

demselben Gesetze von statten wie die Nassreaktion. Es hat sich keine wesentliche Verlangsamung der Reaktionsgeschwindigkeit auffinden lassen.

3. Es wird erneut festgestellt, dass die gebrochene Potenz der Chlorkonzentration darin ihre Deutung findet, dass die Konstante  $k_p$  eine Funktion der Quadratwurzel der Intensität des eingestrahlten Lichtes ist.

4. Der Temperaturkoeffizient für  $10^\circ$  hat in dem gemessenen Intervalle von  $15$  bis  $50^\circ$  den Wert  $0.9$ .

5. Sauerstoff hemmt auch hier die photochemische Phosgenbildung durch chlorsensibilisierte Kohlensäurebildung.

Diese Arbeit ist im Physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin in den Jahren 1926 bis 1927 ausgeführt worden. Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. M. BODENSTEIN, für die Anregung zu dieser Arbeit sowie für seine stete, tätige Anteilnahme an ihrer Durchführung meinen wärmsten Dank auszusprechen.

## Beeinflussung der Lichtabsorption von Schwermetallhalogeniden durch adsorbierte Ionen<sup>1)</sup>.

Von

K. Fajans und G. Karagunis.

(Mit 6 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 27. 8. 29.)

In Fortsetzung früherer Untersuchungen an  $AgBr$  wird gezeigt, dass die Stärke der Lichtabsorption von  $AgJ$  (angewandt in Form einer Gelatineemulsion) für die um  $420 m\mu$  als Maximum liegende Bande durch Adsorption von überschüssigen  $Ag$ -Ionen erheblich (bis um 40%) erhöht wird, ohne eine merkliche Veränderung der Lage des Maximums. Die Beeinflussung des Primärprozesses bei der photochemischen Zersetzung von  $AgJ$  durch adsorbierte  $Ag$ -Ionen beruht danach nicht in der Veränderung des wirksamen Energiequantums, sondern in der Erhöhung der Zahl der Elementarprozesse.

### I. Einleitung.

Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde<sup>2)</sup>, wird die Lichtabsorption von kolloidalem Bromsilber merklich beeinflusst, wenn an seine Oberfläche Ionen angelagert werden. Und zwar führen adsorbierte Silber- bzw. Thalloionen eine deutliche Erhöhung der Extinktion herbei, während durch Anlagerung von Bromionen nur eine schwache, dicht an der Fehlergrenze liegende Erniedrigung der Absorption gefunden werden konnte.

Da diese Beobachtungen ausser mit der Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit des Bromsilbers durch adsorbierte Ionen<sup>3)</sup> auch mit allgemeinen Fragen zusammenhängen, die einerseits das optische Verhalten salzartiger Verbindungen, andererseits die an deren Oberfläche herrschenden Kräfte betreffen, so erschien es wünschenswert, die Untersuchung auf ein grösseres Material auszudehnen. Im folgenden sei über einige diesbezügliche Versuche berichtet.

Bei der Wahl des zu untersuchenden Systems waren folgende Gesichtspunkte massgebend: Um eine nachweisbare Beeinflussung der Lichtabsorption durch adsorbierte Ionen hervorzurufen, muss die

<sup>1)</sup> Vgl. die vorläufige Mitteilung in den Naturwiss. 17, 274. 1929. <sup>2)</sup> Die früheren diesbezüglichen Mitteilungen aus dem hiesigen Laboratorium werden zitiert als: I: K. FAJANS, H. FROMMERZ und G. KARAGUNIS, Z. Elektrochem. 33, 548. 1927. II: H. FROMMERZ, Z. physikal. Chem. (B) 1, 324. 1928. III: H. FROMMERZ und G. KARAGUNIS, Z. physikal. Chem. (B) 1, 346. 1928. <sup>3)</sup> K. FAJANS, W. FRANKENBURGER und W. STEINER, wegen Literatur vgl. I.

Anzahl der durch solche Ionen beeinflussbaren, d. h. an der Oberfläche liegenden Teilchen, einen beträchtlichen Anteil der gesamten Anzahl der das Licht absorbierenden Teilchen des Gitters darstellen. Wir mussten demnach die Untersuchung an hochdispersen Systemen ausführen. In solchen Systemen tritt jedoch eine scheinbare Extinktion durch Streuung auf (RAYLEIGH-Strahlung), deren Intensität  $E$ , bezogen auf die des auffallenden Lichtes  $J$ , von der Wellenlänge  $\lambda$  und, bei gegebener Gesamtmasse und Schichtdicke, vom mittleren Volumen  $v$  eines Teilchens durch die Formel<sup>1)</sup>

$$\frac{E}{J} = k_{\text{sch}} \frac{v}{\lambda^4} \quad (1)$$

gegeben wird, in der  $k_{\text{sch}}$  eine von dem Brechungsindex der dispersen Phase und des Dispersionsmittels abhängige Konstante darstellt. Um diese scheinbare Absorption durch Lichtstreuung gegenüber der wahren Absorption der Substanz möglichst klein zu machen, war es auf Grund obiger Gleichung geboten, solche salzartige Verbindungen zu wählen, die genügend schwer löslich sind, um in der erforderlichen feinen Verteilung erhalten werden zu können, und deren Absorption bei grösseren Wellenlängen, also nach Möglichkeit im Sichtbaren gemessen werden kann. Es lag nahe, im Anschluss an  $AgBr$  zunächst das diesen Bedingungen entsprechende Silberjodid zu wählen, und seine Untersuchung bot auch aus folgenden Gründen ein besonderes Interesse.

Im Falle des  $AgBr$  war es bisher nur möglich, einen zu längeren Wellen abfallenden Ast der Absorptionskurve und seine Beeinflussbarkeit durch adsorbierte Ionen zu prüfen, ohne dass es gelungen war, das Maximum einer Absorptionsbande zu erreichen. Das lag wohl daran, dass dasselbe sich zu weit im Ultraviolett befindet, um an unseren auf Spiegelglasplatten gegossenen Emulsionen messbar zu sein. Übrigens dürfte ein im Ultraviolett liegendes Maximum im Falle der Emulsionen durch die überlagerte Streustrahlung [nach Formel (1)] weitgehend verflacht werden<sup>2)</sup>.

Nun weist aber das  $AgJ$  nach Messungen von C. SCHELL<sup>3)</sup>, sowie R. HILSCH und R. POHL<sup>4)</sup> ein Maximum bereits bei  $420\text{-m}\mu$  auf. Auch

lässt es sich infolge seiner extremen Schwerlöslichkeit ( $1 \cdot 10^{-8}$  Mol/Liter) leicht in hochdisperser Form erhalten. Durch beide Umstände, grosses  $\lambda$ , kleines  $v$ , wird nach Formel (1) die Intensität der Streustrahlung geschwächt, so dass man hoffen konnte, im Falle des  $AgJ$  das Maximum selbst zu fassen und seine Beeinflussbarkeit durch adsorbierte Ionen zu prüfen. Dazu kommt noch folgendes:

Aus der tetraedrischen Anordnung der Atome im kristallisierten  $AgJ$  wurde geschlossen<sup>1)</sup>, dass es in bezug auf die Bindungsart näher dem unpolaren Diamanten steht, als den die Kochsalzstruktur aufweisenden Ionengittern, zu welchen auch  $AgBr$  gerechnet wird. Da die Kristallstruktur und der Gitterabstand des  $AgJ$  für diese Auffassung, sein gesamtes übriges Verhalten jedoch gegen sie spricht<sup>2)</sup>, könnte die Untersuchung einer optischen Eigenschaft in diesem Zusammenhang einen neuen Anhaltspunkt liefern. Wie gleich vorweggenommen sei, wird die Extinktion des  $AgJ$  durch adsorbierte Ionen in ganz analoger Weise beeinflusst wie die vom  $AgBr$ , so dass auch in bezug auf die Oberflächenkräfte irgendein charakteristischer Unterschied zwischen den beiden Halogeniden nicht gefunden werden konnte.

Ausser dem  $AgBr$  wurden noch einige andere Schwermetallhalogenide untersucht, sie erwiesen sich aber aus Gründen, die im Abschn. V erwähnt werden, als wenig geeignet, so dass die in den Abschn. II und III beschriebenen Hauptversuche das  $AgJ$  betreffen.

