

stufungen der mit  $\alpha$  antibaten  $V_c$ -Werte erklären. Die  $V_c$ -Kurve von  $\text{CaSO}_4$  scheint in äußerster Verdünnung, der Theorie entsprechend, in den Grenzwert umzubiegen. Die negativen Neigungen mancher beobachteter  $V_c$ -Kurven, vor allem beim  $\text{KNO}_3$ , sind allein nach (3) nicht zu verstehen, vielleicht aber, wenn

$$\frac{dD}{dc} \neq 0, \quad \frac{da}{dT} \neq 0$$

oder Dissoz. Wärmen<sup>1</sup> angenommen werden.

Eine ausführlichere Mitteilung genauerer experimenteller Daten und der theoretischen Berechnungen wird an anderer Stelle erfolgen.

München, den 20. März 1929.

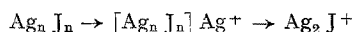
E. LANGE und J. MEIXNER.

### Über die Beeinflussung der Lichtabsorption von Schwermetallhalogeniden durch adsorbierte Ionen<sup>2</sup>.

Vor einiger Zeit sind Extinktionsmessungen beschrieben worden<sup>3</sup>, aus welchen eine Beeinflussung der Lichtabsorption vom kolloidalen  $\text{AgBr}$  durch an seiner Oberfläche adsorbierte Ionen  $\text{Ag}^+$  und  $\text{I}^-$  hervorging. Es wurde allerdings nur ein nach längeren Wellen abfallender Ast der Absorptionskurve untersucht und seine Erhöhung bzw. Verschiebung ins langwelligere Gebiet durch die genannten Ionen festgestellt, ohne daß sich über eine etwaige Beeinflussung des wohl im entfernteren Ultraviolett liegenden Maximums selbst etwas aussagen ließe. Die Messungen wurden ausgeführt teils an gelatinefreien Hydrosolen, teils an einer auf einer Glasplatte gegossenen  $\text{AgBr}$ -Gelatineemulsion. Im letzteren Falle wurden Streifen der Platte zwecks Bedeckung mit adsorbierten Ionen in Lösungen entsprechender, in dem betreffenden Spektralgebiet nicht absorbierender, Salze 1 Minute lang gebadet,  $\frac{1}{2}$  Minute gewaschen und nach dem Trocknen mit unbehandelten Streifen verglichen. Die Übereinstimmung der nach beiden Methoden erhaltenen Resultate zeigte, daß die Gegenwart der Gelatine den Effekt in qualitativer Hinsicht nicht beeinflusst. Deshalb wurden alle weiteren Versuche nur an den ganz wesentlich beständigeren Gelatineemulsionen ausgeführt und es konnte eine ganz analoge Beeinflussung wie beim  $\text{AgBr}$  nachgewiesen werden, beim  $\text{PbJ}_2$  durch  $\text{Pb}^{++}$ . In allen genannten Fällen wird durch die adsorbierten, die Anionen stark deformierenden nichtedelgasähnlichen Kationen eine Erhöhung der Extinktion herbeigeführt.

Im Falle von  $\text{AgJ}$ , das sich in hochdispenser Form erhalten läßt, wodurch die Streustrahlung, die sich über die eigentliche Absorption überlagert, eine relativ geringe Rolle spielt, gelang es nun, Messungen auf beiden Seiten eines bei  $420 \text{ m}\mu$  liegenden Maximums<sup>4</sup> der Absorptionskurve auszuführen. Es zeigte sich, daß durch am  $\text{AgJ}$  adsorbierte  $\text{Ag}^+$  sowohl das Maximum, ohne daß seine spektrale Lage merklich verschoben wird, als auch die auf beiden Seiten des Maximums liegenden Äste der Absorptionsbande eine Erhöhung (bis um etwa 40% nach Behandeln mit  $n/20 \text{ AgClO}_4$ ) erfahren. Durch Adsorption von  $\text{Ag}^+$

