

Enfin sur la carte de la répartition *annuelle* des jours d'orages on reconnaît comme régions où tout particulièrement un grand nombre de jours d'orages est indiquée l'Épire, puis, après elle, la Macédoine. En général on y constate le caractère des courbes estivales. D'ordinaire, la Grèce orientale présente un nombre de jours d'orages inférieur à celui de la Grèce occidentale, alors que les îles situées près des côtes de l'Asie Mineure présentent une prédominance pour ce qui est des jours d'orages sur le nombre de ces jours dans les îles de la mer Ionienne.

La région où l'on constate le moins grand nombre de jours d'orages est celle de la mer de Myrtos et les côtes au S-E du Péloponèse alors que dans l'Attique et en Crète on observe des maxima secondaires du nombre des jours d'orages.

ΦΥΣΙΚΟΧΗΜΕΙΑ. Beeinflussung der Lichtabsorption von Metallhalogeniden durch absorbierte Ionen*, Von *H^{en} K. Fajans* und *G. Karagunis*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Ἐμμ. Ἐμμανουήλ.

Wie vor einiger Zeit gezeigt wurde¹, wird die Lichtabsorption von kolloidalem Bromsilber merklich beeinflusst, wenn an seine Oberfläche Ionen angelagert werden. Und zwar führen adsorbierte Silber- bzw. Thallionen 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 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 die diesbezüglichen Versuche berichtet.

Bei der Wahl der zu untersuchenden Substanzen waren folgende Gesichtspunkte massgebend. Um merkbliche Effekte in der Lichtabsorption

* K. FAJANS καὶ Γ. ΚΑΡΑΓΚΟΥΝΗ. — Ἐπίδρασις τῆς προσροφήσεως ἰόντων ἐπὶ τῆς ἀπορροφήσεως τοῦ φωτὸς ὑπὸ ἀλογονούχων τῶν μετάλλων. — Ἀνεκοινώθη κατὰ τὴν συνεδρίαν τῆς 4 Ἀπριλίου.

¹ K. FAJANS, H. FROMHERZ und G. KARAGUNIS, *Zs. f. Elektrochemie*, 33, 548 (1927); H. FROMHERZ und G. KARAGUNIS, *Zs. f. phys. Chem.*, 1, 1928, S. 340.

durch Anlagerung fremder Ionen hervorzurufen, müsste die Anzahl der durch die angelagerten Ionen in ihrer Lichtabsorption beeinflussten Teilchen durchaus in Frage kommen, verglichen mit der Anzahl der lichtabsorbierenden Teilchen, welche im Inneren des Kristalls sich befinden und durch die Anlagerung nicht betroffen werden. Wir mussten demnach die Untersuchung an hochdispersen Systemen ausführen. In solchen Systemen tritt jedoch eine scheinbare Adsorption durch Streuung auf (Rayleigh-Strahlung), deren Grösse vom mittleren Volumen der Teilchen und von der Wellenlänge nach der Beziehung

$$E = K \cdot \frac{v^2}{\lambda} 4, \quad (1)$$

abhängt. Um diese scheinbare Adsorption durch Lichtstreuung gegenüber der wahren Absorption der Substanzen möglichst klein zu machen, wählten wir, was ja aus obiger Formel sich als das zweckmässigste ergibt, solche salzartigen Verbindungen aus, die bei grösseren Wellenlängen, also nach Möglichkeit im Sichtbaren absorbieren, andererseits aber solche, die schwer löslich sind, um die erforderliche feine Verteilung erreichen zu können. Solche schwer löslichen im Sichtbaren absorbierenden Salze bestehen jedoch meist aus leicht deformierbaren Anionen und stark deformierend wirkenden Kationen¹, und dieses bringt den weiteren Vorteil mit sich, dass aus solchen Ionen aufgebaute Gitter für adsorptive Anlagerung von fremden Ionen besonders geeignet sind, so dass hier starke Effekte zu erwarten waren, was die Erfahrung auch bestätigte.

Ein kleiner Teil der Absorptionsmessungen wurde mit Hilfe einer spektrophotographischen Methode ausgeführt, während für den grössten Teil derselben ein König-Martens Spektralphotometer, welches die Extinktionsmessungen mit einer relativ hohen Genauigkeit (1%) zu messen gestattet, angewandt wurde.

Bei den früheren Versuchen sind zwei Verfahren angewandt worden um an das Silberbromid Ionen anzulagern. Einerseits wurde der Silber- bzw. Bromkörper getrennt in Gegenwart eines Überschusses von Ag^+ - bzw. Br^- hergestellt. Da die Extinktion solcher Sole, wie bereits erwähnt, von der Teilchengrösse abhängt, erforderte dieses Verfahren eine langwierige Voruntersuchung über die Stabilität der benutzen Sole² und es ist deshalb

¹ K. FAJANS, *Naturwissenschaften*, 9, 729, 1921.

