

Die Ergebnisse physikalischer Untersuchungen an Alkalihalogenidkristallen.

Von Priv.-Doz. Dr. R. HILSCH, I. Physikalisches Institut der Universität Göttingen.

Nach einem Vortrag in der Fachgruppe für Photographie und photographische Chemie auf der 48. Hauptversammlung des V. d. Ch. in Königsberg am 4. Juli 1935. (Eingeg. 2. Dezember 1935.)

Inhalt: Die Herstellung von Kristallen und die Messung der Lichtabsorption. — Die reinen Alkalihalogenide. — Alkalihalogenide mit Fremdbeimengungen. — Alkalimetallüberschuß in reinen Alkalihalogeniden. — Halogenüberschuß in reinen Alkalihalogeniden. — Alkalimetallüberschuß in Alkalihalogeniden mit Fremdbeimengungen. — Halogenüberschuß in Alkalihalogeniden mit Fremdbeimengungen. — Zusammenfassung.

Die Alkalihalogenide sind für die Untersuchung des optischen und elektrischen Verhaltens fester Stoffe aus verschiedenen Gründen wichtig geworden. Diese Salze lassen sich leicht chemisch rein erhalten und sind die chemisch und kristallographisch einfachsten Ionenkristalle. Aus dem Schmelzfluß lassen sich vor allen Dingen große Einkristalle „ziehen“.

§ 1. Die Herstellung von Kristallen und die Messung der Lichtabsorption.

Auf das heute gebräuchliche Herstellungsverfahren sei kurz eingegangen (15). Ein bereits vorhandener kleiner Einkristall, hergestellt nach dem Verfahren von *Kyropoulos*

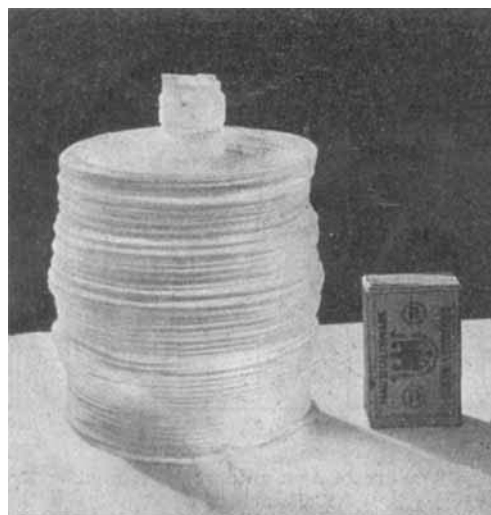


Abb. 1. Einkristall aus Kaliumchlorid aus dem Schmelzfluß gezogen.

(17), wird mit Hilfe eines wassergekühlten Halters einige Millimeter tief in die Schmelze des Salzes getaucht. Im Laufe einiger Stunden wächst ein Kristall an, dessen Größe nur durch die Tiegelabmessungen bedingt ist. Abb. 1 zeigt einen so gewonnenen Einkristall aus Kaliumchlorid von 12 cm Höhe und 10 cm Durchmesser. Die oberflächliche Riefelung entsteht durch zeitweises Höherziehen des wachsenden Kristalls. Durch Abspalten in Richtung der Würfel-ebenen gelangt man zu den für optische Untersuchungen nötigen Platten und Klötzen.

Für die Messung der Lichtabsorption wird ausschließlich doppelt spektral zerlegtes Licht benutzt. Die Linsen und Prismen des Doppelmonochromators sind je nach dem in Frage kommenden Wellenlängenbereich aus Glas, Quarz, Flußpat oder auch aus den Schmelzflußkristallen der Alkalihalogenide selbst hergestellt. Funkenstrecken verschiedener Metalle, Hg-Lampe, Wolframlampe und Nernstbrenner sind die üblichen Lichtquellen. Mit diesen Hilfsmitteln können

Absorptionsmessungen von 0,150 μ bis 30 μ ausgeführt werden. Das Schwächungsverhältnis $\frac{J_0}{J}$ auffallendes Licht durchfallendes Licht für einen Kristall wird mittels lichtelektrischer Zellen und Thermosäulen für jede Wellenlänge λ gesondert bestimmt. So erhält man die Absorptionskonstante in mm^{-1} $K_\lambda = \frac{1}{d} \cdot \ln \frac{J_0}{J}$ (d = Kristallschichtdicke in mm) ohne den Umweg über die photographische Platte.

§ 2. Die reinen Alkalihalogenide.

Sehr einfache Ergebnisse liefern Absorptionsmessungen an Kristallplatten (Dicke 1 mm) reiner Alkalihalogenide. Sie zeigen Durchlässigkeit vom langwelligen Ultrarot bis zu einer ultravioletten Absorptionsgrenze λ_g . Für Wellenlängen kleiner als λ_g sind die Kristallplatten völlig undurchlässig. In Tab. 1 sind die Grenzwellenlängen für eine Reihe von Salzen angeführt. Die beste Ultraviolett-durchlässigkeit besitzen die Fluoride. (LiF Flußspatersatz!)