## II. Methodisches.

1. Allgemeines. Bei den früheren Versuchen sind zwei Verfahren angewandt worden, um an das  $AgBr$  Ionen anzulagern. Einerseits wurde der Silber- bzw. Bromkörper getrennt in Gegenwart eines Überschusses von Silber- bzw. Bromionen gefällt. Da die Extinktion solcher Sole, wie bereits erwähnt, von der Teilchengrösse abhängt, erforderte dieses Verfahren eine langwierige Voruntersuchung über die Stabilität der benutzten Sole (II, S. 329), und es ist deshalb zur Anwendung auf eine grössere Zahl von Salzen und besonders auf gitterfremde anzulagernde Ionenarten nicht geeignet. Das zweite Verfahren bestand darin, dass Teile einer und derselben Bromsilbergelatineemulsion, die unvergleichlich beständiger als ein Hydrosol ist, in Lösungen der gewünschten Ionen kurze Zeit gebadet wurden. Daraus,

<sup>1)</sup> Näheres vgl. z. B. II, S. 334. <sup>2)</sup> Vgl. die Beobachtung von H. FROMHERZ (II, S. 341, Fussnote) über die nivellierende Wirkung der Streustrahlung im Falle der Absorptionskurve von an kolloidalem  $AgBr$  adsorbiertem Eosin. <sup>3)</sup> C. SCHELL, Ann. Physik 35, 711. 1911. <sup>4)</sup> R. HILSCH und R. POHL, Z. Physik 48, 384. 1928.

<sup>1)</sup> H. GRIMM und H. SOMMERFELD, Z. Physik 36, 36. 1926. <sup>2)</sup> Vgl. Z. Kristallogr. 66, 332. 1928 und die zahlreichen Diskussionsbemerkungen gelegentlich der Bunsentagung, Z. Elektrochem. 34, 468, 480, 518. 1928.

dass in den früheren Versuchen beim Vergleich der Extinktion des Silber- und Bromkörpers beide Methoden zu dem gleichen Ergebnis geführt haben, folgt, dass die Gegenwart der Gelatine die spezifischen optischen Wirkungen der Ionen nicht merklich beeinflusst. Wir haben deshalb in den hier zu beschreibenden Versuchen einstweilen nur das zweite Verfahren angewandt.

2. Herstellung der Emulsionsplatten. Die Arbeitsweise bei der Herstellung der Emulsion war im allgemeinen folgende: Um Emulsionen mit möglichst geringem Trübungsgrad und demnach mit einem möglichst kleinen Teilchenvolumen zu erhalten, wurde nach der bei 30° C in einer 10%igen Gelatinelösung vorgenommenen Fällung die Emulsion zwecks Erstarren rasch auf eine eisgekühlte Schale ausgegossen. Bei der Fällung wurden das Silber und die anderen Schwermetalle in Form ihres Nitrats angewandt. Die zu einer Gallerte erstarrte Emulsion wurde in kleine Stücke geteilt, und um das gebildete Alkalinitrat zu entfernen, mit öfters gewechseltem destilliertem Wasser etwa 24 Stunden ausgewaschen, bis das Waschwasser und die Emulsion mit Diphenylamin + Schwefelsäure keine Nitratreaktion mehr gab. Die Gallerte wurde dann wieder geschmolzen und auf eine peinlichst gesäuberte horizontal gestellte Spiegelglasplatte gegossen. Die Spiegelglasplatte (15 × 35 cm) ruhte wie bei den früheren Versuchen (III, S. 348) auf einem Nivelliergestell, welches mit Hilfe einer empfindlichen Wasserwaage genau horizontal gestellt war. Die Platte war vorher schwach erwärmt, damit die Emulsion sich gleichmässig auf ihr ausbreitet, bevor ihre Viscosität gross geworden ist. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht betrug ungefähr 2 mm. Die Ränder der Platte waren rauh abgeschliffen, so dass ein Abfließen der Flüssigkeit verhindert wurde. Die Platte wurde durch einen staubfreien Luftstrom getrocknet (III, S. 349). Alle Operationen wurden bei Dunkelkammerlicht ausgeführt. Nach dem Trocknen wurde die Platte in einzelne Streifen (2 × 15 cm) geschnitten und die Gleichheit der Schichtdicke bei den einzelnen Streifen durch Bestimmung ihrer Extinktion kontrolliert. Die *AgJ*-Menge der wie oben geschildert hergestellten Platten berechnet sich aus der Konzentration der zur Fällung benutzten Lösungen und der Menge der Emulsion, die nach dem Waschen auf die Glasplatte gebracht wurde, zu  $0.5 \cdot 10^{-3}$  Millimol/cm<sup>2</sup> der Platte. Die wirkliche Menge ist etwas kleiner, da beim Waschen eine Wasseraufnahme durch Quellung und dadurch eine Konzentrationsverminderung stattfindet. Die hergestellten Platten zeigten in der Durchsicht

nur eine eben noch erkennbare Trübung. Die Korngrösse derselben lag unterhalb der Grenze mikroskopischer Sichtbarkeit<sup>1)</sup>.

3. Prüfung der Plattenstreifen auf Gleichmässigkeit der Schichtdicke. Die Prüfung wurde okular vorgenommen mit Hilfe des König-Martens'schen Spektralphotometers, da das Auge bekanntlich für Helligkeitsunterschiede viel empfindlicher ist als irgendeine photographische Methode. Als Lichtquelle verwendeten wir eine starke Nitalampe, nachdem die Trommel des Instruments mit Hilfe der bekannten Linien von *H*, *He*, *Na*, *Li* und *Tl* geeicht wurde. Bei der Prüfung der Schichtdicke wurde bei engstem Okularspalt (0.3 mm) gearbeitet. Der sonst durch die Anwendung von weissem Licht bedingte Fehler<sup>2)</sup> (infolge der nicht vollkommenen Monochromasie des Strahlenbündels) fällt, wegen des vergleichenden Charakters dieser Kontrollbestimmung, fort. Die Extinktion der einzelnen Streifen stimmte in den meisten Fällen bis auf 1 bis 2% untereinander überein, was innerhalb der Messgenauigkeit des benutzten Spektralphotometers liegt. Dies sei an einigen *AgJ*-Plattenstreifen illustriert.

| Streifen-Nr. | Extinktion für $\lambda = 4350 \text{ \AA}$ |
|--------------|---|
| 1            | — 0.218                                     |
| 3            | — 0.219                                     |
| 6            | — 0.216                                     |

Eine andere Prüfungsmöglichkeit der Gleichheit der Schichtdicke, die stets parallel mit der oben genannten angewandt wurde, besteht darin, dass der Analysator des König-Martens'schen Apparates auf gleiche Helligkeit der beiden Gesichtsfelder eingestellt wurde und dann zwei zu vergleichende Streifen in den Gang der beiden Vergleichsstrahlen gestellt wurden. Bei gleicher Schichtdicke und demnach auch bei gleicher Extinktion bleibt die Gleichheit der Helligkeit der beiden Felder erhalten. Plattenstreifen, die eine Verschiebung der Helligkeit der genannten Felder verursachten, oder sich um mehr als 2% in der Extinktion unterschieden, wurden fortgelassen.

4. Herstellung der Adsorptionsschichten. Ein Teil der Plattenstreifen wurde in Lösungen verschiedener Salze, sei es, um deren Ionen adsorbieren zu lassen oder zu Kontrollzwecken, 1 Minute

<sup>1)</sup> Vgl. auch LÜPPO-CRAMER, Kolloidchemie und Photographie, 2. Aufl., S. 82. EDERS Handbuch für wissenschaftliche Photographie, 3. Aufl., Bd. 2, Teil 1, Fussnote auf S. 713. Er bezeichnet dort Jodsilberplatten, die er unter ähnlichen Bedingungen herstellte, als fast kornlos. <sup>2)</sup> Vgl. F. MARTENS und F. GRÜNBAUM, Ann. Physik 12, 993. 1903.

lang gebadet, 1/2 Minute lang mit destilliertem Wasser ausgewaschen, getrocknet und dann ihr Extinktionsspektrum mit dem des unbehandelten Grundkörpers verglichen. Die in den Versuchen am *AgJ* verwendeten Lösungen waren folgende:

- AgClO<sub>4</sub>*: 1/20 norm., 1/200 norm., 1/1000 norm.
- TlClO<sub>4</sub>*: 1/20 norm.
- KJ*: 1/20 norm.
- NaClO<sub>4</sub>*: 1/20 norm.

