

## Über technische Thionatchemie.

### 1. Mitteilung, Chemie des Goldschwefels.

Von Dr. CHRISTIAN J. HANSEN, Essen-Stadtswald.

(Eingeg. 3. Mai 1932.)

(Fortsetzung u. Schluß aus Heft 31, S. 508.)

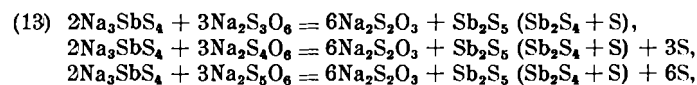
#### d) Fällung mit Polythionaten (DRP. 335 600)<sup>7)</sup>.

Bei dem dritten neuen Verfahren wird eine Lösung von Natriumsulfantimoniat langsam und unter guter Rührung in eine Polythionatlösung einlaufen gelassen. Erwärmen ist auch hier nicht erforderlich. Das Polythionat setzt sich dann ähnlich wie mit freiem mit dem im Sulfantimoniat enthaltenen Schwefelnatrium ziemlich schnell, wenn auch nicht augenblicklich, in Thiosulfat um, während das Tetrasulfid-Schwefelgemisch ausfällt. Die Fällung ist von einwandfrei gelber bis oranger Farbe. Auch hier tritt weder ein Geruch nach Schwefelwasserstoff noch mehr als spurenweise nach schwefliger Säure auf, so daß die Umsetzung in offenen Gefäßen vorgenommen werden kann. Das fertige Produkt ist von einwandfreier Vulkanisationsfähigkeit.

Auch hier ist wie in den oben beschriebenen Fällen auf die Reaktion der Fällungsflüssigkeit sorgfältig zu achten. Bekanntlich reagieren alle Polythionatlösungen stets merklich sauer, da sich darin dauernd die bekannten Zersetzungsvorgänge in der Richtung Sulfat- und Schwefelbildung abspielen, wobei stets kleine Mengen freier schwefliger Säure nachzuweisen sind. Wird jedoch die Sulfantimoniatlösung zu schnell zugegeben, so wird diese kleine Menge schwefliger Säure zu schnell verbraucht, und es kann sich Sulfantimoniat in kleiner Menge in der Lösung anreichern. Damit entsteht eine ganz schwach alkalische Reaktion der Fällungsflüssigkeit. Hinzu kommt, daß die Sulfantimoniatlösungen leicht etwas aus dem zu ihrer Herstellung benutzten Schwefelnatrium stammende Soda enthalten, die ebenfalls eine alkalische Reaktion der Fällungsflüssigkeit hervorrufen kann, vor allem, wenn das Sulfantimoniat so schnell zugegeben wird, so daß die Soda nicht mit dem Polythionat zur Reaktion kommt. Es ist also hier ganz besonders sorgfältig auf die Reaktion der Flüssigkeit zu achten und etwa durch Zugabe von kleinen Mengen Säure dem Auftreten einer alkalischen Reaktion rechtzeitig entgegenzuwirken.

Die Umsetzung kann auch mit kristallisiertem Schlipfeschen Salz durchgeführt werden. Sie erfordert dann lediglich besonders gute Rührung, damit sich das feste Salz nicht am Boden des Umsetzungsgefäßes absetzt.

Für die Umsetzung gelten folgende, bisher nicht bekannte Gleichungen (13):

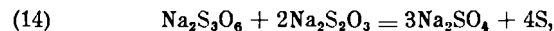


und zwar ganz unabhängig davon, welches Polythionat benutzt wird. Die Umsetzungen sind quantitativ. Das im Sulfantimoniat enthaltene wasserlösliche Sulfid reagiert also mit dem Polythionat genau so, als wenn es nicht mit Antimonsulfid zu einem Doppelsalz vereinigt wäre. Man kann daher mit Sulfantimoniaten gerade so wie mit Schwefelnatrium den Molgehalt einer Polythionatlösung ermitteln.

Besonders interessant ist noch die Untersuchung des Gehaltes der erhaltenen Fällungen auf nicht gebundenen Schwefel. Wird entsprechend der Gleichung 13 Trithionat verwandt, so entsteht genau wie bei der Fällung etwa mit Schwefelsäure nach Gleichung 3 ein Gemisch der

Zusammensetzung  $\text{Sb}_2\text{S}_4 + \text{S}$ , das an Schwefelkohlenstoff rund 8% Schwefel abgibt. Bei der Verwendung von Tetra- und Pentasulfid entstehen Produkte mit höheren Schwefelgehalten. Praktisch kommen nur Tri- und Tetrathionat in Frage, welches letzteres ein Produkt mit 25,65% freiem Schwefel erwarten läßt.