am  $\text{AgJ}$ -Gitter läßt sich somit die Zahl der in demjenigen Zustand befindlichen Atome bzw. die Zahl derjenigen Quantenübergänge vergrößern, die für die betreffende Bande verantwortlich sind. Es ist mit großer Wahrscheinlichkeit anzunehmen, daß diese Quantenübergänge die lichtelektrische Leitfähigkeit<sup>1</sup> und die photochemische Zersetzung<sup>2</sup> von  $\text{AgJ}$  bedingen. Dabei ist folgendes bemerkenswert. Die Adsorption von  $\text{Ag}^+$  am  $\text{AgJ}$  kann als die Bildung von  $[\text{Ag}_n \text{J}_n] \text{Ag}^+$  formuliert und als ein Zwischenstadium bei der Auflösung von  $\text{AgJ}$  in Silbersalzlösungen unter Bildung der komplexen Ionen  $\text{Ag}_2\text{J}^+$  aufgefaßt werden. Während aber in jenem Zwischenstadium die Absorption im Sichtbaren stärker ist als in reinem  $\text{AgJ}$ , absorbiert nach H. FROMHERZ und W. MENSCHICK<sup>3</sup>  $\text{Ag}_2\text{J}^+$  im Sichtbaren praktisch gar nicht und das erste ultraviolette Maximum seiner Absorptionskurve liegt erst bei  $245,5 \text{ m}\mu$ . Geht man nun von freien Ionen  $\text{Ag}^+$  und  $\text{J}^-$  aus, betrachtet alle ihre Bindungszustände vom Standpunkte der Veränderung (Deformation) der Elektronensysteme der Ionen und berücksichtigt, daß in Schwermetallhalogeniden die Lichtwirkung an den Elektronen der durch die edelgasähnlichen Kationen mehr oder weniger stark deformierten Anionen angreift<sup>4</sup>, so kann man die erwähnten Befunde auch folgendermaßen formulieren: bei dem Übergang



findet in der ersten Phase eine Lockerung (im Sinne der Absorption), in der zweiten eine Verfestigung der Elektronenhülle zumindest eines Teiles der Jodionen statt.

München, Chemisches Laboratorium der Bayerischen Akademie der Wissenschaften, Physik.-chem. Abteilung, den 25. März 1929. K. FAJANS und G. KARAGUNIS.

### Optische Beziehungen zwischen Alkalihalogenid-Phosphoren und Komplexsalzlösungen.

Alkalihalogenidphosphore entstehen durch Einbau von Spuren von Schwermetallionen (z. B.  $\text{Ag}^-$ ,  $\text{Cu}^-$ ,  $\text{Pb}^-$ ,  $\text{I}^-$ -Ionen) in das Gitter von Alkalihalogenidkristallen. POHL und seine Mitarbeiter<sup>5</sup> konnten zeigen, daß für die optische Erregbarkeit der Phosphore charakteristische Absorptionsbanden im entfernteren Ultraviolett verantwortlich sind, die zwar in erster Näherung denen von reinen Kristallen der beigemengten Salze entsprechen, aber sich von ihnen in charakteristischer Weise, insbesondere durch eine wesentlich größere, bei festen Salzen ganz ungewöhnliche Schärfe unterscheiden.

Letzterer Umstand sprach dafür, daß diesen Absorptionsbanden und somit auch der optischen Erregbarkeit der Phosphore ein ganz definierter chemischer Zustand entspricht. Nun ist nach GUDDEN und POHL<sup>6</sup>

<sup>1</sup> H. SCHOLL, Ann. Phys. 16, 207, 421 (1904).

<sup>2</sup> Vgl. z. B. J. M. EDER, Photochemie, S. 248 (1906).

<sup>3</sup> Vgl. die folgende Mitteilung und Z. physik. Chem. B 2 (im Druck befindlich).

<sup>4</sup> Vgl. z. B. K. FAJANS und W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. 28, 499 (1922). — K. FAJANS und W. STEINER, Z. physik. Chem. 125, 307 (1927). — K. FAJANS, in Eders Handb. d. Photogr. 2, 633 (1926).

<sup>5</sup> R. HILSCH, Z. Physik 44, 421, 860 (1927). — A. SMAKULA, Z. Physik 45, 1 (1927). — R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik 48, 384 (1928). — A. M. MAC MAHON, Z. Physik 52, 336 (1928). — R. W. POHL, Naturwiss. 16, 477 (1928).

<sup>6</sup> B. GUDDEN und R. W. POHL, Z. Physik 16, 42 (1923).

<sup>1</sup> S. hierzu W. NERNST, Z. Elektrochem. 33, 428 (1927).

<sup>2</sup> Die ausführliche Arbeit wird in der Z. physik. Chem. B erscheinen.

<sup>3</sup> K. FAJANS, H. FROMHERZ und G. KARAGUNIS, Z. Elektrochem. 33, 548 (1927). — H. FROMHERZ, Z. physik. Chem. B 1, 324 (1928). — H. FROMHERZ und G. KARAGUNIS, Z. physik. Chem. B 1, 346 (1928).

<sup>4</sup> Vgl. C. SCHELL, Ann. Phys. 35, 695 (1911). — R. HILSCH und R. W. POHL, Z. Physik 48, 391 (1928).