Selbst wenn bei diesem Baden etwas von dem nicht adsorbierten Salz in der Gelatineschicht unausgewaschen bleiben sollte, könnte dadurch allein die Extinktion nicht beeinflusst werden, weil Lösungen nur solcher Salze angewandt wurden, welche im gelösten oder im reinen festen Zustand in dem fraglichen Gebiet praktisch überhaupt nicht absorbieren. In einem Parallelversuch wurde ein Glasplättchen, das mit der zur Darstellung benutzten Gelatine belegt war, in derselben Lösung gebadet. Wir überzeugten uns, dass bei den Versuchen am *AgJ* durch diese Behandlung die optische Reinheit der Gelatine nicht beeinträchtigt wurde. Auch ein längeres Verweilen von Gelatineblättchen in den oben aufgezählten Salzlösungen, die zum Baden der Salzemulsion benutzt wurden, liess keine Änderung der Durchlässigkeit der Gelatineschicht erkennen.

Die Korngrösse des emulgierten Salzes war vor dem Baden bei allen Streifen die gleiche, da diese ein und derselben Emulsion entstammen, so dass der dem Teilchenvolumen proportionale scheinbare Absorptionskoeffizient durch Streuung für den Vergleich eliminiert wird. Durch das Baden könnte aber die Extinktion der Streifen aus zwei Gründen geändert werden.

Erstens könnte etwas von dem emulgiertem Salz, sei es in der Ionenlösung oder in dem Waschwasser gelöst werden, wodurch allein die Extinktion vermindert werden würde. Das gilt sowohl für die wahre Absorption, da die Menge der Substanz abnimmt, als auch für den gestreuten Anteil, da das Volumen der Teilchen<sup>1)</sup> kleiner wird. Wie Kontrollversuche zeigten, wird durch Baden im destillierten Wasser die Extinktion der Emulsionsplatten nicht geändert. In Ionenlösungen kann aber die Löslichkeit der Salze, sei es durch einen elektrostatischen Ioneneffekt oder durch Komplexsalzbildung erhöht werden. Doch kann aus der bekannten Löslichkeit des *AgJ* in den

<sup>1)</sup> Bei konstant bleibender Zahl der Teilchen ist nach RAYLEIGH die Streuung proportional  $v^2$  (vgl. II, S. 334).

zum Baden benutzten Flüssigkeiten und der angewandten Flüssigkeitsmenge die Maximalmenge des herausgelösten *AgJ* berechnet werden und sie erweist sich, wie im Falle des Badens in *KJ*-Lösung weiter unten angegeben wird, als so gering, dass die durch ihre Entfernung verursachte Extinktionsabnahme innerhalb der Messfehler der Methode liegt.

Zweitens war an die Möglichkeit zu denken, dass infolge des Badens und Waschens eine Koagulation des emulgierten Salzes und dadurch eine Erhöhung der Lichtstreuung im ganzen untersuchten Spektralgebiet stattfindet. Eine merkliche Koagulation der von der Gelatine umgebenen Salzteilchen in der relativ kurzen Zeit des Badens und Waschens (1 1/2 Minuten) ist aber von vornherein sehr

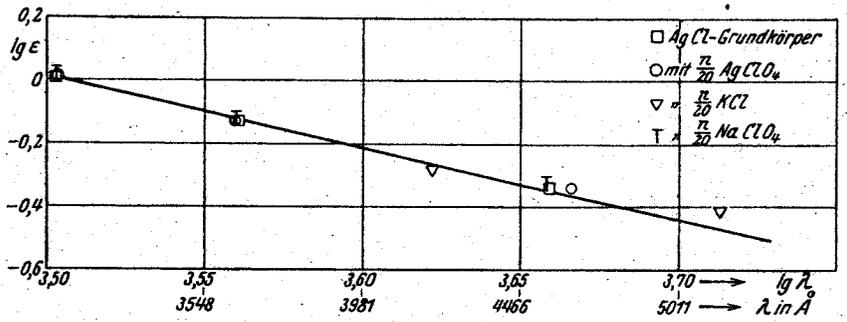


Fig. 1. Extinktion von Silberchloridgelatineemulsion.

unwahrscheinlich. Dazu kommt noch, dass eine Erhöhung der Extinktion des *AgJ* nur unter dem Einfluss von an ihm adsorbierbaren und es deshalb elektrisch aufladenden Silberionen<sup>1)</sup> beobachtet wurde und unter diesen Bedingungen eine Koagulation erst recht nicht angenommen werden kann. Um aber diesen Einwand, die beobachtete Erhöhung der Absorptionskurve durch Adsorption von Silberionen könnte durch eine Verstärkung der Streustrahlung infolge einer Koagulation vorgetäuscht sein, auf seine Stichhaltigkeit zu prüfen, wurde ein Versuch mit Chlorsilbergelatineemulsion ausgeführt. Fig. 1 stellt die Extinktion der Emulsionsplatten dar. Da die logarithmisch aufgetragene Extinktionskurve ( $\log \epsilon$  gegen  $\log \lambda$ ) eine Gerade mit der Neigung  $-4$  ist, wie es auf Grund der Gleichung (1)

<sup>1)</sup> Es handelt sich um die Wirkung des Badens in 1/20 norm. und 1/200 norm. Silberperchloratlösungen. Bei Konzentrationen an Silberionen, die  $4 \cdot 10^{-6}$  Mol/Liter übersteigen, ist aber ein damit im Gleichgewicht stehendes Jodsilbersol positiv aufgeladen. E. LANGE und P. W. CRANE, Z. physikal. Chem. (A) 141, 225. 1929.

für die Streustrahlung zu erwarten ist<sup>1)</sup>, kann man mit grosser Wahrscheinlichkeit annehmen, dass die gemessene Lichtschwächung fast ausschliesslich durch Streuung bedingt wird. Für das sichtbare Gebiet ergibt sich dies auch daraus, dass das feste  $AgCl$  erst bei  $3900 \text{ \AA}$  merklich zu absorbieren beginnt<sup>2)</sup>. Aus Fig. 1 ist nun ohne weiteres ersichtlich, dass durch Baden in Lösungen von  $Ag^+$ ,  $Cl^-$ ,  $Na^+$ , von welchen die ersten zwei an  $AgCl$  adsorbiert werden, keine merkliche Änderung dieser Streuabsorption verursacht wird.

5. Die Messung der Absorptionsspektren erfolgte mit Hilfe der von G. SCHEIBE<sup>3)</sup> angegebenen spektrographischen Messanordnung, die im hiesigen Institut von H. FROMHERZ<sup>4)</sup> zusammengestellt wurde, und an deren Prinzip hier im Hinblick auf die spätere Diskussion der Resultate ganz kurz erinnert sei. Als Lichtquelle diente Eisenbogen bzw. Eisenfunken. Zwei Lichtstrahlen gleicher Intensität werden einander nahe gebracht, spektral zerlegt und photographiert. Der eine Strahl passiert die Jodsilberemulsionsplatte, während die Intensität des zweiten durch einen rotierenden Sektor messbar geschwächt wird. Auf der photographischen Platte werden dann mit Hilfe einer Binokularlupe an beiden Eisenspektren die Linien gleicher Helligkeit (sogenannte Überkreuzungsstellen der Lichtintensität, vgl. Photographie, Fig. 2) aufgesucht, die bei verschiedenen Sektoröffnungen natürlich an verschiedenen Stellen des Spektrums auftreten.

Vor der eigentlichen Absorptionsmessung prüften wir die Lichtempfindlichkeit unserer  $AgJ$ -Platten. Es ist bekannt, dass  $AgJ$  ausserordentlich viel unempfindlicher<sup>5)</sup> ist als  $AgCl$  und  $AgBr$ . Wir belichteten die hergestellten  $AgJ$ -Platten 30 Minuten mit dem zur Absorptionsmessung dienenden Eisenbogen (Abstand 30 cm) ohne eine sichtbare Veränderung, sei es in der Durchsicht oder in der Aufsicht, zu konstatieren, so dass wir sicher sein konnten, dass während der Absorptionsmessung, bei der viel geringere Lichtmengen zur Anwendung kamen als beim genannten Kontrollversuch, das Absorptionsspektrum nicht etwa durch die Zersetzungsprodukte gefälscht wird. Das  $Ag$ -Ionen adsorbiert enthaltende  $AgJ$  ist jedoch wesentlich lichtempfindlicher als reines  $AgJ$ , eine Beobachtung, die bereits auf

1) Vgl. II, S. 334. 2) J. EGGERT und R. SCHMIDT, Z. Physik 48, 541. 1928.