Versuche ergaben in Übereinstimmung hiermit, daß frisch hergestellte Ablaugen der Antimonzinnerherstellung (siehe III), die dann etwa 80% ihres Polythionatgehaltes als Tri-, 20% als Tetrathionat enthalten, Fällungen mit 12 bis 15% freiem Schwefel liefern, entsprechend einem errechneten Gehalt bei 20% Tetrathionat von 13,4%. Länger gestandene Lösungen ergaben höhere Schwefelgehalte bis zu 20% und mehr. Tatsächlich nimmt der Gehalt von Trithionat-Thiosulfatlösungen beim Stehen unter Bildung von höheren Polythionaten, insbesondere Tetrathionat, ab, da Trithionatlösungen nascierenden Schwefel anlagern, wie in einer späteren Mitteilung noch näher gezeigt werden wird, und wie dies auch von anderer Seite festgestellt worden ist<sup>8)</sup>. Bekanntlich zerfallen solche Lösungen schon beim Stehen, schneller in der Wärme in Sulfat und Schwefel nach der Gleichung 14:



wie dies zuerst von Feld<sup>9)</sup> festgestellt worden ist. Der hier gebildete Schwefel tritt jedoch zuerst kaum in Erscheinung, sondern wird vom Trithionat angelagert, genau so, wie dies bei der Reaktion von Trithionat mit Schwefelwasserstoff der Fall ist, wo zuerst ebenfalls eine Schwefelabscheidung nicht eintritt. Dieser Vorgang ist nicht unerwartet, da bekanntlich Tetra- und Pentathionat durch Sulfit bereits in der Kälte zu Trithionat entschwefelt werden<sup>10)</sup>.

### III. Roter Goldschwefel, Antimonzinner, $\text{Sb}_2\text{S}_3$ .

Über die technische Herstellung und die dabei sich abspielenden Reaktionen sind in der Literatur einwandfreie Angaben nicht enthalten. Es wird noch erheblicher experimenteller Arbeit bedürfen, um die sich bei der Reaktion zwischen Thiosulfat und Antimonsalzen, insbesondere Antimontrichlorid, abspielenden Vorgänge vollständig aufzuklären.

Den ersten wichtigen Schritt zur Aufklärung dieser Vorgänge verdanken wir v. Szilágyi<sup>11)</sup>, der nachgewiesen hat, daß die erste Phase der Reaktion in der Bildung komplexer Stibiothiosulfate besteht. Verdünnt man z. B. eine Antimonchloridlösung mit Wasser, so scheidet sich bekanntlich Antimonoxychlorid ab. Wird dagegen eine solche Lösung in eine konzentrierte Thiosulfatlösung eingegossen, so bleibt sie vor allem in der Kälte zunächst eine Zeitlang klar, und es hat sich gezeigt, daß sich hierbei Stibiothiosulfate der Formel  $\text{Me}_3\text{Sb}(\text{S}_2\text{O}_3)_3$  bilden, die sich teilweise in kristallisiertem Zustande abscheiden lassen, so z. B. das K- und das Rb-Salz. Das Na-Salz ist zwar als solches nicht isolier-

<sup>8)</sup> Foerster u. Hornig, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 125, 86 [1922].

<sup>9)</sup> D. R. P. 272 475.

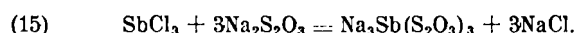
<sup>10)</sup> F. Raschig, Ztschr. angew. Chem. 33, 260 [1920]. A. Kurtenacker, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 134, 265 [1924], usw.

<sup>11)</sup> v. Szilágyi, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 113, 69 [1920].

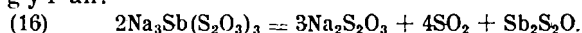
<sup>7)</sup> Chem. Ztrbl. 1921, II, 1056.

bar, doch besteht an seiner Bildung kein Zweifel. Beim Stehen bei gewöhnlicher Temperatur, noch schneller beim Erwärmen, scheiden sich dann gelbe bis rote Sulfidfällungen ab, und es ist möglich, den gesamten Antimongehalt in wenigen Stunden vollständig zur Abscheidung zu bringen. Die Lösung enthält dann große Mengen Polythionate, insbesondere Trithionat.