Tabelle 1.

Ultraviolette Durchlässigkeitsgrenze für $K = 1 \text{ mm}^{-1}$ einiger Alkalihalogenide.

| Kristall | λ_g in $m\mu$ | Kristall | λ_g in $m\mu$ |
|----------|-----------------------|----------|-----------------------|
| LiF | 108 | NaBr | 206 |
| NaF | 132 | KBr | 202 |
| | | RbBr | 215 |
| NaCl | 170 | NaJ | 248 |
| KCl | 175 | KJ | 235 |
| RbCl | 184 | RbJ | 240 |

Das Gebiet der Eigenabsorption kleiner als λ_g wird erst durch Anwendung äußerst dünner Schichtdicken der Kristalle zugänglich (6). Hier erreicht die Absorptionskonstante Werte von 100000 mm^{-1} , die Größenordnung der Metallabsorption. Die Schichten lassen sich durch Aufdampfen der Salze auf Quarz- oder Flußspatplatten im Hochvakuum herstellen, ihre Dicke muß etwa 10^{-5} cm betragen. In Abb. 2 sind die bisher bekannten Spektren der Eigenabsorption der Alkalihalogenide wiedergegeben (7). Die recht scharfen Frequenzen führen auch den Namen Dispersionsfrequenzen, da sie für den spektralen Anstieg des Brechungsindex verantwortlich sind.

Die Deutung der langwelligen Eigenfrequenz, z. B. der Bande bei 187,5 $m\mu$ für KBr, sei hier kurz angeführt. Durch die Absorption eines Lichtquants wird der Übergang eines Elektrons vom Halogenion zum Alkaliion bewirkt. Dafür spricht eine empirisch bis auf wenige Prozent für alle Alkalihalogenide bestätigte Energiegleichung:

$$h\nu = (\text{Elektronenaffinität } E \text{ des Anions}) - (\text{Ionisierungsarbeit } I \text{ d. Kations}) + (\text{Coulomb-Anteil } \Phi \text{ der Gitterenergie})$$

Weiterhin kann man die zweite Bande der Bromide und Jodide dem Vorhandensein einer zweiten Elektronenaffinität zuschreiben, die für das Bromatom einen um rund 0,5 e. Volt, für das Jodatome einen um rund 1,0 e. Volt höheren

Wert hat. Um diesen Energiebetrag liegt die zweite Bande kurzwelliger.

Infolge des Elektronenüberganges könnte neben einem freien Bromatom in dem Ionengitter ein neutrales Alkali-

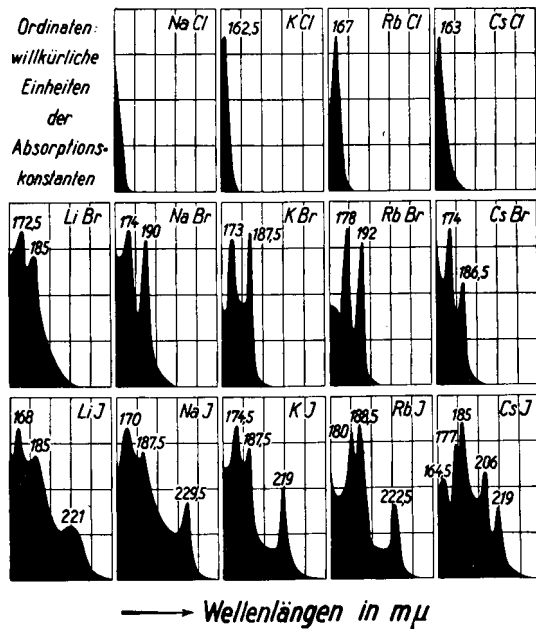


Abb. 2. Ultraviolette Eigenabsorptionsbanden der Alkalihalogenide.

atom entstehen. In einem wirklich störungsfreien Kristallgebiet tritt jedoch anschließend immer der rückläufige Prozeß ein. Es sei hier ausdrücklich betont, daß die Stabilisierung des photochemischen Reaktionsproduktes stets irgendwelche Abweichungen vom normalen Gitter voraussetzt.

§ 3. Alkalihalogenide mit Fremdbeimengungen.