3) G. SCHEIBE, Berl. Ber. 57, 1330. 1924. 4) H. FROMHERZ, Z. physikal. Chem. (B) 1, 301. 1928. 5) EDERS Handbuch für wissenschaftliche Photographie, 3. Aufl., Bd. 2, Teil 1, S. 567.

STAS<sup>1)</sup> zurückgeht. In einem dem oben geschilderten analogen Belichtungsversuch war bereits nach 10 Minuten eine deutliche Verfärbung der in  $1/20$  norm. Silberperchlorat gebadeten und getrockneten Jodsilberemulsionsplatte erkennbar. Bei der Absorptionsmessung dieser Plattenstreifen verwendeten wir daher eine bereits früher beschriebene einfache Anordnung (III, S. 350), mit deren Hilfe die Jodsilberstreifen während der Belichtung an dem Strahl vorbeigezogen wurden, so dass immer neue, unbelichtete Stellen zur Absorptionsmessung gelangten. Solche Streifen zeigten nach der Belichtung wegen der kurzen Belichtungsdauer an einer bestimmten Stelle überhaupt keine Verfärbung. Das gleiche gilt für die in  $KJ$ - bzw.  $TlClO_4$ -Lösungen gebadeten Streifen.

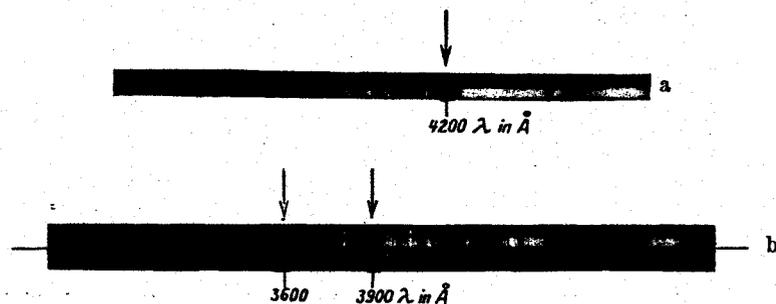


Fig. 2.

### III. Messergebnisse.

In Fig. 3 und 4 sind die Extinktionskurven<sup>2)</sup> des unbehandelten  $AgJ$ -Grundkörpers (0), sowie die der vergleichbaren in Lösungen von  $AgClO_4$  (1),  $KJ$  (2) und  $NaClO_4$  bzw.  $TlClO_4$  (3) gebadeten Streifen abgebildet. Die eingezeichneten Punkte sind im allgemeinen in der oben geschilderten Weise gewonnen worden und stellen somit Überkreuzungspunkte für Intensitäten der beiden Vergleichsspektren dar. Die durch Pfeile bezeichneten Stellen der Kurven sind hingegen keine direkten Beobachtungspunkte im eben genannten Sinne, ihre Lage ist aber aus der Abstufung der Intensität der Eisenlinien im fraglichen Gebiet (in Fig. 2a ist die Stelle des Maximums durch einen Pfeil gekennzeichnet) mit genügender Sicherheit geschätzt worden (etwa 10%). Der im nahen Ultraviolett liegende horizontale Teil der Kurven ergibt

1) STAS, Oeuvres complètes, Bd. I, S. 561. 2) Die Extinktion ist in Fig. 1 und im folgenden definiert durch die Gleichung  $\epsilon = \lg \frac{J_0}{J}$ .

sich daraus, dass innerhalb des ganzen von der Linie eingenommenen Spektralbereichs Gleichheit der Intensität des durch die  $AgJ$ -Platte hindurchgegangenen Strahles mit der des Vergleichsstrahles herrscht [vgl. den in der oberen Hälfte der Photographie Fig. 2b<sup>1</sup>) durch die

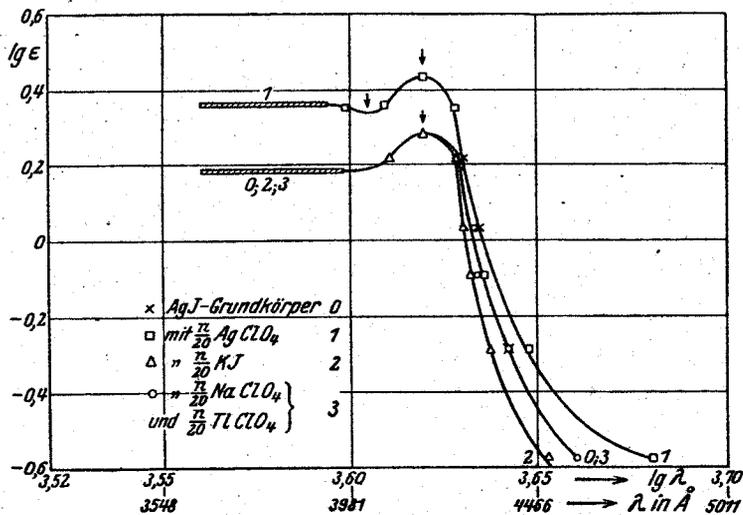


Fig. 3.

Beeinflussung der Extinktion von  $AgJ$ -Gelatineemulsion durch adsorbierte Ionen.

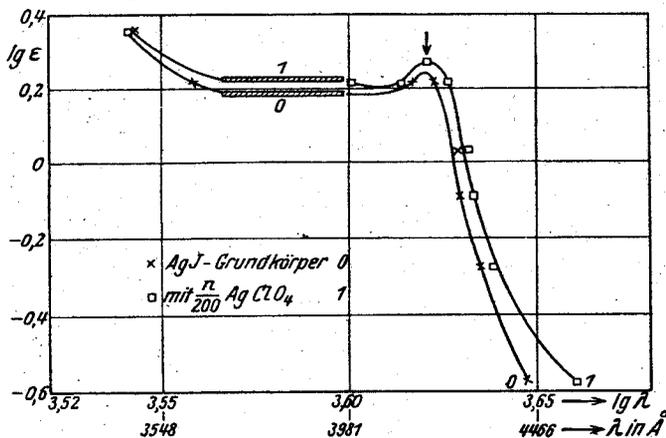


Fig. 4.

Beeinflussung der Extinktion von  $AgJ$ -Gelatineemulsion durch adsorbierte  $Ag$ -Ionen.

<sup>1</sup>) Sie bezieht sich auf Kurve 0 der Fig. 4.

beiden angebrachten Pfeile begrenzten Spektralbereich]. Die durch die Messfehler in diesem Gebiet bedingte Schwankungsbreite von 5% ist durch den schraffierten Bereich angedeutet. Die Lage des Maximums finden wir bei 418  $m\mu$  in naher Übereinstimmung mit den Angaben von C. SCHELL, sowie von R. HILSCH und R. POHL<sup>1</sup>) (420  $m\mu$ ).

In Fig. 5 ist unsere dem Grundkörper der Fig. 3 (Kurve 0) zukommende Extinktionskurve mit der von HILSCH und POHL für erstarrte Schmelze von  $AgJ$  unter Ausschluss der Reflexion erhaltene Absorptionskurve in der Weise verglichen, dass die der Wellenlänge

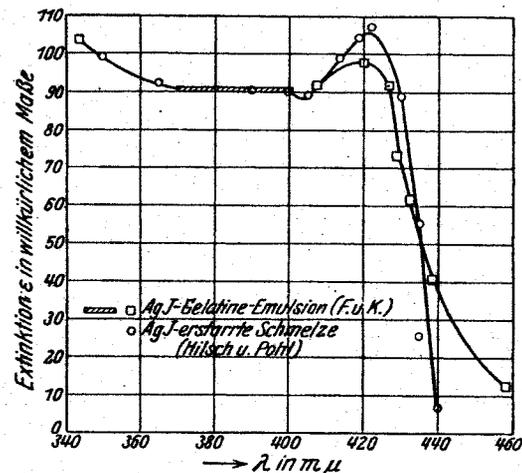


Fig. 5.

400  $m\mu$  entsprechenden Werte gleich gesetzt wurden. Wie ersichtlich, fallen die Kurven im Gebiet 340 bis 400  $m\mu$  ganz zusammen, während bei uns das Maximum erniedrigt und der zu langen Wellen abfallende Ast verflacht erscheint. Die Änderung der Gestalt der Kurve dürfte zum Teil durch eine Überlagerung von Streustrahlung (Intensität einige Prozente), zum Teil aber durch die mit dem hohen Dispersitätsgrad zusammenhängenden „Störungen“ des Gitters bedingt sein. Eine ganz analoge Änderung der Absorptionskurve wird durch Gitterfehler oder Erhöhung der Temperatur bewirkt<sup>2</sup>).