² H. FROMHERZ, *Zs. f. phys. Chem.*, 1, 1928, S. 329.

zur Anwendung auf eine grössere Zahl von Salzen und 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 Lösung der gewünschten Ionen kurze Zeit gebadet wurden. Daraus, dass beide Methoden beim Vergleich der Extinktion des Silber- und Bromkörpers von AgBr zu dem gleichen Ergebnis führten, folgt, dass die Gegenwart der Gelatine die spezifischen optischen Wirkungen der Ionen nicht merklich beeinflusst. Wir haben deshalb in den hier zu beschreibenden Versuchen stets das zweite Verfahren angewandt. Dass eine merkliche Koagulation des emulgierten Salzes während des kurzen Badens in der Elektrolytlösung nicht stattfindet, konnte überzeugend durch folgende Versuche dargetan werden. Eine Koagulation durch Elektrolytwirkung würde infolge Vergrößerung der Teilchen eine Erhöhung des Streukoeffizienten und damit der gesamten scheinbaren Absorption mit sich bringen. Es konnte im Falle von AgCl-Emulsionsplatten, deren Absorptionskurve im Sichtbaren aus-

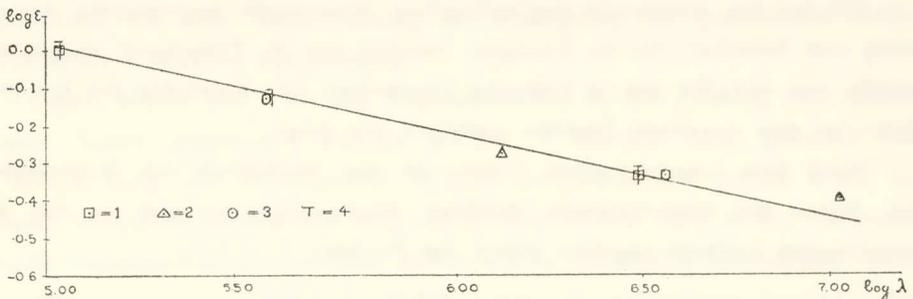
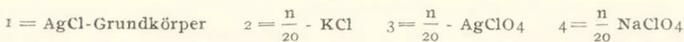


Fig. 1.



schliesslich durch die Streustrahlung bedingt wird, gezeigt werden, dass durch Adsorption von Ag⁺-Ionen bzw. Tl⁺-Ionen keine merkliche Beeinflussung der Absorptionskurve hervorgerufen wird. Dies geht unmittelbar aus den Kurven in Figur (1) hervor, deren Neigung in logarithmischer Auftragung=4 beträgt, und somit, wie die Logarithmierung von Gleichung (1) zeigt, einzig der Streustrahlung zuzuschreiben ist.

Allgemeines über die Methodik.—Die Arbeitsweise war im allgemeinen folgende: Es wurde eine Gelatineemulsion des betreffenden Salzes hergestellt und gründlich ausgewaschen. Um Emulsionen mit einem möglichst geringen Trübungsgrad und demnach einem möglichst kleinen

Teilchenvolumen zu erhalten, wurde die Fällung bei 30° in einer 10%igen Gelatinelösung vorgenommen und dann rasch auf eine eisgekühlte Schale zum Erstarren ausgegossen. Die Emulsion wurde im geschmolzenen Zustand auf eine peinlichst gesäuberte, horizontal gestellte Spiegelglasplatte gegossen, welche dann staubfrei getrocknet wurde. Die Spiegelglasplatte (15×35) ruht auf einem Nivelliergestell, welches mit Hilfe einer empfindlichen Wasserwaage genau horizontal gestellt war. Sie war vorher schwach erwärmt, damit die Emulsion sich gleichmässig auf ihr ausbreitet, bevor ihre Viskosität gross geworden ist. Die Dicke der Flüssigkeitsschicht betrug ungefähr 2 mm. Die Ränder der Platte waren rauh abgeschliffen, sodass ein Abfließen der Flüssigkeit verhindert wurde. Die Platte wurde durch einen staubfreien Luftstrom getrocknet¹. Alle Operationen wurden im Dunkeln ausgeführt.

Nach dem Trocknen wurde die Platte in einzelne Streifen von 2 cm Breite geschnitten und die Gleichheit der Schichtdicke bei den einzelnen Streifen durch Bestimmung ihrer Extinktion kontrolliert.

Die bei den spektrophotographischen Messungen angewandte Anordnung von Scheibe², die im hiesigen Institut von H. Fromherz³ aufgestellt wurde, war dieselbe wie in früheren Versuchen. Die Kontrolle der Schichtdicke bei den einzelnen Streifen geschah wie folgt.

Nach dem Lambert'schen Gesetz ist das Verhältnis der Intensitäten des durch das absorbierende Medium hindurchgegangenen zu der des einfallenden Lichtes gegeben durch die Formel:

$$\frac{J}{J_0} = e^{-k \cdot c \cdot d} \quad (2)$$

wobei d die Schichtdicke in cm, c die Konzentration in Mol/Liter und k die für die betreffende Substanz charakteristische Absorptionskonstante bedeutet. Wenn die Schichtdicke für alle Streifen gleich ist, muss der Ausdruck $e^{-k \cdot c \cdot d}$ für eine bestimmte Wellenlänge denselben Wert haben. Da das Auge bekanntlich für gelbgrün am empfindlichsten ist, wurde die Prüfung mit $\lambda = 5085$ vorgenommen und ergab, dass die Extinktion der einzelnen Streifen in den meisten Fällen bis auf 1-2% untereinander übereinstimmt, was innerhalb der Messgenauigkeit des zur Absorptions-

¹ H. FROMHERZ u. G. KARAGUNIS, l. c.

² G. SCHEIBE, *Ber. d. D. Chem. Ges.* 57, (1924) S. 1330.

³ H. FROMHERZ, *Zs. f. phys. Chem.* 1, (1928) S. 301.

bestimmung benutzten König-Martens' Spektralphotometers liegt. Dieses sei an einigen Hg_2J_2 -Gelatineplattenstreifen illustriert.