Geringe Beimengungen fremder Stoffe zum Schmelzfluß der Kristalle machen sich oft durch das Auftreten charakteristischer Banden im Durchlässigkeitsbereich bemerkbar.

a) Beimengungen fremder Kationen. In Abb. 3 sind als Beispiele die Absorptionsspektren von Schwermetallchloriden „gelöst“ in KCl gegeben (4, 27, 3). Eine besondere Stellung nehmen die Kristalle mit Zusätzen von Tl und Cu ein. In diesen Fällen wird der Kristall zu einem „Phosphor“. Er besitzt die Fähigkeit, das in den Schwermetallbanden absorbierte Licht als längerwelliges Licht wieder auszustrahlen. Eine solche Phosphoreszenz-Emissionsbande ist schraffiert in Abb. 3a für das Beispiel des KCl-TlCl-Phosphors angedeutet. Hier läßt sich der Nutzeffekt eins feststellen (2), d. h. für jedes absorbierte Lichtquant wird ein Fluoreszenz- oder Phosphoreszenz-Lichtquant ausgesendet. Gerade bei solchen Untersuchungen zeigt sich die Überlegenheit der klaren Einkristallphosphore vor den technisch wichtigen Sulfidphosphoren.

b) Beimengungen fremder Anionen. Für die Photochemie der Alkalihalogenide spielen Zusätze bestimmter Anionen eine besondere Rolle (s. § 6b). Aus diesem Grunde sind als Beispiele in Abb. 4 die Absorptionsspektren der

Zusätze KNO_3 (19) und KOCN (16) in KCl angeführt. Besonders charakteristische Banden treten diesmal im kurzwelligen ultraroten Gebiet auf. Die Bande bei $7,15 \mu$ in Abb. 4a ist dem Nitration und bei $7,78 \mu$ dem Nitrition zuzuschreiben. Das Nitrit entsteht durch Nitraterersetzung bei der Schmelztemperatur. Da ein Temperaturgleichgewicht $\text{NO}_3 \rightleftharpoons \text{NO}_2$ vorhanden ist, kann man das Absorptionsspektrum der Abb. 4a auch durch Nitritzusatz erhalten. Die KOCN-Banden der Abb. 4b kann man auch durch Zusatz von KCN bekommen, da dieses nach Zusatz zur luftberührten Schmelze bereits oxydiert wird.

§ 4. Alkalimetallüberschuß in reinen Alkalihalogeniden.

a) Die Farbzentren. Durch das Verfahren der „additiven Verfärbung“ kann man Alkalihalogenidkristalle mit einem Überschuß von neutralem Alkalimetall versehen. Das klare Kristallstück wird bei hoher Temperatur dem entsprechenden Alkalidampf ausgesetzt. Nach schnellem Abkühlen auf Zimmertemperatur ist der Kristall charakteristisch verfärbt, z. B. $\text{NaCl} + \text{Na}$ gelb, $\text{KCl} + \text{K}$ violett, $\text{RbCl} + \text{Rb}$ blau. Die Farbe rührt von einer glockenförmigen Absorptionsbande her. Die Träger der Absorption nennen wir Farbzentren. Die Frequenz ihres Bandenmaximums läßt sich für alle Alkalihalogenide des Steinsalztyps recht gut nach einer empirischen Formel (20) angeben:

$$\nu d^2 = 0,502 \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$$

(ν =Frequenz in sec^{-1} d =kleinster Ionenabstand in cm.)

Beispiele für die Farbzentrenbanden finden sich in Abb. 5.

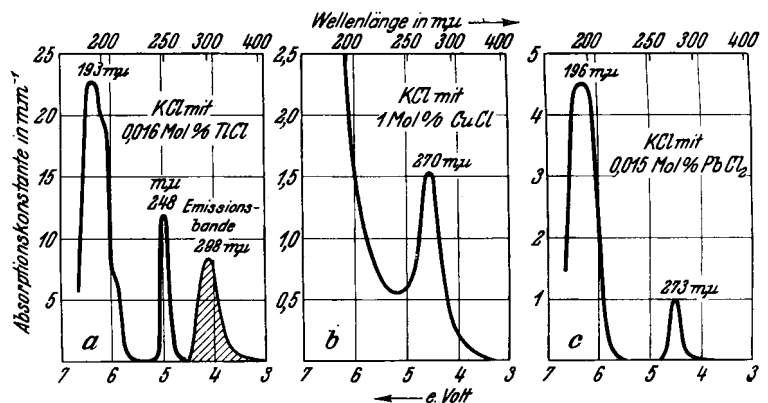


Abb. 3a—c. Ultraviolette Absorptionsbanden fremder Kationen in Kaliumchlorid.

Ein Farbzentrum ist ein neutrales Alkalimetallatom, das den Gitterkräften des Kristalls ausgesetzt ist. Sein Valenzelektron ist nur locker an das