Formelmäßig drückt sich die Bildung des Komplexsalzes folgendermaßen aus:



Für die weitere Umsetzung zu Sulfid gibt v. Szilágyi an:



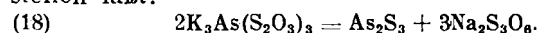
Es soll also zunächst kein Trisulfid, sondern ein Oxysulfid entstehen, wie man das auch an anderen Stellen der Literatur gelegentlich angegeben findet, ferner Thiosulfat und schweflige Säure.

Er führt auch Analysen der so erhaltenen roten Sulfidfällungen an, nach denen das Verhältnis von Sb : S zu 2 : 1,83 gefunden wurde. Daß es sich dabei aber um ein Oxysulfid gehandelt hat, erscheint, wie wir noch sehen werden, zweifelhaft, da nicht geprüft worden ist, ob die Präparate mit Weinsäure extrahierbares freies Oxyd enthalten haben.

In einer Arbeit von Norton<sup>12)</sup> wird über die Einwirkung von Thiosulfat auf Metallsalzlösungen berichtet und für den Fall des Arsens angegeben, daß sich hierbei zunächst ebenfalls wie beim Antimon ein ganz gleich zusammengesetztes Doppelsalz bildet, das sich wie folgt zersetzen soll:

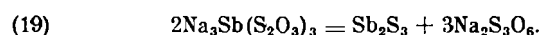


wobei jedoch die vorangehende Bildung von Polythionat angenommen werden muß, das beim Kochen in bekannter Weise in Sulfat, schweflige Säure und Schwefel zerfällt, und wonach sich also die Gleichung 18 aufstellen läßt:



Die beiden letzten Gleichungen haben schon deshalb mehr Wahrscheinlichkeit für sich als die Gleichung 16, weil Thiosulfat und schweflige Säure bei höherer Temperatur nebeneinander nicht beständig sind, sondern alsbald Polythionat und schließlich Sulfat usw. ergeben. Hiernach würde also das nach (18) primär entstehende Trithionat in Sulfat, schweflige Säure und Schwefel übergehen und somit der Endzustand der Gleichung 17 erreicht werden.

Für die Erzeugung von Antimontrisulfid würde dann entsprechend anzunehmen sein:



Für die Vulkanisation des Kautschuks sind Präparate der Zusammensetzung, wie sie v. Szilágyi erhalten hat, nicht brauchbar, da sie einerseits zu dunkel sind und beim Vulkanisationsprozeß in Schwarz umschlagen, andererseits der Oxydgehalt einen Verlust an färbender Substanz darstellt.

Antimonchloridlösungen erfordern nun bekanntlich einen erheblichen Überschuß an Salzsäure, und zwar von 1,5 bis 2 Mol HCl je Mol SbCl<sub>3</sub>. Auch die von v. Szilágyi angewandten Chloridlösungen enthielten einen solchen Überschuß. Solche Lösungen ergeben jedoch bei der Umsetzung mit Thiosulfatlösungen dunkel-

rote Produkte, die bei dem Vulkanisationsprozeß nicht genügend hitzebeständig sind, da sie Neigung zeigen, in schwarzes Trisulfid überzugehen, und Oxyd oder Oxychlorid enthalten. Auch wenn man über die von ihm benutzte Menge von 3 Mol Thiosulfat auf 1 Mol Antimonchlorid erheblich hinausgeht, wird daran nichts geändert. Es müssen vielmehr säurebindende Mittel wie Soda zugegeben werden. Doch genügt es nicht, nur die in der Antimonchloridlösung enthaltene überschüssige Salzsäure zu neutralisieren, sondern es muß darüber hinaus noch etwa die Hälfte des gebundenen Chlors gebunden werden. Es genügt daher auch nicht, mit einer stöchiometrisch neutralen Antimonchloridlösung zu arbeiten, wie man sie aus Antimonoxyd und der berechneten Menge Salzsäure durch Zusatz von 1,5 bis 2 Mol NaCl leicht erhalten kann. Ein technisch brauchbarer Ansatz erfordert also je nach dem gewünschten Farbton und der verlangten Hitzebeständigkeit je Mol Antimonchlorid etwa 4,5 Mol Thiosulfat und etwa 1,5 Mol NaOH oder die entsprechende Menge Soda über die zur Neutralisation der in der Chloridlösung enthaltenen Menge freier Salzsäure hinaus. Erhöht man den Alkalizusatz, so wird die Nuance der Fällung gelber, doch tritt dann gleichzeitig ein mit steigendem Alkalizusatz steigender Oxydgehalt auf, und zwar bei gelben Fällungen von 20 und mehr Prozent.