Streifen-Nr.	Extinktion
1	0,91 ₇
2	0,91 ₅
5	0,91 ₀

Falls das betreffende Salz in diesem Gebiet nicht absorbiert, wurde eine andere Wellenlänge angewandt, bei der es eine merkliche Absorption besass. Für AgJ wurde die Wellenlänge 4350 gewählt. Eine andere Prüfungsmöglichkeit der Gleichheit der Schichtdicke, die stets parallel der oben genannten angewandt wurde, besteht darin, dass der Analysator des König-Martens-Apparates auf gleiche Helligkeit der beiden Gesichtsfelder eingestellt wurde und dann die beiden Platten mit der absorbierenden Salzschrift in den Gang der beiden Vergleichsstrahlen gestellt wurden. Bei gleicher Extinktion und demnach auch bei gleicher Schichtdicke bleibt die Gleichheit der Helligkeit der beiden Felder erhalten. Plattenstreifen, die eine Verschiebung der Helligkeit der genannten Felder verursachten, wurden fortgelassen.

Dann wurde ein Teil der Plattenstreifen in die Lösung des Salzes, dessen Ionen absorbiert werden sollten, 1 Minute lang gebadet und $\frac{1}{2}$ Minute lang mit destilliertem Wasser ausgewaschen. Selbst wenn bei diesem Verfahren etwas von dem nichtadsorbierten Salz in der Gelatineschicht unausgewaschen bleiben sollte, würde dieses die Extinktion nicht beeinflussen können, weil wir solche Ionen zur Adsorption brachten, die in dem fraglichen Gebiet nicht absorbieren. Die Korngrösse des emulgierten Salzes ist bei allen Streifen die gleiche, da sie einer und derselben Emulsion entstammen, sodass der dem Teilchenvolumen proportionale scheinbare Absorptionskoeffizient durch Streuung für den Vergleich eliminiert wird.

1. SILBERJODID

Die Untersuchung des Silberjodids bot aus zwei Gründen ein besonderes Interesse. Im Falle des Silberbromids und der übrigen neu untersuchten Salze war es bisher nur möglich den zu längeren Wellen vom Maximum abfallenden Teil der Absorptionskurve und seine Beeinflussbarkeit durch adsorbierte Ionen zu untersuchen, ohne das Maximum selbst zu erreichen. Das lag daran, dass das Maximum zu weit im Ultraviolett

liegt, um in unseren auf Spiegelglasplatten gegossenen Emulsionen messbar zu sein. Übrigens dürfte ein im Ultraviolett liegendes Maximum im Falle der Emulsionen durch die überlagerte Streustrahlung weitgehend verflacht werden¹.

Nun weist aber das AgJ einerseits nach Messungen von Schell², sowie von Hilsch und Pohl³ ein Maximum bei 420 m μ , andererseits lässt es sich infolge seiner extremen Schwerlöslichkeit ($0,97 \cdot 10^{-8}$ Mol/1000 gr) leicht in hochdispenser Form erhalten. Durch beide Umstände wird nach Formel (1) die Intensität der Streustrahlung geschwächt, so dass man hoffen konnte im Falle des Silberjodids das Maximum selbst zu fassen und seine Beeinflussbarkeit durch adsorbierte Ionen zu prüfen. Die Untersuchung von AgJ war weiter aus dem Grunde von grossem Interesse, als aus der tetra-

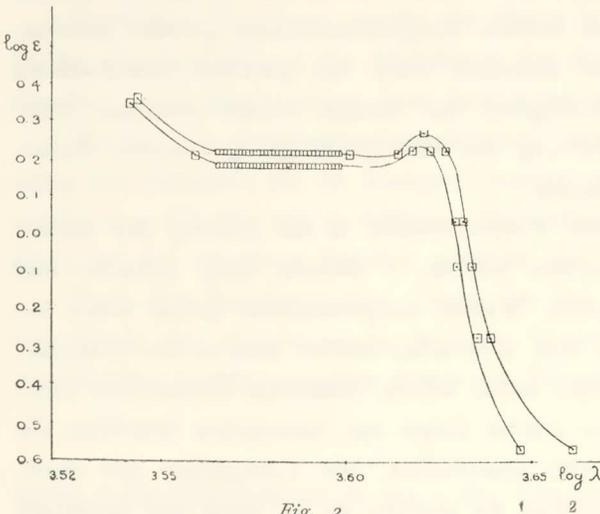


Fig. 2.

1 = AgJ-Grundkörper 2 = $\frac{n}{200}$ - AgClO₄

edrischen Anordnung der Atome im kristallisierten AgJ geschlossen wurde⁴, dass es in Bezug auf die Bindungsart näher dem unpolaren Diamanten steht als den eine Kochsalzstruktur aufweisenden Ionen-gittern, zu welchen auch AgBr gehört.

Da das gesamte übrige Verhalten des AgJ gegen diese Auffassung spricht⁵, könnte die Untersuchung einer optischen Eigen-

schaft in diesem Zusammenhang einen neuen Anhaltspunkt liefern. Wie gleich vorweggenommen sei, wird die Extinktion von AgJ durch adsorbierte

¹ Vergl. die Beobachtung von Fromherz, (l. c. S. 341, Fussnote) Über die nivellierende Wirkung der Streustrahlung im Falle der Absorptionskurve von an kolloidalem Bromsilber adsorbierten Erosin.

² Schell, Dissertation Leipzig 1910.

³ HILSCH u. POHL, *Zs. f. Phys.*

⁴ H. GRIMM u. A. SOMMERFELD, *Zs. f. Phys.* 36, 36 (1926).