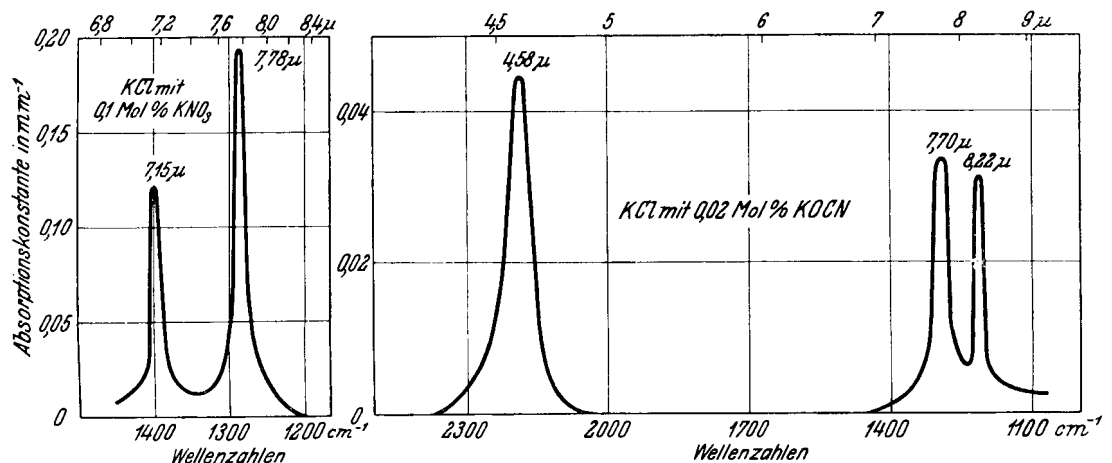


Abb. 4a und b. Ultrarote Absorptionsbanden fremder Anionen in Kaliumchlorid.

Alkaliion gebunden, das zeigt schon die sehr langwellige Absorptionsbande. Durch eine Temperaturerhöhung des farbzentrenhaltigen Kristalles wird dieses Elektron sogar zeitweise in Freiheit gesetzt. Es kann im Kristall diffundieren und mit einem Alkaliion an anderer Stelle wieder ein Farbzentrum bilden. Die hohe Farbzentrenbeweglichkeit infolge der Beweglichkeit der negativen Elektronen

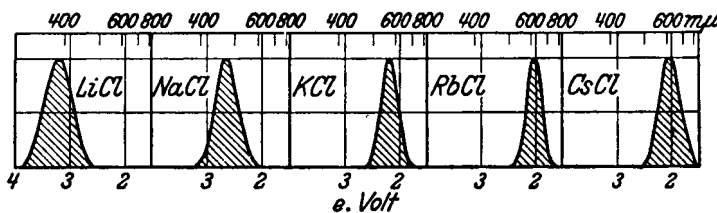


Abb. 5. Die Farbzentrenbanden in den Alkalichloriden (Cäsiumchlorid hat den abweichenden Gittertyp!).

kann man in einem eindrucksvollen Versuch (28, 29, 30) zeigen. Durch ein elektrisches Feld von etwa 220 V/cm können die Farbzentren in wenigen Sekunden bei höherer Temperatur wieder aus dem Kristall in Richtung der Anode herausgezogen werden. In Abb. 6 ist bereits die linke Hälfte des Kristalles durch Abwanderung der Elektronen nach rechts von Farbzentren frei geworden.

Durch die Umkehrung dieses Versuchs gelangt man zu einer weiteren Methode zur Herstellung von Farbzentren in einem vorher klaren Kristall (26). Durch geeignete Kathoden (Spitze oder zuvor anodisch polarisierte Platte) treten Elektronen in Form einer Farbzentrenwolke in den Kristall bei hoher Temperatur ein. Natürlich erfolgt außerdem ein Ladungsausgleich mit Hilfe des normalen Mechanismus der Ionenleitung.

Die Zahl der Farbzentren in einem Kristall kann durch Herausziehen im elektrischen Felde durch eine Messung der transportierten Ladung leicht ermittelt werden (25). Eine andere Methode gibt die klassische Dispersionstheorie (10, 23):

$$N_0 = \text{const. } H \cdot K$$

Die Zahl der Farbzentren im cm^3 ist gleich dem Produkt aus der Halbwertsbreite (in e. Volt gemessen) und der maximalen Absorptionskonstanten (in cm^{-1} gemessen) der Farbzentrenbande mal einer Konstanten, die für alle Alkalihalogenide im Mittel $1.10^{16}/\text{Volt cm}^2$ beträgt.

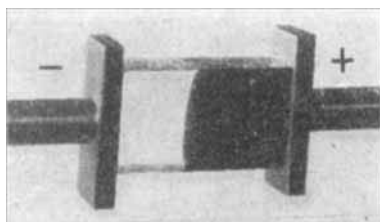


Abb. 6. Natürliche Größe. Wanderung der Farbzentren im elektrischen Felde (etwa 220 V/cm) bei 600° in einem Kaliumchloridkristall. „Elektronenüberschußleitung.“

Die erzielbaren Konzentrationen an Farbzentren sind dem bei ihrer Herstellung verwandten Alkalimetall dampfdruck proportional (23). Man erhält im Höchstfall einige 10^{18} Farbzentren/ cm^3 , da die Schmelztemperatur der Kristalle ja nicht überschritten werden darf. Auf 10^4 Kristallmoleküle entfällt erst ein überzähliges Kaliumatom. Dieser Gehalt an Farbzentren läßt sich durch schnelles Abschrecken nach der Herstellung „einfrieren“. Sobald jedoch eine geringe Beweglichkeit etwa infolge Wiedererwärmung des