Wird die Umsetzung bei 40 bis 50° durchgeführt, dann findet man nach völliger Abscheidung des Antimons, wozu mehrere Stunden erforderlich sind, je Mol angewandten Antimonchlorides in der Salzlösung etwa 1,25 Mol Polythionat, das zu  $\frac{1}{5}$  aus Tetra-, zu  $\frac{4}{5}$  aus Trithionat besteht, daneben etwa die gleiche oder etwas größere Menge unverbrauchten Thiosulfates. Das letztere hat sich also nur zum Teil an der Umsetzung beteiligt und ist nur erforderlich gewesen, um die Abscheidung von basischen Antimonverbindungen herunterzudrücken.

Vergleicht man diesen Befund mit Gleichung 19, so würde man daraus eine Bestätigung ihrer Richtigkeit abzuleiten geneigt sein. Sie erfordert je Mol Antimonchlorid den Verbrauch von 3 Mol Thiosulfat und die Entstehung von 1,5 Mol Trithionat. Angewandt werden je Mol Antimonchlorid knapp 4,5 Mol Thiosulfat, von denen etwa 1,3 Mol in der umgesetzten Reaktionsflüssigkeit wiedergefunden werden, so daß sich tatsächlich etwa 3 Mol Thiosulfat an der Umsetzung beteiligt haben. Ebenso würde mit der Gleichung 19 auch die Menge des gebildeten Trithionates übereinstimmen, wenn man bedenkt, daß bei der Reaktionstemperatur von 40 bis 50° sich ein Teil bereits zusammen mit Thiosulfat nach (14) in Sulfat und Schwefel umgesetzt haben muß, worauf auch schon die Bildung des Tetrathionates hindeutet. Dies entsteht, wie oben bereits angedeutet wurde, aus Trithionat und naszierendem Schwefel. Freien Schwefel enthalten die so erzeugten Fällungen in Übereinstimmung mit dieser Ansicht auch nicht.

Wir wollen daher einstweilen annehmen, daß die Gleichung 19 den Vorgang rein mengenmäßig richtig darstellt. Allerdings reicht sie nicht aus, um die Umsetzung dann zu erklären, wenn etwa die Hälfte des im Antimonchlorid enthaltenen Chlors durch Alkalizusatz gebunden wird. In diesem Falle, der einer der schwierigsten auf dem noch in vieler Beziehung ungeklärten Gebiet der Polythionate darstellt, handelt es sich wohl auch um die Rolle der Dithionsäure, deren Eigenschaften und deren Verhältnis zu den anderen Polythionsäuren noch der Klärung bedarf.

Im Falle der Gleichung 19 liegt die Sache dann formal gesehen so, daß das Trithionat durch Zu-

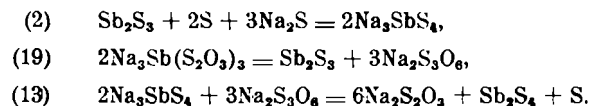
<sup>12)</sup> Die bei v. Szilágyi angeführte Literaturstelle: Norton, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 28, 223 [1901], enthält dafür keine Angaben. Es war nicht zu ermitteln, woher v. S. sie entnommen hat.

zusammentreten eines unveränderten Thiosulfations mit einem entschweiften Rest eines solchen entsteht, wobei der im letzteren Falle abgegebene Schwefel zur Bildung des Antimonsulfides gedient hat.

#### IV. Kombination der Herstellung des gelben Goldschwefels ( $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S}$ ) mit der des roten Antimonzinnobers ( $\text{Sb}_2\text{S}_5$ ).

