße Phosphoreszenz ein, die bald blaßgrünlich wurde, wobei Nachfarbe und chemische Veränderungen wie oben beschrieben auftraten.

Faßt man kurz die erhaltenen Resultate zusammen, so findet man, daß bei der Anwendung von möglichst reinem Materiale nicht nur Alkalihaloide, sondern überhaupt alle hier untersuchten Verbindungen eine chemische Veränderung durch die Kathodenstrahlen erleiden, so daß ich die Meinungen der Herren E. Goldstein (l. c.) und R. Abegg (l. c.) nicht teilen kann. Bei durch Strahlen verändertem Natriumchlorid konnte ich die Beobachtungen von E. Wiedemann und G. C. Schmidt (l. c.) bestätigen, nämlich die alkalische Reaktion und das Entweichen von Chlor, während die Strahlen auf das Chlor-natrium einwirken.

Die Unterschiede der Zusammensetzung der Gase, die durch Einwirkung von Wasser auf farblose und blau gefärbte natürliche Steinsalzkristalle erhalten wurden, sprechen dafür, daß die Blaufärbung höchst wahrscheinlich dem metallischen Natrium zuzuschreiben ist, wie inzwischen auch H. Siedentopf (l. c.) auf Grund der ultramikroskopischen Prüfung angenommen hat. Die Menge des Metalles ist allerdings sehr minimal. Bei Natriumnitrat konnte man eine chemische Umwandlung schon mit vollkommener Sicherheit konstatieren, bevor Nachfarbe und Phosphoreszenz sichtbar wurde, so daß

die zuletzt genannten Erscheinungen nicht immer mit der chemischen Veränderung parallel gehen müssen. Als erste Stufe der Zersetzung erwies sich Nitrit; ob aber auch schon Oxyd gebildet wurde, kann man nicht sagen, dazu fehlen uns chemische Reaktionen. Bei weiterer Behandlung treten Nachfarbe und Phosphoreszenz auf und mit steigender Intensität der Nachfarbe erlangt die Phosphoreszenz ein Maximum, um nachher vollkommen zu verschwinden.

Natriumsulfat: Auch bei dieser Verbindung tritt eine chemische Zersetzung auf, nicht aber derart wie beim Nitrat; hier ließ sich nur eine Reaktion verfolgen, nämlich der direkte Zerfall der Moleküle, ohne daß sich z. B. schwefligsaures Salz als Zwischenstufe gebildet hätte. Dagegen ist die Zersetzung des Kaliumchlorates wieder komplizierter: Es bilden sich zuerst deutliche Mengen von Hypochlorit (?) und gleichzeitig Chlorid; die Strahlen wirken weiter auf das Chlorid, das schließlich ganz in Chlor und Kalium gespalten wird.

Aus diesen Beispielen sieht man deutlich, daß die Kathodenstrahlen chemisch wirken, indem sie die chemischen Verbindungen zersetzen. Diese Zersetzung kann entweder stufenweise geschehen oder die Verbindung zerfällt direkt in ihre Bestandteile. Weitere Experimente über die Wirkungen der Kathodenstrahlen sind bereits im Gange.

Die Arbeit wurde teilweise im Laboratorium des chemisch-physikalischen Institutes Leipzig, teilweise im k. k. chemisch-pharmazeutischen Institute der böhmischen Universität Prag ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, dem Herrn Prof. Luther-Leipzig sowie Herrn Prof. Dr. Ag. Bělohoubek-Prag meinen verbindlichsten Dank aussprechen zu können für das Wohlwollen und die Aufmerksamkeit, die sie meiner Arbeit gewidmet haben.