Aus der Fig. 3 und 4 ist ohne weiteres zu erkennen, dass die Behandlung des  $AgJ$ -Grundkörpers mit  $1/20$  norm.  $NaClO_4$  und  $TiClO_4$  keine wesentliche Wirkung auf das Absorptionsspektrum des  $AgJ$ -

<sup>1</sup>) R. HILSCH und R. POHL, loc. cit.

<sup>2</sup>) W. FLRCHSIG, Z. Physik 36, 605.

1926. B. GUDDEN und R. POHL, Z. Physik 37, 881. 1926.

Grundkörpers hat. Dagegen kommt der Einfluss sowohl der  $AgClO_4$ - als auch der  $KJ$ -Lösung, deren  $Ag^+$ - bzw.  $J^-$ -Ionen nach der bekannten Untersuchung von A. LOTTERMOSER u. A. an  $AgJ$  adsorbiert werden, deutlich zum Vorschein. Obwohl das  $AgJ$  in Silbersalzlösungen unter Bildung von komplexen  $Ag_2J^+$ -Ionen löslich ist, wird die Extinktion der  $AgJ$ -Platten durch Baden in  $AgClO_4$  nicht etwa erniedrigt, sondern im ganzen beobachteten Spektralbereich erhöht, und zwar bei der grösseren ( $1/20$  norm.) Konzentration stärker als bei der kleineren ( $1/200$  norm.). Die Erhöhung des Maximums beträgt 40% ( $1/20$  norm.  $AgClO_4$ ) bzw. 10% ( $1/200$  norm.  $AgClO_4$ ). Eine spektrale Verschiebung des Maximums ist nicht zu konstatieren. Der mit  $1/1000$  norm.  $AgClO_4$  behandelte Streifen zeigte ein Absorptionsspektrum, welches innerhalb der Messgenauigkeit mit dem des Grundkörpers identisch ist. Die Menge der innerhalb der kurzen Einwirkungszeit von 1 Minute aus dieser verdünnten Lösung adsorbierten Ionen ist offenbar zu gering, um einen merklichen Effekt hervorzurufen. Von einer längeren Einwirkung der Lösung auf die  $AgJ$ -Platten wurde Abstand genommen, weil dann erfahrungsgemäss eine Ablösung der  $AgJ$ -Gelatineschicht von der Glasplatte stattfindet. Auf eine etwaige oberflächliche Bedeckung des  $AgJ$  mit nicht ausgewaschenen  $Ag_2J^+$ -Ionen lässt sich der beobachtete optische Effekt nicht zurückführen, denn dieses komplexe Ion hat nach Messungen von H. FROMHERZ und W. MENSCHICK<sup>1)</sup> ein Absorptionsmaximum bei  $245.5 m\mu$  und adsorbiert in der Gegend von  $420 m\mu$  kaum noch feststellbar. Man muss deshalb die Verstärkung der Absorption der Wirkung der am  $AgJ$  adsorbierten Silberionen zuschreiben. Durch Adsorption von  $J^-$ -Ionen findet dagegen eine Erniedrigung des vom Maximum nach längeren Wellen abfallenden Astes der Extinktionskurve statt. Eine etwaige Beeinflussung der Höhe des Maximums und des kurzwelligen Teils der Absorptionskurve liegt hier innerhalb der Messfehler. Die Veränderung des durch  $J^-$ -Ionen beeinflussbaren Astes kann auch als eine Verschiebung nach dem kurzwelligen Gebiet betrachtet werden. Sie nimmt mit steigender Wellenlänge zu und beträgt maximal 100 Å.

Die Erniedrigung der Extinktion der  $AgJ$ -Platten durch Baden in  $KJ$ -Lösung kann nicht etwa durch geringe Herauslösung von  $AgJ$  aus der Platte hervorgerufen sein, denn die Löslichkeit des  $AgJ$  in einer  $1/20$  norm.  $KJ$ -Lösung ist viel zu gering, um eine merkliche Ab-

nahme der Extinktion verursachen zu können. Dies zeigt folgende Überschlagsrechnung: Die Löslichkeit des  $AgJ$  in  $1/20$  norm.  $KJ$ -Lösung beträgt  $1 \cdot 10^{-5}$  Mol/Liter<sup>1)</sup>. Zur Tränkung und Absorptionsmessung wurden Streifen von  $30 \text{ cm}^2$  Fläche ( $2 \times 15 \text{ cm}$ ) benutzt. Die  $AgJ$ -Menge, die mit den  $20 \text{ cm}^3$  der  $1/20$  norm.  $KJ$ -Lösung in Berührung gebracht wurde, betrug demnach etwa  $1.5 \cdot 10^{-5}$  Mol (vgl. S. 388). Bei vollständiger Einstellung des Gleichgewichts würde die Lösung  $2 \cdot 10^{-7}$  Mol  $AgJ$  aus der Gelatineschicht herauslösen, d. h. 1.5%. Eine Extinktionsverminderung von 1.5% liegt jedoch innerhalb der Messgenauigkeit der Methode.

Die Feststellung, dass das Absorptionsspektrum des  $AgJ$  durch  $Ag^+$ -Ionen stark erhöht wird, erklärt auch folgende Fällungsversuche. Fällt man  $AgJ$  bei einem Überschuss von  $Ag^+$ -Ionen, so ist die Farbe des  $AgJ$  intensiv gelb im Gegensatz zu der blassgelben Farbe desselben, wenn es in Gegenwart von überschüssigen  $J^-$ -Ionen gefällt wird. Diese Farbenverschiedenheit der Silberhalogenide je nach den Fällungsbedingungen ist bereits von STAS<sup>2)</sup> beschrieben worden. Man kann auch den hellgelben Jodkörper durch Zufügung von  $AgNO_3$ -Lösung in den intensiv gelben Silberkörper überführen und umgekehrt.

Eine analoge Beobachtung von Farbänderungen haben wir auch beim Fällen von Bleijodid in Gegenwart von überschüssigem  $Pb^{++}$  bzw.  $J^-$  gemacht.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

1. Zu  $10 \text{ cm}^3$  einer 1 mol.  $KJ$ -Lösung wurden einige Tropfen einer verdünnten  $Pb(NO_3)_2$ -Lösung hinzugegeben, so dass die über dem Niederschlag stehende Lösung überschüssige  $J^-$ -Ionen in einer Konzentration von weniger als 1 mol. enthält<sup>3)</sup>.
2. Zu  $10 \text{ cm}^3$  einer 1 mol.  $Pb(NO_3)_2$ -Lösung wurden einige Tropfen einer  $KJ$ -Lösung hinzugegeben.

<sup>1)</sup> Interpoliert zwischen der Löslichkeit des  $AgJ$  in reinem Wasser und in einer 0.335 mol.  $KJ$ -Lösung. Vgl. K. HELLWIG, Z. anorgan. Chem. **25**, 157. 1920.

<sup>2)</sup> STAS, loc. cit. Vgl. auch LÜPPO-CRAMER, Photographische Korrespondenz, S. 495. 1906.

<sup>3)</sup> Wir haben diese Überschusskonzentration an  $KJ$  nicht überschritten, um sicher zu sein, dass der mit der Lösung im Gleichgewicht stehende Bodenkörper reines  $PbJ_2$  ist. Aus der Gleichgewichtsstudie von L. BURRAGE (J. Chem. Soc. London **1926**, 1708) am System  $PbJ_2-KJ-H_2O$  ist nämlich bekannt, dass oberhalb einer Konzentration von 1.5 mol.  $KJ$  sich die blassgelbe Doppelverbindung  $PbJ_2 \cdot KJ \cdot 2 H_2O$  bildet, die dem beigemengten  $PbJ_2$ -Bodenkörper einen helleren Farbton verleihen würde.

Der Farbton des im Versuch Nr. 2 ausgefallenen  $PbJ_2$ , das  $Pb^{++}$ -Ionen adsorbiert enthält, ist etwas tiefer als der des  $PbJ_2$  vom Versuch Nr. 1, dessen Oberfläche mit  $J^-$ -Ionen beladen ist. Es ist auch hier möglich, den tiefer gefärbten Bleikörper durch überschüssige  $J^-$ -Ionen in den hellgelben Jodkörper überzuführen und umgekehrt.