Die Betrachtung der Herstellungsverfahren des gelben und roten Goldschwefels unter dem Gesichtspunkt der einheitlichen Betriebsverbindung zeigt, daß beide Verfahren innerhalb eines einheitlichen Betriebes organisch miteinander verbunden werden können, wodurch sich sowohl die Vermeidung betrieblicher Schwierigkeiten (Schwefelwasserstoffentwicklung) als auch eine erhebliche Herabsetzung der Herstellungskosten erreichen läßt. Es ist dies einmal bei der Herstellung des gelben Goldschwefels die Ersparnis an Fällungssäure, andererseits bei der Herstellung des roten die Ersparnis des Schwefelnatriums zur Regeneration der dabei anfallenden Polythionatlösungen zu

Thiosulfat. Wie eine Zusammenstellung der Gleichungen 2, 13 und 19 zeigt, geht dabei der Verbrauch an Schwefelnatrium auf die Hälfte zurück. Bei der Vereinigung der Verfahren nach II d und III in einem Arbeitsgang können auf 1 Mol  $\text{Sb}_2\text{S}_3 + \text{S} = 404$  Teile, 1 Mol  $\text{Sb}_2\text{S}_5 = 340$  Teile erzeugt werden.



Praktisch wird die Menge des roten Produktes kleiner sein, da die Umsetzung nach Gleichung 19 etwas weniger Trithionat ergibt, als die Gleichung erwarten läßt, und zwar wegen der unvermeidlichen Sulfatbildung.

Man hat es jedoch durchaus in der Hand, das Mengenverhältnis zu beeinflussen durch Erzeugung des gelben Goldschwefels mit schwefliger Säure nach II b und zusätzliche gesonderte Regenerierung der bei der Herstellung des roten Sulfides anfallenden Trithionatlösung mit Schwefelnatrium. [A. 46.]

## VERSAMMLUNGSBERICHTE

### Kaiser Wilhelm-Institut für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem.

Colloquium. Dahlem, Montag, 20. Juni 1932.

Vorsitzender: Prof. Dr. M. Polanyi.

H. Zocher: „Über die Perrinsche Lamellenschichtung und einige Beobachtungen an Mesophasen.“

Vortr. berichtet über Versuche gemeinsam mit Herrn Jakobowitz über die Ursache der Ausbildung von Schichten diskreter Dicke in dünnen Lamellen. Die Schichtung beruht nicht auf einer Grenzflächenwirkung (Friedell, Perrin), sondern auf der Bildung smektischer Phasen. Alle Substanzen, die derartige Mesophasen zu bilden vermögen, zeigen auch eine Lamellenschichtung. Die Hauptsymmetrieachse der Schichten steht senkrecht zur Lamellenfläche. Lamellenstruktur bei Glycerin-Rohrzucker (Perrin) findet Vortr. nicht, auch nicht das Auftreten smektischer Phasen. Die Schichtung beruht auf der Ausbreitung smektischer Tröpfchen in der Lamelle. Sie tritt auch auf, wenn die Phasen in einer isotropen Lösung der betreffenden Substanz ausgespannt sind und nicht an Luft grenzen. Die Begünstigung der Schichtenbildung durch Farbstoffzusatz beruht auf deren Wirkung auf die Ausbreitung der smektischen Phase, ein Zusammenhang zwischen der Fluoreszenz und der Wirksamkeit (Perrin) besteht nicht. Die Vorläuferregel, daß smektische Phasen positiv doppelbrechend sind, ist nicht immer gültig. Es kann auch das umgekehrte Vorzeichen auftreten, was Vortr. im einzelnen begründet.

Diskussion: Hahn weist darauf hin, daß Salze von Fettsäuren, die mit gleich-ionigen Radiumsalzen isomorph auskristallisiert sind, ein sehr verschiedenes Emaniervermögen zeigen, das in charakteristischer Weise von dem organischen Molekülteil bedingt wird. Die Möglichkeit, daß hierfür die Ausbildung smektischer Orientierungen maßgebend ist, hält Vortr. für nicht wahrscheinlich. — Hermann betont die aus röntgenographischen Untersuchungen erschlossene Möglichkeit, daß in smektischen Phasen auch andere Ordnungen auftreten, bei denen die stäbchenförmigen Teilchen nicht senkrecht zur Phasenausdehnung und parallel zueinander stehen, sondern zur Phasenausdehnung in einem bestimmten Winkel geneigt sein können. —

K. Herzfeld: „Bemerkungen über die Theorie der künstlichen Doppelbrechung.“

Vortr. führt im einzelnen aus, daß es z. Z. nicht möglich ist, die durch einseitige Beanspruchung an einem kubischen Gitter erzeugte akzidentelle Doppelbrechung quantitativ zu berechnen. Die aus der Lorenz-Lorenz-Kraft und unter Berücksichtigung der durch die Deformation veränderten Lage der Ladungen im Gitter zueinander berechneten Werte stimmen mit den experimentell beobachteten nicht überein.