Kristalles möglich wird, flockt der bei dieser Temperatur überschüssige Teil der Farbzentren zu größeren Kolloiden zusammen (21). Auf deren anderes Absorptionsspektrum soll hier nicht weiter eingegangen werden (22). Ebenso braucht ein Einfluß der Temperatur auf die Lage und Breite der Farbzentrenbanden nur erwähnt zu werden (23).

b) Die U-Zentren. Durch besonders langdauernde Einwirkung von Alkalimetall dämpfen auf Kristallstücke bei Temperaturen wenig unterhalb ihres Schmelzpunktes lassen sich die Oberflächenschichten der Kristalle mit einem noch größeren Gehalt von einigen Promille neutralem Alkalimetall versehen. Er zeigt sich schon durch eine lebhaft Wasserstoffentwicklung beim Auflösen der Oberflächenspaltstücke in Wasser an. Hier handelt es sich um die viel langsamere echte Diffusion des Alkalimetalls unter Auflockerung des Gitters. Erst nach vielstündiger additiver Verfärbung kann der höhere Metallgehalt in 1 mm Tiefe unter der Kristalloberfläche nachgewiesen werden, während sich die höchste Farbzentrenkonzentration (Alkaligehalt nur etwa 10^{-4}) auch in etliche cm^3 großen Kristallen im ganzen Volumen infolge der schnellen Elektronendiffusion schon nach wenigen Minuten einstellt.

Eine Absorptionsmessung zeigt (11), daß es sich hier um einen vollkommen andersartigen Einbau des Alkalimetalls im Gitter handelt. Neben der bekannten Farbzentrenbande erscheint im ultravioletten Durchlässigkeitsbereich der Kristalle eine neue Absorptionsbande. Sie ist in Abb. 7 (Beispiel KBr) mit U-Bande bezeichnet. Sie

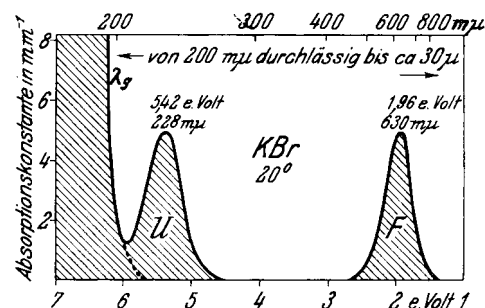


Abb. 7. Absorptionsspektrum eines Kaliumüberschusses in Form der „U-Zentren“ in Kaliumbromid.

wird durch den unter Gitterauflockerung erfolgten Einbau von Alkalimetall hervorgerufen, dessen Valenzelektron wesentlich fester gebunden ist, als im Falle der F-Zentren. Diese neue Zentrensorte bezeichnen wir kurz mit U-Zentren.

Auf Grund der verschiedenen festen Bindung der Elektronen an beide Zentrensorten gelingt es durch eine nachträgliche Wärmebehandlung die im Innern der Kristallstücke enthaltenen F-Zentren zu entfernen (12). Man behält nur die in den Oberflächengebieten vorhandenen U-Zentren zurück. Der Kristall hat für das Auge keine Farbe mehr.

Jetzt folgt ein überraschender Versuch: eine Einstrahlung ultravioletten Lichtes im Bereich der U-Bande bringt diese zum Verschwinden. Der Kristall wird dafür sichtbar verfärbt, es wird photochemisch die bekannte Farbzentrenbande F gebildet. Durch eine Erwärmung auf einige hundert Grad läßt sich der Ausgangszustand vollständig wiederherstellen. In Abb. 8 ist die Quantenausbeute η dieser photochemischen Bildung von Farbzentren aus U-Zentren für KBr in Abhängigkeit von der Temperatur dargestellt (13, 14). Bei hohen Temperaturen erhält man für jedes in der U-Bande absorbierte Lichtquant ein Farbzentrum. Bei sehr tiefen Temperaturen versagt jede Photochemie. Das temperaturabhängige Verhalten des photochemischen Umsatzes zeigt die notwendige Mitwirkung eines Wärmequants. Für die photographischen Platten ist eine Temperaturabhängigkeit seit langem bekannt und

scheint grundsätzlich bei der Photochemie fester Körper vorhanden zu sein.

Die photochemische Bildung der Farbzentren (mit anschließender Kolloidbildung in den Ag-Salzen¹⁾) hat die seit langem rätselhafte Latenz des photographischen Bildes geklärt (8). Das Auge kann Farbzentrenbildung in einer Konzentration von 10^{-7} , die bei normaler Belichtung vorhanden ist, nur in dicken Kristallschichten wahrnehmen. Solche Konzentration kann in den 2 μ dicken photographischen Schichten also nicht wahrgenommen werden, wohl aber in mm dicken AgBr-Finkristallen (9). Für die U-zentrenhaltigen Kristalle sollen der Vollständigkeit halber noch kurz einige Fortschritte auf Gebieten aufgezeigt werden, die dem Rahmen dieses Aufsatzes ferner liegen.