Die weitgehende Analogie dieser Beobachtungen mit den eben beschriebenen, an  $AgJ$  gemachten legt eine analoge Erklärung im Sinne der Verstärkung der Absorption und Reflexion des  $PbJ_2$  durch adsorbierte  $Pb$ -Ionen nahe. Doch lässt sich durch derartige Fällungsreaktionen allein<sup>1)</sup> nicht mit Sicherheit entscheiden, ob der Effekt nicht in der Hauptsache vielleicht auf eine Änderung des Verteilungszustands des Niederschlags bei der Umladung zurückzuführen ist.

#### IV. Einfluss der Reflexion auf die Messresultate.

Für allgemeine Schlussfolgerungen ist die Frage von Bedeutung, in welchem Masse an der gemessenen Erhöhung der Extinktion des  $AgJ$  durch adsorbierte  $Ag$ -Ionen die Beeinflussung einerseits der Absorption, andererseits der Reflexion beteiligt ist. Da diese Frage noch nicht experimentell geprüft wurde, sei versucht, durch eine theoretische Diskussion einen vorläufigen Anhaltspunkt zu deren Beantwortung zu gewinnen. Die Reflexion ist bekanntlich mit der Absorption und Brechung bei senkrechtem Lichteinfall durch die Beziehung

$$\text{Refl.} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$$

verknüpft, worin  $\text{Refl.}$  den Bruchteil des reflektierten Lichtes bezogen auf die einfallende Lichtintensität,  $n$  den Brechungsindex und  $k$  den Absorptionskoeffizienten<sup>2)</sup> bedeutet. Wir berechnen unter Benutzung des kurzweiligsten bekannten Wertes von  $n$  (für  $\lambda = 4310 \text{ \AA}$ ) die Grösse der Reflexion des  $AgJ$  für diese Wellenlänge, und zwar mit Hilfe der Formel (4), indem wir berücksichtigen, dass es sich um die Reflexion bei dem Übergang des Strahls von der Gelatineschicht in das  $AgJ$  und umgekehrt handelt. Wir nehmen dabei an, dass die diffuse Reflexion wegen der Kleinheit der Schichtdicke und aus den bei der

Diskussion der Streustrahlung im Abschn. I angeführten Gründen keine wesentliche Rolle spielt.

$$\text{Refl.} = \frac{(n_1 - n_2)^2 + (k_1 - k_2)^2}{(n_1 + n_2)^2 + (k_1 + k_2)^2} \quad (4)$$

Hierin bedeuten  $n_1$ ,  $k_1$  bzw.  $n_2$  und  $k_2$  den Brechungsindex und Absorptionskoeffizienten von Jodsilber bzw. Gelatine. Die Reflexionsverluste durch den Übertritt des Lichtstrahls von Luft in die Gelatine und Glasplatte sind durch Einschaltung einer Gelatineglasplatte in den Vergleichsstrahl eliminiert worden. Den Brechungsindex der Gelatine gegen Luft können wir, ohne einen grösseren Fehler zu begehen, gleich dem des Wassers 1.34,  $k_2 = 0$  setzen. Ein in Wasser geworfenes Gelatineplättchen ist auch vor dem Aufquellen kaum sichtbar.

Für  $\lambda = 4310 \text{ \AA}$  ist  $n_1 = 2.40^1)$ ,  $k_1 = 0.112^2)$ :

$$\text{Refl.} = \frac{(2.40 - 1.34)^2 + (0.112)^2}{(2.40 + 1.34)^2 + (0.112)^2} = 0.081.$$

Man ersieht daraus, dass die Reflexion (8%) klein ist gegenüber der Gesamtlichtschwächung von 90% für die Wellenlänge 4310  $\text{\AA}$ , was damit zusammenhängt, dass für  $AgJ$   $k$  gegen  $n$  klein ist;  $k_1^2$  kann in erster Annäherung gegen  $(n_1 - n_2)^2$  vernachlässigt werden.

Wenn somit an der Extinktion hauptsächlich die Absorption beteiligt ist, dürfte auch die beobachtete Erhöhung (bis zu etwa 40%) des Extinktionskoeffizienten durch adsorbierte  $Ag$ -Ionen zu einem wesentlichen Teil auf die Erhöhung der Absorption zurückzuführen sein. In der Tat: Wollte man diese Extinktionserhöhung allein auf eine Erhöhung des Reflexionsvermögens zurückführen, was durch eine abnorme Erhöhung des Brechungsindex des  $AgJ$  hervorgerufen werden könnte, so müsste man annehmen, dass das Reflexionsvermögen des  $AgJ$  durch die Anlagerung von  $Ag$ -Ionen auf das Zweifache steigt. Das ist nicht sehr wahrscheinlich, da die Extinktionskurve des  $AgJ$  durch die  $Ag$ -Ionen einfach parallel nach oben verschoben wird, während ihre Form unverändert bleibt. Wäre nämlich das Reflexionsvermögen stark erhöht, so müsste die Form der Kurve eine Veränderung erfahren haben, da bekanntlich das Reflexionsmaximum und das Absorptionsmaximum spektral niemals ganz zusammenfallen<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> Direkte Extinktionsmessungen an Gelatineemulsionen liessen sich im Falle von  $PbJ_2$  nicht durchführen (vgl. Abschn. V). <sup>2)</sup> Er ist definiert durch

$\frac{J}{J_0} = e^{-\frac{4\pi k \cdot d}{\lambda}}$ . Vgl. KAYSERS Handbuch der Spektroskopie, Bd. 3, S. 15.

<sup>1)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN-Tabellen. <sup>2)</sup> C. SCHELL, loc. cit. <sup>3)</sup> Siehe GOLDHAMMER, Dispersion der Absorption des Lichtes, Kap. V. Leipzig 1913.

### V. Beobachtungen an Mercurijodid.

(Gelbe und rote Modifikation.)

In derselben Weise, wie im Falle von  $AgJ$  näher beschrieben, wurden Emulsionsplatten der gelben bzw. roten Modifikation von  $HgJ_2$  mit Gelatine bzw. einer Mischung von Gelatine und Gummi arabicum hergestellt und die etwaige Änderung ihres Absorptionsspektrums durch Baden in Lösungen von  $HgCl_2$ ,  $Hg(NO_3)_2$  und  $KJ$  untersucht. Doch konnte in allen Fällen nur eine Erniedrigung der Extinktion beobachtet werden, die offenbar auf der Bildung von in diesem Spektralgebiet nicht absorbierenden leicht löslichen Komplexsalzen beruht. So geht aus Fig. 6 ohne weiteres hervor, dass die

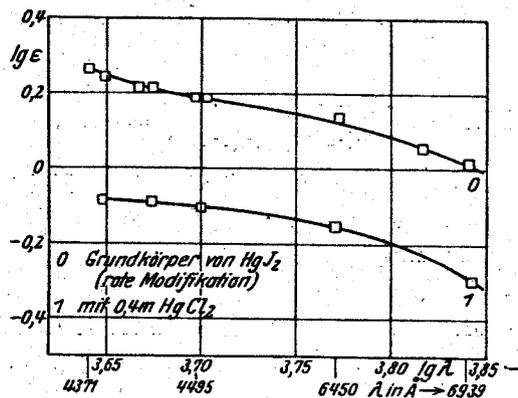


Fig. 6.

Extinktionskurve des roten  $HgJ_2$  durch das Baden in einer  $HgCl_2$ -Lösung (das gleiche Ergebnis zeigte das Baden in  $Hg(NO_3)_2$ -Lösung) einfach parallel nach unten verschoben worden ist. Das deutet darauf hin, dass die Menge der absorbierenden Substanz, also ihre Schichtdicke, abgenommen hat. Dass für diese Abnahme in der Tat die grosse Löslichkeit des  $HgJ_2$  in Lösungen von  $Hg(NO_3)_2$  bzw.  $HgCl_2$  verantwortlich zu machen ist<sup>1)</sup>, konnte durch einen Kontrollversuch bestätigt werden, in welchem die  $HgJ_2$ -Plattenstreifen in einer  $Hg(NO_3)_2$ -Lösung gebadet wurden, die mit  $HgJ_2$  gesättigt war. Es fand dadurch ebensowenig eine Änderung der Extinktion statt wie durch Baden in reinem Wasser. Auch das Baden in  $KJ$ -Lösung verursachte eine starke Abnahme der Extinktion, offenbar wegen Bildung des bekannten leicht löslichen, in Lösung farblosen Komplexions  $HgJ_4^-$ .