### Physikalische Gesellschaft zu Berlin und Deutsche Gesellschaft für technische Physik.

Berlin, 8. Juli 1932.

Vorsitzender: Dr. R. Fellingner.

H. Kühlewein: „Über neue magnetische Legierungen.“ —

F. Skaupy: „Ultrarotstrahlen von Oxyden und Oxydgemischen. Einfluß der umgebenden Gasatmosphäre auf die Temperaturstrahlung.“ (Nach Versuchen von G. Ritzow.)<sup>1)</sup>

Mit Hilfe eines selbstregistrierenden Ultrarotspektrometers ist das Emissionsvermögen von Oxyden ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{BeO}$ ,  $\text{CeO}_2$ ) und Oxydgemischen ( $\text{MgO} + \text{ZnO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ThO}_2 + \text{CeO}_2$ ) im kurzwelligen Ultrarot ( $1\text{ }\mu\text{—}10\text{ }\mu$ ) gemessen worden. Das Emissionsvermögen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  steigt mit wachsender Wellenlänge, bis es bei etwa  $9\text{ }\mu$  eine geringe Abnahme zeigt, dann findet aber wieder ein Anstieg statt. Unterhalb  $4\text{ }\mu$  ist das Emissionsvermögen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  stärker von der Temperatur und der Korngröße abhängig als oberhalb dieser Wellenlänge. Ähnlich verlaufen die Emissionskurven der anderen Oxyde. Trotzdem das Emissionsvermögen von  $\text{MgO}$  bei kurzen Wellen größer ist als das von  $\text{ZnO}$ , besitzt das Gemisch von  $\text{MgO}$  mit geringen Zusätzen von  $\text{ZnO}$  ein kleineres Emissionsvermögen als reines  $\text{MgO}$ . Im Gemisch  $\text{ThO}_2\text{—CeO}_2$  (Auerstrumpf) bewirkt der  $\text{CeO}_2$ -Zusatz eine Herabsetzung der Strahlung des  $\text{ThO}_2$  im kurzen Ultrarot. Vortr. hat diese Strahlung als Korngrenzenstrahlung gedeutet, und zwar entsteht die Strahlung wahrscheinlich an der Korngrenze zwischen zwei Kristalliten, und zwar in Analogie zur Katalyse an aktiven Zentren, die durch Zusätze vergiftet werden. Auch die Gasatmosphäre kann von Einfluß auf das Emissionsvermögen von Oxydgemischen sein. Die Ergebnisse sind von praktischer Bedeutung für Fragen des Wärmeschutzes und der Wärmeausdehnung durch Strahlung. In der Beleuchtungstechnik muß die Korngrenzenstrahlung möglichst herabgesetzt werden. Das ist zu erreichen 1. durch Anwendung dünner Schichten mit wenig Korngrenzen (Auerstrumpf), 2. durch Verkleinerung der Korngröße, 3. durch Verwendung vergiftend wirkender Zusätze, 4. durch Erhöhung der Porosität.

Berlin, 10. Juni 1932.

Vorsitzender: Prof. Dr. Mey.

A. von Hippel, Göttingen: „Über den elektrischen Durchschlag in Gasen und festen Isolatoren?“

Vortr. versucht die Entladungserscheinungen in Elektrodenröhren auf atomphysikalischer Grundlage zu erklären und macht dabei drei Annahmen: 1. Maßgebend ist nur die durch Elektronen hervorgerufene Stoßionisation; 2. die gebildeten positiven Ionen wandern nicht, sondern bleiben als Raumladung stehen; 3. negative Ionen kommen im Entladungsgebiet nicht vor. Der elektrische Durchschlag in Gasen wird besonders am Fall der

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 45, 174 [1932].

<sup>2)</sup> Von Hippel, Franck, Ztschr. Physik 57, 696 [1929].