⁵ vgl. K. FAJANS, *Zs. f. Krist.* 66, (1928) S. 332 und die zahlreichen Diskussionsbemerkungen gelegentlich der Bunsentagung, *Zs. f. Elektrochem.* 34, (1928) S. 468, 480, 518.

Ionen in ganz analoger Weise beeinflusst wie die von AgBr, so dass auch in Bezug auf die Oberflächenkräfte irgend ein charakteristischer Unterschied zwischen diesen beiden Halogeniden nicht gefunden werden konnte.

Messergebnisse. — Figuren 2 und 3 lassen zunächst erkennen, dass die Behandlung des Grundkörpers mit $n/20$ NaClO₄ und TiClO₄ keine merkliche Wirkung auf die Adsorptionskurve des AgJ hat. Dagegen kommt der Einfluss sowohl der AgClO₄ als auch der KJ-Lösung, deren Ag⁺ und J⁻ nach den bekannten Untersuchungen von A. Lottermoser u. a. an AgJ adsorbiert werden, deutlich zum Vorschein.

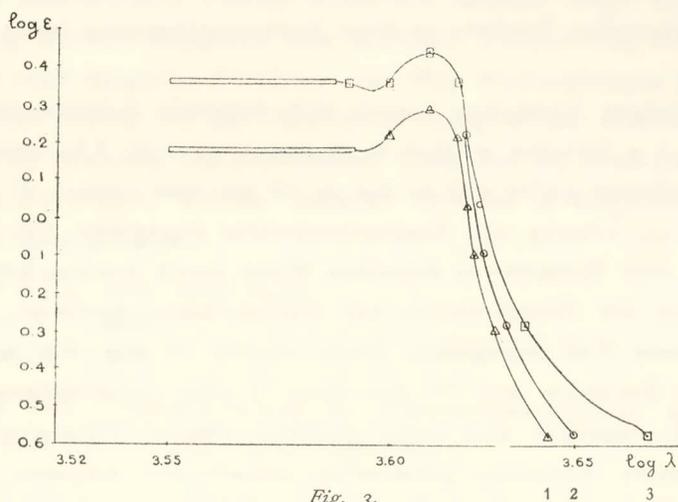


Fig. 3.

2 = AgJ-Grundkörper o = $\frac{1}{20}$ NaClO₄ und $\frac{1}{20}$ TiClO₄

1 = $\frac{n}{20}$ - KJ 3 = $\frac{n}{20}$ - AgClO₄

Obwohl das AgJ in Silbersalzlösung löslich ist¹, unter Bildung komplexer Ionen Ag₂J₂⁺ wird die Absorptionskurve desselben durch Baden in AgCl nicht erniedrigt, sondern erhöht und zwar bei der grösseren ($n/20$) Konzentration von AgClO₄ stärker als bei der kleineren ($n/200$).

Um eine etwaige oberflächliche Bedeckung des AgJ mit nicht ausgewaschenen Ag₂J₂⁺ Ionen kann es sich nicht handeln, denn dieses komplexe Ion hat nach Messungen von H. Fromherz und W. Menschick² ein Absorptionsmaximum bei 245,5 mμ und absorbiert in der Gegend von 420 mμ nicht

¹ K. HELLBIG, *Zs. f. anorg. Chem.*, **25**, (1900) S. 157.

² *Zs. f. physik. Chem.* (im Druck).

merklich. Wir müssen also den Effekt der Wirkung den am AgJ adsorbierten Ag-Ionen zuschreiben. Die Lage des Maximums bei 418μ wird nicht merklich verändert; es findet aber eine Erhöhung desselben und der ganzen Absorptionskurve sowohl durch die $n/20$ wie durch die $n/200$ statt.

2. BLEIJODID

Die Herstellung einer Bleijodidgelatineplatte mit der für unsere Zwecke erforderlichen Feinheit des Kornes und Gleichmässigkeit der Schicht bereitet zunächst Schwierigkeiten wegen der verhältnismässig grossen Löslichkeit des PbJ_2 ($1,33 \cdot 10^3$ Mol/Liter bei 15°) und der damit zusammenhängenden Tendenz zu einer Kornvergrösserung durch Ostwald-Reifung.

Nach einigen Versuchen erwies sich folgende Arbeitsweise als die geeignetste: 5 g Gelatine wurden in 20 ccm einer $2/m$ KJ-Lösung durch gelindes Erwärmen gelöst und zu der ca. 50° warmen Lösung 40 ccm einer $0,5 m$ $Pb(NO_3)_2$ -Lösung von Zimmertemperatur zugegeben. Die Emulsion wurde nach dem Erstarren in derselben Weise durch Auswaschen bis zum Verschwinden der Nitratreaktion mit Diphenylamin gereinigt, wie oben im allgemeinen Teil angegeben. Dann wurden 10 ccm der wieder geschmolzenen Emulsion mit 75 ccm einer 10 proz. Gelatinelösung bei 70° verdünnt. Es resultiert eine weiss getrübbte viskose Flüssigkeit, welche beim langsamen Abkühlen gallertartig erstarrt und langsam, durch die beginnende Ausscheidung des bei der höheren Temperatur gelösten PbJ_2 ($6,17 \cdot 10^3$ Mol/Liter bei 80°) sich gelb orange färbt. Dadurch, dass die Ausscheidung des PbJ_2 erst dann einsetzt, wenn die Gelatine bereits halbfest geworden ist, erreicht man eine ausserordentlich feine Verteilung des Salzes in derselben.