Bei sehr hohen Temperaturen können auch schon durch thermische Abspaltung von Elektronen aus U-Zentren F-Zentren entstehen (5). So erhält man einen künstlichen Elektronen-Halbleiter mit allen bekannten Eigenschaften, z. B. den neben einer Ionenleitfähigkeit vorhandenen exponentiellen Anstieg einer Elektronenleitfähigkeit mit der Temperatur.

Auch die durch Ultraviolettbelichtung gebildeten Farbzentren können im elektrischen Felde bei höherer Temperatur wandern (12). Für jedes absorbierte Lichtquant wird ein Elektron an der Anode abgeliefert (14). Man erhält einen lichtelektrischen Leiter idealer Einfachheit.

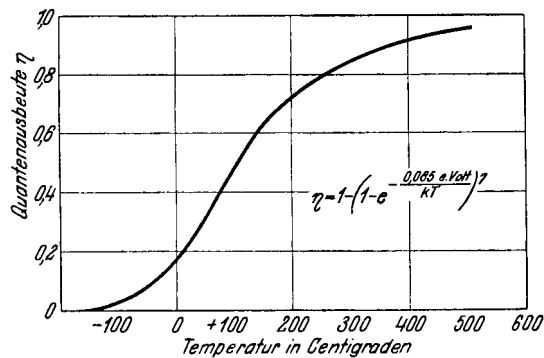


Abb. 8. Die Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute der photochemischen Bildung von Farbzentren aus U-Zentren in Kaliumbromid.

Die Fortschritte liegen in beiden Beispielen im Quantitativen. Ausbeutemessungen usw. sind in klaren Kristallen, in denen man wandernde Elektronen „sehen“ kann, besser anzustellen als an undurchsichtigen Stoffen.

§ 5. Halogenüberschuß in reinen Alkalihalogeniden.

Zur Herstellung eines Halogenüberschusses (24) in den Kristallen werden diese einige Stunden bei hoher Temperatur dem entsprechenden Halogendampf von etwa 20 at ausgesetzt. Nach Abschrecken der Kristalle ist eine Verfärbung in ihrem Durchlässigkeitsbereich eingetreten. Sie reicht für das Beispiel des KJ bis in das sichtbare Spektralgebiet hinein. Das Absorptionsspektrum der Abb. 9 zeigt die Absorption eingebauter Jodmoleküle in einen KJ-Kristall. Das Spektrum erinnert weitgehend an die Adsorptionsverbindungen des Jods. (KJ_3 , Adsorption an CaF_2)²⁾.

Auf welche Weise gelangt ein Halogenüberschuß in den Kristall? Eine normale Diffusion des Halogens in den Kri-

stall hinein ist keineswegs schuld daran. Die Antwort auf diese Frage gibt analog zur Farbzentrenbildung ein bemerkenswerter elektrischer Versuch.

An einen gelben KJ-Kristall mit Jodüberschuß wird ein elektrisches Feld von etwa 220 V/cm gelegt. Die Temperatur beträgt 500°. In wenigen Sekunden verschwindet die vom überschüssigen Jod herrührende gelbe

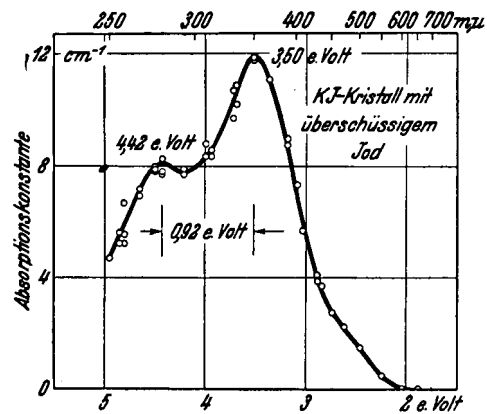


Abb. 9. Beispiel für das Absorptionsspektrum eines Alkalihalogenids mit Halogenüberschuß.

Farbe durch Abwanderung nach der Kathode. In Abb. 10 ist die rechte Hälfte des KJ-Kristalles bereits wieder farblos.

Neutrales Jod kann natürlich im elektrischen Felde nicht wandern. Der Mechanismus beruht auf der „Elektronenersatzleitung“. Die bei hoher Temperatur vorhandenen Jodatome borgen sich von ihrem in Richtung der Kathode benachbarten Jodion ein Elektron. Dadurch wird die Rolle beider Bausteine nur vertauscht. Es sieht nur so aus, als ob der gelbe Jodgehalt selbst im Kristall im elektrischen Felde wandern könnte. In Wirklichkeit pflanzt sich nur ein „Elektronenmangel“ nach der Kathode hin fort. Dieser Versuch überzeugt, daß in einem Alkalihalogenidkristall ein neutraler Halogenüberschuß erzeugt werden kann, ohne daß eine Diffusion des Halogens selbst erforderlich ist.