<sup>1)</sup> H. MORSE, Z. physikal. Chem. 41, 709. 1902.

Die hier beschriebene Methode zur Ermittlung der Beeinflussung der Lichtabsorption von Metallhalogeniden durch adsorbierte Ionen unter Benutzung von Gelatineemulsionen ist nicht nur auf solche Schwermetallsalze beschränkt, deren Kationen farblos sind, sondern auch auf solche, die in wässrigen Lösungen nicht leicht eine Hydrolyse erleiden. So ist es, wie Versuche gezeigt haben, nicht möglich  $PbJ_2$  bzw.  $Hg_2J_2$  in Gelatineemulsion zu untersuchen, da aus den zur Tränkung benutzten Blei- bzw. Quecksilber-(I)-salzlösungen, trotz der Anwesenheit von Säure in der Lösung, an der Oberfläche der Gelatine, die ja als Puffersubstanz wirkt, durch Hydrolyse eine schwache Ausscheidung von basischen Salzen erfolgt, wodurch die optische Reinheit der Schicht beeinträchtigt wird.

In der Tabelle 1 sind als Beispiel die der Fig. 3 zugrunde liegenden Messergebnisse angegeben. Es bedeutet:

$S$  = Halbe Sektoröffnung in Grad,

$T$  = Belichtungszeit,

$lg \epsilon$  = Dekadischer Logarithmus der Extinktion<sup>1)</sup>,

$\lambda$  = Wellenlänge in Ångström.

In der Spalte Bemerkungen heisst „ohne Verschiebung“, dass der Streifen während der Belichtung nicht verschoben wurde.

### VI. Diskussion der Resultate.

Als Hauptergebnis der im obigen beschriebenen Versuche kann die Feststellung angesehen werden, dass durch Adsorption von überschüssigen  $Ag$ -Ionen an  $AgJ$  die Intensität der Lichtabsorption für die um  $420 m\mu$  als Maximum liegende Absorptionsbande erheblich (bis um 30%) erhöht wird, ohne dass die Lage des Maximums eine merkliche Verschiebung erfährt. Daraus ergeben sich einige theoretische Schlussfolgerungen.

Die Lichtabsorption im Spektralgebiet der von uns untersuchten Bande hängt mit der photochemischen Zersetzung des  $AgJ$  zusammen<sup>2)</sup>. Denn die photochemische Empfindlichkeit von  $AgJ$  setzt, wie Versuche von LÜPPO-CRAMER<sup>3)</sup> zeigen, bei  $430 m\mu$  ein und steigt zu kürzeren Wellen steil an. Die Erhöhung der Stärke der Absorption durch Adsorption von  $Ag$ -Ionen lässt also erwarten, dass dadurch auch

<sup>1)</sup> Vgl. S. 393, Fussnote 2.

<sup>2)</sup> Auch für die lichtelektrische Leitfähigkeit von  $AgJ$  ist dieses Spektralgebiet nach H. SCHOLL (Ann. Physik 16, 207. 1905) mitverantwortlich. <sup>3)</sup> EBERS Handbuch der wissenschaftlichen Photographie, 3. Aufl., 1. Bd., II. Teil, S. 277.

Tabelle 1. Zu Fig. 3.

| Nr.  | S   | T       | lg $\epsilon$ | $\lambda$  | Bemerkungen   |
|--|-----|---------|---------------|------------|---|
| <i>AgJ</i> -Grundkörper                                  |     |         |               |            |   |
| 1  | 1   | 4 Min.  | 0.353         | 3460       | Keine Veränderung der Farbe an den Belichtungsstellen zu konstatieren                                     |
| 2  | 4   | 2 "     | 0.218         | 4270, 4070 |   |
| 3  | 15  | 1 "     | 0.033         | 4299       |   |
| 4  | 30  | 30 Sek. | 0.891 — 1     | 4326       |   |
| 5  | 60  | 30 "    | 0.678 — 1     | 4394       |   |
| 6  | 104 | 30 "    | 0.377 — 1     | 4577       |   |
| 7  | 15  | 1 Min.  | 0.033         | 4260       | Ohne Verschiebung   |
| 8  | 15  | 1 "     | 0.033         | 4260       | " "   |
| Gebadet in $\frac{1}{20}$ norm. <i>AgClO<sub>4</sub></i> |     |         |               |            |   |
| 1  | 1   | 4 Min.  | 0.353         | 3969, 4085 | Bei längerem Belichten zeigt der <i>Ag<sup>+</sup></i> -Körper schwache Farbänderung<br>Ohne Verschiebung |
| 2  | 4   | 2 "     | 0.218         | 4251, 4265 |   |
| 3  | 15  | 1 "     | 0.033         | 4310       |   |
| 4  | 15  | 1 "     | 0.033         | 4297       |   |
| 5  | 30  | 30 Sek. | 0.891 — 1     | 4335       |   |
| 6  | 60  | 30 "    | 0.678 — 1     | 4438       |   |
| 7  | 104 | 30 "    | 0.377 — 1     | 4789       |   |
| Gebadet in $\frac{1}{20}$ norm. <i>KJ</i>                |     |         |               |            |   |
| 1  | 1   | 4 Min.  | 0.353         | 3466       | Ohne Verschiebung   |
| 2  | 4   | 4 "     | 0.218         | 4251, 4076 |   |
| 3  | 15  | 1 "     | 0.033         | 4294       |   |
| 4  | 15  | 1 "     | 0.033         | 4271       |   |
| 5  | 30  | 30 Sek. | 0.891 — 1     | 4310       |   |
| 6  | 60  | 30 "    | 0.678 — 1     | 4352       |   |
| 7  | 104 | 30 "    | 0.377 — 1     | 4494       |   |
| Gebadet in $\frac{1}{20}$ norm. <i>NaClO<sub>4</sub></i> |     |         |               |            |   |
| 1  | 1   | 4 Min.  | 0.353         | 3466       | Ohne Verschiebung   |
| 2  | 4   | 2 "     | 0.218         | 4256, 4076 |   |
| 3  | 15  | 1 "     | 0.033         | 4294       |   |
| 4  | 15  | 1 "     | 0.033         | 4294       |   |
| 5  | 30  | 30 Sek. | 0.891 — 1     | 4310       |   |
| 6  | 60  | 30 "    | 0.678 — 1     | 4394       |   |
| 7  | 104 | 30 "    | 0.377 — 1     | 4575       |   |
| Gebadet in $\frac{1}{20}$ norm. <i>TiClO<sub>4</sub></i> |     |         |               |            |   |
| 1  | 1   | 4 Min.  | 0.353         | 3466       | Misslungen  |
| 2  | 4   | 4 "     | 0.218         | 4260, 4076 |   |
| 3  | 15  | 1 "     | 0.033         | 4288       |   |
| 4  | 15  | 1 "     | 0.033         | 4294       |   |
| 5  | 30  | 30 Sek. | 0.891 — 1     | 4299       |   |
| 6  | 60  | 30 "    | 0.678 — 1     | 4388       |   |
| 7  | 104 | 30 "    | 0.377 — 1     | —          |   |

die photochemische Empfindlichkeit von *AgJ* gesteigert wird. Dies ist auch der Fall, worauf die oben S. 392 u. 393 erwähnten Beobachtungen sowohl von STAS<sup>1)</sup>, als auch eigene über die erhöhte Lichtempfindlichkeit des *AgJ* in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat hinweisen. Es sei daran erinnert, dass ja umgekehrt die seit langem bekannte, aber erst von K. FAJANS und W. FRANKENBURGER im Sinne der Beeinflussung des photochemischen Primärprozesses gedeutete Erhöhung<sup>2)</sup> der Lichtempfindlichkeit von *AgBr* durch überschüssige *Ag<sup>+</sup>* den Anlass zu den von H. FROMHERZ und uns (I bis III) durchgeführten Versuchen über die Beeinflussung der Lichtabsorption von *AgBr* und dann auch zu den im obigen beschriebenen Versuchen gegeben haben.