70 ccm der verdünnten Emulsion von 70° wurden auf eine horizontal gestellte Spiegelglasplatte (15×35) gegossen. Zur gleichmässigen Abkühlung ruhte die Platte auf einer dicken Asbestplatte und war mit einer grossen Glasglocke bedeckt. Man kann sehr schön beobachten, wie mit abnehmender Temperatur die ursprünglich weisse Emulsionsschicht, die nach kurzer Zeit auf der Platte zu einer weissen Gallerte erstarrt ist, immer tiefer gelb wird, bis die Intensität der Farbe nicht mehr weiter zunimmt.

Nach dem Trocknen wurde die Gleichheit der Schichtdicke an verschiedenen Stellen der Platte durch Messung des Extinktionskoeffizienten

für $\lambda = 5085$ kontrolliert. Es wurden Abweichungen bis zu 1,5% für ϵ gefunden, welche innerhalb der Einstellungsgenauigkeit der Gleichheitsstellung im König-Martens-Apparat bei der betreffenden Extinktion liegt. Bevor wir an die eigentliche Messung des Absorptionsspektrums der PbJ_2 -Gelatine-Platten herangingen, prüften wir die Lichtempfindlichkeit derselben.

Es ist bereits von Lüppo-Cramer¹ angegeben worden, dass PbJ_2 nach der Belichtung mit Sonnenlicht der physikalischen Entwicklung zugänglich ist. Wir konnten nach 2-stündigem Belichten mit Sonnenlicht und Vergleichen mit unbelichteten Platten weder mit bloßem Auge noch mit Hilfe des König-Martens-Apparates eine sichtbare Veränderung wahrnehmen.

Erst nach längerem Belichten eines PbJ_2 -Niederschlages in Gegenwart von Wasser konnte Jod mit Chloroform nachgewiesen werden.

Um die Wirkung von adsorbierten Ionen auf das Absorptionsspektrum des PbJ_2 zu prüfen, wurden einzelne Streifen in folgenden Lösungen 1 Minute lang gebadet:

$\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	m/20	m/40	m/100
KJ	m/20		
NaClO_4	m/20		

Nach dem Trocknen wurde ihr Absorptionsspektrum aufgenommen und mit dem des Grundkörpers verglichen.

Messergebnisse. — Schon durch Beobachtung mit bloßem Auge konnte man erkennen, dass die in m/20/ $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung gebadeten Platten, welche also Pb-Ionen absorbiert enthielten, einen, im Vergleich zu den unbehandelten Platten, tieferen Farbton angenommen hatten. In der Tat erscheint, wie aus Figuren 4 und 5 ersichtlich, des Absorptionsspektrum des PbJ_2 durch Behandlung mit m/20 und m/40 Bleinitrat-Lösung stark erhöht, bezw. nach längeren Wellen verschoben.

Die Stärke der Verschiebung hängt von der Konzentration der zur Tränkung der Platten angewandten $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung ab, also offenbar von der Menge der adsorbierten Pb^{++} -Ionen. Für die im m/100 gebadeten Streifen findet sogar eine Erniedrigung der Extinktion statt, da sich hier zwei Effekte überlagern, wie schon vorher erwähnt wurde, bedingt durch die Herauslösung von PbJ_2 aus der Gelatineschicht. Auch die in KJ- und

¹ *Zs. f. wissenschaftl. Photographie*, 1903, S. 35.

NaClO₄-Lösung gebadeten Streifen zeigten eine Erniedrigung ihrer Extinktion bzw. eine Verschiebung ihrer Absorptionskurve nach kürzeren Wellenlängen, die jedoch nicht reeller Natur zu sein braucht. Es wurde

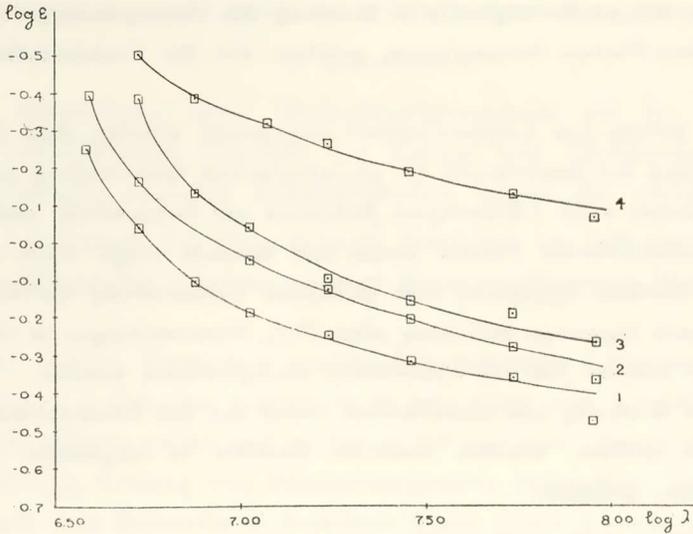


Fig. 4.

1 = PbJ₂ in $\frac{n}{100}$ Pb(NO₃)₂ - gebadet 2 = PbJ₂-Grundkörper
 3 = $\frac{n}{40}$ - Pb(NO₃)₂ 4 = $\frac{n}{20}$ - Pb(NO₃)₂

nämlich durch Kontrollversuche festgestellt, dass allein durch 1 minutiges Baden eines PbJ₂-Plattenstreifens in destilliertem Wasser ebenfalls eine Erniedrigung der Extinktion verursachte wegen Herauslösen von Bleijodid.