Die Bedeutung dieser Versuche liegt wieder auf dem Gebiet der Elektronenleitung fester Körper. Die Elektronenleitung beruht hier auf einem Elektronenaustauschvorgang, der formal einer Wanderung positiver Elektronen nach der Kathode entspricht.

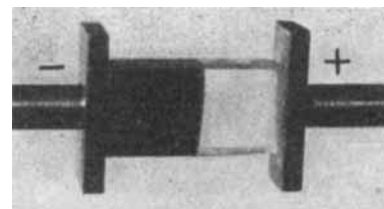


Abb. 10. Natürliche Größe. Wanderung eines Jodüberschusses im elektrischen Felde (etwa 220 V/cm) bei 500° in Kaliumjodid. „Elektronenmangelleitung.“

§ 6. Alkalimetallüberschuß in Alkalihalogeniden mit Fremdbeimengungen.

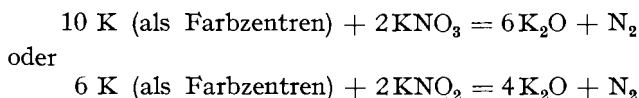
a) Bei Anwesenheit fremder Kationen. Durch eine Einwanderung von Elektronen in einen Kristall mit einem Gehalt an fremden Kationen findet im Kristall eine chemische Reaktion der entstehenden Farbzentren mit dem Fremdmetalhalogenid statt. Ein Beispiel soll dafür genügen. In einem $\text{KCl} + \text{TlCl}$ -Phosphor scheidet

¹⁾ J. Eggert und W. Rahts, Hdb. d. Phys. XIX, S. 539; W. Reinders und L. Hamburger, Z. wiss. Photogr., Photophysik Photochem. 31, 265 [1933].

²⁾ J. H. de Boer und J. F. H. Custers, Z. physik. Chem. Abt. B, 21, 208 [1933].

sich neutrales Thallium aus nach der Gleichung: $\text{TlCl} + \text{K}$ (als Farbzentrum) = $\text{KCl} + \text{Tl}$. Die Banden der Abb. 3a verschwinden, alle Phosphoreszenzeigenschaften hören auf. Eine braune Färbung durch ein neues hier nicht wieder gegebenes Spektrum (1) entsteht, das dem neutralen Thallium im KCl-Kristall angehört.

b) Bei Anwesenheit fremder Anionen. Hier wird auf die Beispiele des § 3b zurückgegriffen. Die Farbzentren reagieren in den Kaliumhalogenidkristallen (18) mit den Kaliumnitrat- oder Kaliumnitritzusätzen nach den Gleichungen:



Tatsächlich verschwinden die im Ultraroten gelegenen Banden (16) des Nitrat- und Nitritions der Abb. 5a, und es trübt sich der Kristall durch Ausscheidung winziger Stickstoffbläschen. Im Ultraviolett entsteht dafür ein neues Absorptionsspektrum, das wahrscheinlich dem eingebauten K_2O angehört. In Abb. 11 befindet sich das Beispiel für KCl mit den Banden B und C.

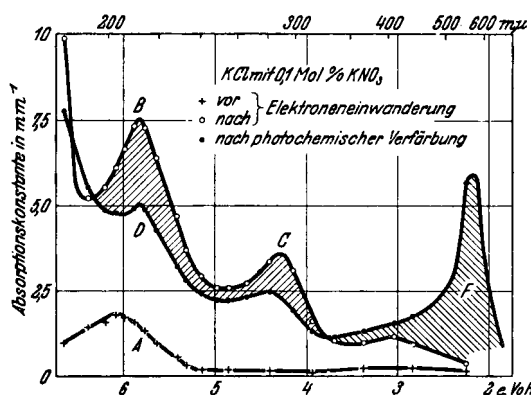


Abb. 11. Die „photochemische Sensibilisierung“ eines Kaliumchloridkristalles.

Durch die Einwanderung von Farbzentren in KOCN-haltige KCl-Kristalle entsteht ebenfalls das Spektrum der Abb. 11. Auch hier bildet sich wahrscheinlich K_2O durch Reaktion von Kalium mit KOCN.

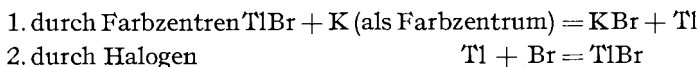
Ein Kristall mit dem Absorptionsspektrum der Abb. 11 ist lichtempfindlich. Das Spektrum kann durch Lichtabsorption teilweise abgebaut werden (schraffierter Teil der linken Hälfte), dafür entstehen photochemisch wieder Farbzentren (F-Bande). Man hat hier ein sehr schönes Beispiel langwelliger „photochemischer Sensibilisierung“ von Alkalihalogeniden. Schon durch Sonnenlicht läßt sich solcher KCl-Kristall tief violett verfärben. Auch an diesen Kristallen sind genaue photochemische Ausbeutemessungen vorgenommen worden (13). Bei sehr tiefen Temperaturen versagt auch hier wieder die Photochemie.