Nun haben FAJANS und FRANKENBURGER die Tatsache, dass sich die spektrale Grenze der eben nachweisbaren photochemischen Empfindlichkeit des *AgBr* durch Adsorption von *Ag<sup>+</sup>* ins Langwelligere verschieben lässt, im Sinne einer Herabminderung der vom Licht zu leistenden Arbeit gedeutet. Im Falle der früher (I bis III) beschriebenen Absorptionsmessungen am *AgBr* konnte die Beeinflussung durch *Ag*-Ionen des nach dem langwelligeren Gebiet abfallenden Astes der Absorptionskurve sowohl als eine Verschiebung nach dem Langwelligen, als eine Erhöhung der Absorption gedeutet werden. Im Falle des *AgJ*, bei dem es gelungen ist den Einfluss von *Ag*-Ionen auf die ganze Bande, das Maximum eingeschlossen, zu messen, ergibt sich aber, dass durch die Adsorption überschüssiger *Ag*-Ionen nicht die Grösse des Energiequantums eine Änderung erfährt (die Lage des Maximums ist unverändert), sondern nur die Zahl der Elementarprozesse erhöht wird.

Der Primärprozess bei der photochemischen Zersetzung von Silberhalogeniden (und anderer salzartiger Verbindungen) besteht nun nach der von S. E. SHEPPARD und A. P. H. TRIVELLI<sup>3)</sup> einerseits, von K. FAJANS<sup>4)</sup> andererseits ausgesprochenen und inzwischen wohl allgemein angenommenen Ansicht in dem Übergang eines Elektrons vom Halogenion zum Silberion des Gitters. Es bilden zwar die Silber-

1) STAS, loc. cit.

2) E. MUTTER (Z. wiss. Photogr. 26, 194. 1928) scheint auf Grund von Versuchen, deren Mitteilung in Aussicht gestellt wird, die Beeinflussung des photochemischen Primärprozesses durch *Ag*-Ionen in Abrede stellen und deren Wirkung im Sinne der alten Auffassung (vgl. I, S. 548) ausschliesslich als die eines chemischen Acceptors ansehen zu wollen. Wir sehen nicht ein, wie eine solche Auffassung mit der nachgewiesenen Beeinflussung der Lichtabsorption durch *Ag*-Ionen zu vereinbaren ist.

3) S. E. SHEPPARD und A. P. H. TRIVELLI, Photogr. Journ. 61, 403. 1921.

4) K. FAJANS, Chem.-Ztg. 45, 666. 1921.

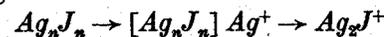
halogenide (bis auf das Silberfluorid) keine typischen Ionengitter<sup>1)</sup>, sondern stellen infolge der starken mit dem Radius des Halogenions wachsenden Deformation der Halogenionen durch das nichtedelgas-ähnliche  $Ag^+$  ausgesprochene Übergänge zwischen der idealen Ionenbindung und der unpolaren Bindung dar, aber selbst in dem dem letzten Bindungstypus am nächsten stehenden  $AgJ$  ist, wie z. B. seine starke Ionenleitfähigkeit zeigt<sup>2)</sup>, der Polaritätsgegensatz zwischen beiden Bestandteilen nicht ganz verwischt, so dass man auch hier von dem Übergang der Elektronen von dem negativeren zu dem positiveren Bestandteil sprechen kann. Man kann also das Resultat unserer Versuche dahin formulieren, dass durch Anlagerung überschüssiger  $Ag^+$  an der  $AgJ$ -Oberfläche die Zahl der Übergänge von Elektronen von den Jodionen zu Silberionen des  $AgJ$  erhöht wird.

Um diesen erhöhenden Einfluss näher zu verstehen, wäre es wichtig zu wissen, ob für die Grösse des für den primären Elementarprozess benötigten Energiequantums lediglich die Abtrennungsarbeit des Elektrons von einem mehr oder minder stark durch seine Umgebung beeinflussten und deformierten Jodion massgebend, oder ob darin auch die bei der Anlagerung des Elektrons an ein Silberion freierwerdende Energie einzubeziehen ist<sup>3)</sup>. Im ersteren Falle wäre aus unserem Befund zu schliessen, dass die Zahl der Jodionen des Gitters, die in einem für den betreffenden Elementarprozess geeigneten Zustand sich befinden, durch das Kraftfeld der adsorbierten Silberionen erhöht wird. Im zweiten Falle könnte aber ausschlaggebend der Umstand sein, dass die Zahl der als Anlagerungsstellen für die abgespaltenen Elektronen dienenden Silberionen durch die überschüssigen adsorbierten Ionen erhöht wird.

Es ist kaum möglich, derzeit zwischen diesen Alternativen zu entscheiden, da die energetischen Berechnungen für die in der Oberfläche stattfindenden Elektronenübergänge mit grosser Unsicherheit verbunden sind<sup>4)</sup>. Dass aber die Art, in welcher  $J$ -Ionen von  $Ag$ -Ionen umgeben und an diese gebunden sind, einen starken Einfluss auf die Lichtabsorption des Systems ausüben kann, ersieht man aus folgendem.

<sup>1)</sup> Vgl. K. FAJANS, Z. Elektrochem. 34, 504. 1928. <sup>2)</sup> Vgl. G. v. HEVESY, Z. Elektrochem. 34, 463. 1928. <sup>3)</sup> Vgl. K. FAJANS, EDERS Handbuch für wissenschaftliche Photographie, Bd. 2, Kap. 15. 1926. <sup>4)</sup> K. FAJANS und W. FRANKENBURGER, Z. Elektrochem. 28, 499. 1922. Z. physikal. Chem. 105, 311. 1923. K. F. HERZFELD, Z. physikal. Chem. 105, 329. 1923. Vgl. auch analoge Rechnungen an Lösungen: J. FRANCK und G. SCHEIBE, Z. physikal. Chem. 139, 22. 1928.

Die komplexen Ionen  $AgJ_2^-$  und  $Ag_2J^+$ , in welchen eine nur einseitige bzw. zweiseitige und deshalb von starker Deformation begleitete, dem unpolaren Typus sich nähernde Bindung von  $J$ -Ionen an die  $Ag$ -Ionen auftritt, zeigen im Gegensatz zum festen  $AgJ$  keine merkliche Absorption im Sichtbaren<sup>1)</sup>. Durch die Anlagerung an das feste  $AgJ$  von überschüssigen  $J^-$ , welche ebenfalls eine einseitige Bindung an die  $Ag$ -Ionen der Oberfläche erfahren, tritt, wie Fig. 3 zeigt, eine Verschiebung zu kürzeren Wellen des nach dem langwelligeren Gebiet abfallenden Astes der von uns untersuchten Bande ein. Nun erfahren bei der Anlagerung von überschüssigem  $Ag^+$  die an der Oberfläche von  $AgJ$  liegenden  $J$ -Ionen eine neue Beanspruchung von aussen, die mit einer Veränderung (wohl Lockerung) des Zustands ihrer Bindung an das Gitter verknüpft sein dürfte. Interessant ist dabei folgendes. Die Adsorption von  $Ag^+$  kann als eine Art oberflächlicher Komplexbildung ( $[Ag_n J_n] Ag^+$ )<sup>2)</sup> und als Zwischenzustand bei dem Übergang:



angesehen werden. Doch tritt bei der ersten Phase eine Lockerung (im Sinne der Absorption), bei der zweiten eine Verfestigung der Elektronenhülle zumindest eines Teils der  $J$ -Ionen ein.

Auffallend ist jedenfalls, dass durch die Beeinflussung der Gestaltung der Oberfläche die Zahl der fraglichen Elementarvorgänge so stark erhöht werden kann. Das spricht dafür, dass beim normalen Jodsilber diese Vorgänge an ausgezeichnete Stellen des Gitters geknüpft sind. Für die Auffassung, dass gewisse Absorptionsgebiete mit Gitterstörungen zusammenhängen, haben sich besonders B. GUDDEN und R. POHL<sup>3)</sup> öfters ausgesprochen.

Die Notgemeinschaft der Deutschen Wissenschaft hat die Durchführung dieser Arbeit durch Bereitstellung von Mitteln in dankenswerter Weise gefördert.

<sup>1)</sup> Vgl. H. FROMHERZ und W. MENSCHICK, Z. physikal. Chem. (B) 2, 1. 1929. Ganz analoge Verhältnisse treten beim Vergleich z. B. der farbigen  $PbJ_2$ ,  $HgJ_2$  mit den farblosen  $PbJ_2^-$ ,  $HgJ_2^-$  auf. Vgl. auch A. HANTZSCH und H. CARLSOHN, Z. anorgan. Chem. 160, 5. 1927. <sup>2)</sup> Vgl. C. G. SCHMIDT, Ann. Physik 80, 588. 1926. 82, 664. 1927. A. REIS, Z. Physik 44, 353. 1927. <sup>3)</sup> Vgl. z. B. R. POHL, Naturwiss. 14, 214. 1926.