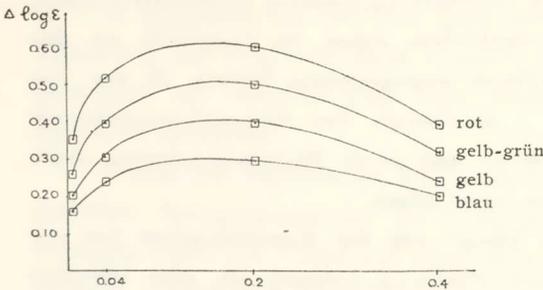


Fig. 5.

Von einer Sättigung der benutzten Lösung mit PbJ₂ wurde Abstand genommen, da beim Trocknen der Streifen durch Abscheidung von PbJ₂ eine neue absorbierende Schicht entstehen würde.

Die Tatsache der Verstärkung der Absorption des PbJ₂ durch absorbierte Blei-Ionen wird durch folgende Versuche gestützt:

Fällt man PbJ₂ in Gegenwart von überschüssigen Pb-Ionen, so ist die Farbe des Niederschlages etwas tiefer, als wenn die Fällung in Gegenwart von Überschuss von Jod-Ionen stattfindet. Es wurden folgende Versuche angestellt.

1. Zu 10 ccm einer 1/molaren KJ-Lösung wurden einige Tropfen einer verd. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung hinzugegeben. Die über dem Niederschlag stehende Lösung enthält überschüssige J-Ionen in einer Konzentration von weniger als 1 Mol/Liter. 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 Burrage¹ am System PbJ_2 -KJ- H_2O ist nämlich bekannt, dass oberhalb einer Konzentration von 1,5 Mol KJ/Liter, die blassgelbe Doppelverbindung $\text{PbJ}_2 \cdot \text{KJ} \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ sich bildet, die dem beigemengten PbJ_2 -Bodenkörper einen helleren Farbton verleihen würden.

2. Zu 10 ccm einer 1/molaren $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung wurden einige Tropfen KJ-Lösung hinzugegeben. Der Farbton des ausgefallenen PbJ_2 , der Pb^{++} -Ionen adsorbiert enthält, ist etwas tiefer als der vom Versuch 1, dessen Oberfläche mit J^- -Ionen beladen ist.

Es ist auch möglich den tiefer gefärbten Bleikörper durch überschüssige J^- -Ionen in den hellgelben Jodkörper überzuführen und umgekehrt.

3. MERKURIJODID. (Gelbe und rote Modifikation).

In derselben Weise wurden HgJ_2 -Emulsionsplatten der gelben und roten Modifikation mit Gelatine bzw. Gummi-arabikum als Bindemittel hergestellt und die Beeinflussung ihrer Absorptionsspektren durch Hg^{++} -Ionen und J^- -Ionen untersucht. Es konnten hier nur Erniedrigungen der Extinktion beobachtet werden, die auf der Bildung von in diesem Absorptionsgebiet nicht absorbierenden leichtlöslichen Komplexsalzen beruht.

4. MERKUROJODID

Die Herstellung der HgJ_2 Emulsionsplatten erfolgte im wesentlichen nach der von Lüppe-Cramer² angegebenen Vorschrift unter Einhaltung der dort erwähnten Vorsichtsmaßregeln zur Vermeidung einer Aus-

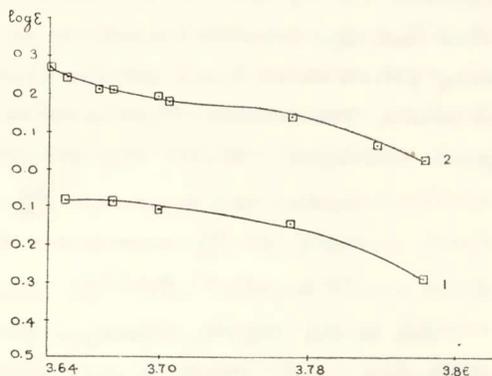


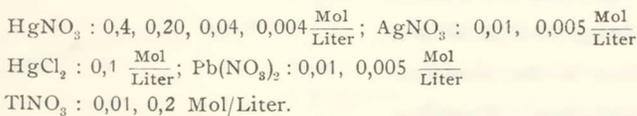
Fig. 6.

2= HyJ_2 -Grundkörper (rote Modifikation) 1= $\frac{11}{20}\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$

¹ BURRAGE, *J. Chem. Soc.*, 1926, S. 1708.

² LÜPPE-CRAMER, l. c.

flockung desselben. Wir konnten in Übereinstimmung mit Lüppo-Cramer feststellen, dass beim Überschreiten einer gewissen Menge Salpetersäure, die man dem 10 gr HgNO_3 zur Auflösung der basischen Oxyde hinzugeben muss, das Hg_2J_2 sehr rasch in der Gelatine ausflockt. Löst man jedoch HgNO_3 in 100 ccm H_2O und gibt zur Auflösung der basischen Oxyde nur 1 ccm konz. Salpetersäure hinzu, so erhält man bei der Fällung mit KJ eine ausserordentlich feinkörnige hellgelbe Emulsion von grosser Beständigkeit, die sehr wenig lichtempfindlich ist, wie es gerade für unsere Absorptionsmessung sehr erwünscht war. Zur Kontrolle belichteten wir die hergestellten HgJ_2 -Gelatineplattenstreifen längere Zeit mit der zur Absorptionsmessung dienenden Lichtquelle des König-Martens-Spektralphotometers und verglichen ihre Absorptionsspektren, um einer etwaigen Rückreaktion zuvorzukommen, sofort nach dem Belichten mit dem der unbelichteten Platten. Es zeigte sich keine Verschiedenheit der beiden Spektren, so dass wir sicher sein konnten, dass während der Aufnahmen, bei der viel geringere Lichtmengen als beim Kontrollversuch auf die Platte fielen, keine Veränderung des Absorptionsspektrums durch photochemische Zersetzung eintritt. Wegen der Schwerlöslichkeit des Hg_2J_2 ($3 \cdot 10^{-10}$ Mol/Liter) war die Möglichkeit gegeben auch andere Schwermetallkationen wie Ag^+ - und Pb^{++} - an dessen Oberfläche absorbieren zu lassen, ohne dass eine doppelte Umsetzung zu befürchten wäre und somit die Wirkung gitterfremder Ionen auf das Absorptionsspektrum des HgJ -Kristalles zu prüfen. Verschiedene Plattenstreifen gleicher Extinktion wurden in folgende Lösungen 1 Minute lang gebadet:



Die in den HgNO_3 -Lösungen gebadeten Streifen wurden nicht ausgewaschen, weil durch einen Vorversuch festgestellt war, dass die Änderung des Absorptionsspektrums durch HgNO_3 von der Konzentration der Lösung in einer bemerkenswerten Weise abhängt. Diese Plattenstreifen wurden nach dem Abtropfen gleich getrocknet. Trägt man die Erhöhung der Extinktion für eine Wellenlänge $\lambda = 5560$ gegen die Konzentration der Badeflüssigkeit auf, so erhält man eine Kurve, die zunächst stark ansteigt, um bei höherer Konzentration wieder langsam abzufallen. Der aufsteigende

Teil der Kurve erinnert an eine Absorptionsisotheme, die jedoch bei grösseren Konzentrationen durch das Hinzukommen eines zweiten Faktors von ihrer Sättigungslinie sich wieder entfernt (Figur 6). Es lässt sich zeigen, dass diese Abnahme der Extinktion bei hoher Konzentration der HgNO_3 -Flüssigkeit offenbar durch Bildung einer Komplexverbindung zwischen HgNO_3 und Hg_2J_2 , die im Sichtbaren nicht absorbiert, zustande kommt. Wir haben die Hg_2J_2 -Gelatinetrockenschicht von der Glasplatte abgehoben und in ein Reagenzglas mit konz. HgNO_3 -Lösung eingeworfen. Man kann beobachten, dass im ersten Augenblick die Gelatineschicht einen tieferen Farbton annimmt, und nach einigen Minuten aber vollkommen farblos wird unter vollkommener Auflösung. Das gleiche Abbiegen der Kurve von der Sättigungslinie findet auch für alle

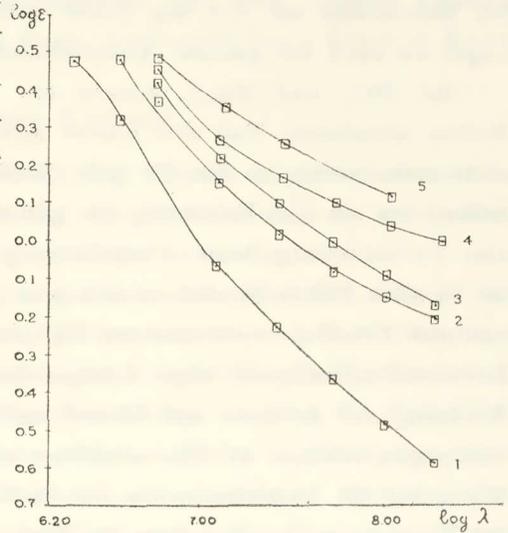


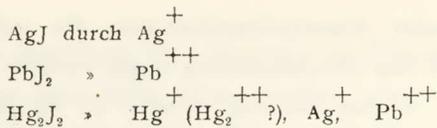
Fig. 7.

1= Hg_2J_2 -Grundkörper 2=0.004 mol. HgNO_3
3=0.4 mol. HgNO_3 4=0.04 mol. HgNO_3 5=0.2 mol. HgNO_3

anderen Wellenlängen, wie aus der Kurvenschar ersichtlich ist, statt. (Fig. 6). Daraus entnimmt man auch, dass die Erhöhung der Extinktion bzw. die Verschiebung des Spektrums ins Rot bei allen Konzentrationen im langwelligen Gebiet viel grösser ist als im violetten Teil des Spektrums.

Durch Adsorption von Ag^+ - und Pb^{++} -Ionen an der Kristalloberfläche wird das Absorptionsspektrum erhöht und zwar ist die Wirkung durch Pb^{++} -Ionen wesentlich grösser als durch Ag^+ -Ionen. Dagegen konnte durch HgCl_2 , TEClO_4 , TINO_3 keine Änderung konstatiert werden. Durch J^- -Ionen nimmt die Extinktion stark ab, infolge von Komplexbildung. Die Kontrollversuche mit Wasser, NaNO_3 , NaClO_4 -Lösung waren negativ.

Zusammenfassung. — Auf Grund der im obigen beschriebenen Versuche liess sich in folgenden Fällen eine Beeinflussung der Lichtabsorption von gefärbten schwerlöslichen Halogeniden durch farblose adsorbierte Ionen feststellen:



Im Falle von AgJ besteht die Veränderung in einer Erhöhung sowohl des Maximums bei 418 mμ (ohne eine merkbliche Verschiebung seiner Lage) als auch der ganzen Absorptionskurve.