§ 7. Halogenüberschuß in Alkalihalogeniden mit Fremdbeimengungen.

Unter dieser Überschrift lassen sich bisher nur zwei Beispiele anführen.

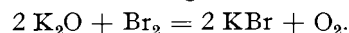
Die im Anfang des vorigen Paragraphen beschriebene Zerstörung eines Thalliumphosphors durch die Reaktion des Thalliumhalogenids mit dem Alkalimetallüberschuß läßt sich durch eine Halogendampfeinwirkung bei hoher Temperatur wieder rückgängig machen. Die Reaktionen

in einem KBr + TlBr-Phosphor sehen insgesamt folgendermaßen aus: Umwandlung



Durch die zweite Umwandlung verschwindet die braune Farbe des Thalliums, die Thalliumbromidbanden ähnlich Abb. 3a und damit die Phosphoreszenzeigenschaften werden wiederhergestellt.

Eine K_2O -Bildung ist nach dem letzten Paragraphen zur photochemischen Sensibilisierung eines KCl-Kristalles geeignet. Vor kurzem ist für den Fall des sensibilisierten KBr festgestellt worden, daß die Lichtempfindlichkeit des Kristalles durch Einwirkung von Bromdampf vernichtet werden kann. Das lichtempfindliche K_2O wird im Kristall umgesetzt nach der Gleichung:



Die Sauerstoffausscheidung erklärt die beobachtete weitere Trübung des Kristalles durch Bläschen.

Zusammenfassung.

In dieser Arbeit sollte dem Chemiker ein Überblick gegeben werden, wieweit die physikalischen Methoden (quantitative Messung der Lichtabsorption und der elektrischen Leitfähigkeit) die Erforschung der einfachsten Ionenkristalle, der Alkalihalogenide mit und ohne Fremdbeimengungen ermöglicht haben. Die Einzelergebnisse liegen auf dem Gebiet der Photochemie (photographischer Elementarprozeß, Phosphoreszenz) und der elektrischen Leitfähigkeit (lichtelektrische Leitfähigkeit, Elektronenleitfähigkeit infolge stöchiometrischer Fehlordnung).

Literaturverzeichnis.

Zusammenfassende Aufsätze von R. W. Pohl:

Das latente photographische Bild, Naturwiss. **21**, 261 [1933]. — Zur Elektronenleitung in Kristallen, Physik. Z. **35**, 107 [1934]. — Zum Mechanismus der Elektrizitätsleitung, Z. Metallkunde **26**, 217 [1934]. — Über die Farbzentren der Alkalihalogenidkristalle, Kolloid-Z. **71**, 257 [1935].

Verzeichnis der angeführten Arbeiten:

(1) M. Blau, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 401 [1933]. — (2) W. Büniger, Z. Physik **66**, 311 [1930]. — (3) M. Forro, Z. Physik **58**, 613 [1929]. — (4) R. Hilsch, Z. Physik **44**, 860 [1927]. — (5) R. Hilsch, Z. techn. Physik **16**, 341 [1935]. — (6) R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Physik **57**, 145 [1929]. — (7) R. Hilsch und R. W. Pohl, ebenda **59**, 812 [1930]. — (8) R. Hilsch und R. W. Pohl, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 176 [1930]. — (9) R. Hilsch und R. W. Pohl, Z. Physik **64**, 606 [1930]. — (10) R. Hilsch und R. W. Pohl, ebenda **68**, 721 [1931]. — (11) R. Hilsch und R. W. Pohl, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 322 [1933]. — (12) R. Hilsch und R. W. Pohl, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 406 [1933]. — (13) R. Hilsch und R. W. Pohl, ebenda (N. F.) **1**, 115 [1934]. — (14) R. Hilsch und R. W. Pohl, ebenda (N. F.) **1**, 209 [1935]. — (15) K. Korth, Z. Physik **84**, 677 [1933]. — (16) K. Korth, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. (N. F.) **1**, 221 [1935]. — (17) S. Kyropoulos, Z. anorg. allg. Chem. **154**, 308 [1926]. — (18) A. D. von Lüpke, Ann. Physik **21**, 1 [1934]. — (19) I. Maslakowez, Z. Physik **51**, 696 [1928]. — (20) E. Mollwo, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. 97 [1931]. — (21) E. Mollwo, ebenda 236 [1931]. — (22) E. Mollwo, ebenda 1 [1932]. — (23) E. Mollwo, Z. Physik **85**, 56 [1933]. — (24) E. Mollwo, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. (N. F.) **1**, 215 [1935]. — (25) E. Mollwo und W. Roos, ebenda **1**, 107 [1934]. — (26) R. W. Pohl, Naturwiss. **20**, 932 [1932]. — (27) A. Smakula, Z. Physik **45**, 1 [1927]. — (28) A. Smakula, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, Math.-physik. Kl. (N. F.) **1**, 55 [1934]. — (29) O. Stasiw, ebenda 261 [1932]. — (30) O. Stasiw, ebenda 387 [1933].