Bei PbJ₂ und Hg₂J₂ konnte nur der vom Maximum zu längeren Wellen abfallende Teil der Kurve untersucht werden und es lässt sich nicht entscheiden, ob die für jede Wellenlänge gemessene Erhöhung der Adsorption als eine Erhöhung der ganzen Absorptionsbande oder nur als eine Verbreiterung bezw. Verschiebung nach längeren Wellen zu deuten ist. In allen Fällen handelt es sich hier genau wie bei dem früher gemeinsam mit Fromherz untersuchten Fall des AgBr um eine Einwirkung von Schwermetallkationen ohne Edelgascharakter, deren stark deformierende Wirkung auf Anionen auf Grund zahlreicher Eigenschaften deren Verbindungen bekannt ist. Die adsorbierenden Kationen scheinen in analoger Weise auf die Lichtabsorption der Salze einzuwirken, wie eine Erhöhung der Temperatur, durch welche bei Verbindungen der untersuchten Art eine Vertiefung der Farbe herbeigeführt wird, also im Sinne einer Auflockerung des Gitters, d. h. Störung seiner normalen symmetrischen Struktur.

ΠΕΡΙΛΗΨΙΣ

Ἐκ τῶν κάτωθι περιγραφομένων πειραμάτων περὶ τῆς ἐπιδράσεως κατιόντων μὲ χαρακτηριστῆρα ἠλεκτρονίων μὴ εὐγενῆ ἀπερροφημένων ἐπὶ τῆς ἐπιφανείας κρυστάλλων ἐγχρώμων ἀλάτων ὡς πρὸς τὸ φάσμα ἀπορροφήσεως αὐτῶν συνάγονται τὰ ἑξῆς:

Τὰ ἰόντα ταῦτα παραμορφοῦσι τὰς τροχιὰς τῶν ἠλεκτρονίων τῶν ἀνιόντων τῶν ἀλάτων, προκαλοῦντα οὕτω ἐλάττωσιν τῆς ἐνεργείας τῆς ἀπαιτουμένης πρὸς ἀνύψωσιν ἑνὸς ἠλεκτρονίου ἀπὸ μιᾶς τροχιᾶς εἰς ἄλλην ὑψηλοτέραν. Ἡ ἐλάττωσις αὕτη ἐν τῇ γλώσῃ τῶν φασμάτων ἀπορροφήσεως σημαίνει μετατόπισιν αὐτῶν πρὸς μεγαλύτερα μήκη κύματος (μικρότερα λν).

Τοιοῦτου εἴδους μετατοπίσεις ἀνευρέθησαν πειραματικῶς διὰ τῆς παρουσίας ἐργασίας εἰς τὰς ἑξῆς περιπτώσεις:

Κρυστάλλοι ἐγχρώμων ἀλάτων

Ἀπορροφηθέντα κατιόντα



Ἡ δράσις ἀπερροφημένων κατιόντων φαίνεται λοιπὸν κατὰ τὴν παροῦσαν θέσιν τοῦ ζητήματος νὰ ἔχη τὰς αὐτὰς αἰτίας ὅπως ἡ ἀλλοίωσις τῶν φασμάτων ἀπορρόφησεως δι' ὑψώσεως τῆς θερμοκρασίας.

ΓΕΩΛΟΓΙΑ.—Geologische Untersuchungen auf den Inseln Cypern und Rhodos* von *H. Carl Renz*. Ἀνεκοινώθη ὑπὸ κ. Κωνστ. Α. Κτενᾶ.

I. Cypern (CYPRUS).

Meine während mehrerer Wochen auf Cypern (Cyprus) vorgenommenen Untersuchungen hatten das Ziel, die Altersstellung der am Aufbau der nördlichen Gebirgskette beteiligten Kalke zu studieren.

Diese Kalke und Dolomite, die als schmales Band den Kamm der cyprischen Nordkette (Kyrenian range) bilden, wurden von C. V. Bellamy¹ unter dem Sammelnamen "Trypanian Series," vergleichsweise der Kreide zugeteilt. Irgendwelche wegleitende Fossilien fehlten bis jetzt; die Kalke stehen aber nach C. V. Bellamy in ihrer westlichen Hälfte in Verbindung mit nummulitenhaltigen verkieselten Kalken und schiefrigen Mergeln, den sogenannten «Lapithos beds», die gleichfalls noch zu den Trypanian Series gezogen werden. Die Trypanian Series wären daher ihrem Alter nach allgemein als Kreide-Eozän zu bezeichnen.

Nach C. V. Bellamy werden die Gesteine der Trypanian Series als Kern der Nordkette beiderseits von obereozänen oder oligozänen Flyschsedimenten eingesäumt, den "Kythraean Series," dieses Autors.

Die Klärung der stratigraphischen Stellung der Trypanian Series wird durch mehrfache Umstände erschwert, so durch die schon teilweise stark kristalline Beschaffenheit der Kalke, durch das häufige Dazwischentreten ophiolithischer Eruptiva, durch die verwickelten Lagerungsverhältnisse und namentlich durch die Lockerung und Verschleierung des ursprünglichen, d. h. praeneogenen tektonischen Gebäudes durch einen vielerorts hoch hinaufreichenden Überguss jüngerer Ablagerungen (Neogen, Quartär).

* ΚΑΡΟΛΟΥ ΡΕΝΤΣ.— Γεωλογικαὶ ἔρευναι εἰς τὰς νήσους Κύπρον καὶ Ρόδον.

¹ C. V. BELLAMY and A. J. JUKES BROWNE, The Geology of Cyprus. Plymouth, 1905. Referate mit Literaturverzeichnissen in "The Geology of the British Empire," von F. R. C. REED, London 1921, S. 15-21 und "Kleinasien," von A. PHILIPPSON (Handbuch der regionalen Geologie V. 2) S. 137-139.