

Unklarheit entstehen. Die Ähnlichkeit mit der Nernstlampe geht beim Steinmetzischen Ofen so weit, daß auch hier eine Vorwärmung des Materials und der Pyroelektroden nötig ist. Diese wird in der Weise vorgenommen, daß man entweder wie dies durch die Linie 10 in der Figur angedeutet ist, den Boden des Ofens mit Kohle bestreut, die ins Glühen gerät und die Beschickung vorheizt, oder indem man die Elektroden hohl ausgestaltet, und durch sie brennbare Gase hindurchbläst, die im Inneren des Ofens entzündet werden. Sobald das Material genügend erhitzt ist, braucht es, um die nötige Reaktionstemperatur dauernd zu behalten, nur noch verhältnismäßig wenig Strom. Auch dieser Ofen, der sich bei den Vorversuchen gut bewährt haben soll, soll demnächst in einer größeren Anlage in mehreren Exemplaren in Betrieb gesetzt werden. (Schluß folgt.)

Die Natur der Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd auf Brom- silbergelatine.

Von W. MERCKENS, Beuel a. Rh.

(Eingeg. d. 3./12. 1904.)

Seit der umfassenden Arbeit Sir William Russells (Proc. Royal. Soc. 1899) über die Ursache der Einwirkung gewisser organischer und anorganischer Körper auf die lichtempfindliche Bromsilbergelatine haben verschiedene Forscher sich mit Untersuchungen über dieselben Reaktionen beschäftigt, sind aber meistens entgegengesetzt zu der von Russell ausgesprochenen Ansicht der chemischen Einwirkung von Wasserstoffsperoxyd zu der Überzeugung einer von dem an der Oberfläche der einwirkenden Körper sich befindlichen, Wasserstoffsperoxyd ausgehenden Strahlung gekommen. Meine Untersuchungen verfolgten den Zweck, festzustellen, ob tatsächlich eine Strahlung vorliegt, oder ob in Übereinstimmung mit Sir William Russells Behauptung die Einwirkung von materiellem Wasserstoffsperoxyd, also eine chemische Reaktion vorliegt.

Infolge ihres zum großen Teil physikalischen Inhaltes konnte meine Arbeit in ihrem ganzen Umfang nicht in dieser Zeitschrift aufgenommen werden, und sei hier nur ein kurzer photochemischer Auszug derselben gegeben. Im übrigen sei auf die Hauptarbeit (Annalen der Physik) verwiesen.

Bereits im vorigen Jahr (dieses Z. 18, 1059) wies ich in Gemeinschaft mit A. Kufferrath nach, daß die von van Aubel behauptete Strahlenwirkung von Harzen

chemischer Natur ist. Eine ausführliche Veröffentlichung konnte ich damals noch nicht geben, da meine Untersuchungen noch nicht abgeschlossen waren. Ich beschränkte mich darauf, die Reaktion auf flüchtige Körper zurückzuführen, da die Frage, ob Wasserstoffsperoxyd, Ozon, flüchtiges ätherisches Öl usw. die Einwirkung ausübten, noch offen blieb. Nach den von A. Reiß veröffentlichten Versuchen (Revue Suisse d. photogr., 15, 6) über die Einwirkung von Gasen und Dämpfen auf das latente Bild war nicht anzunehmen, daß in den Fällen, wo die Möglichkeit chemischer Reaktion vorliegt, eine Strahlung erfolgen würde. Daß Wasserstoffsperoxyd, Ozon, ätherische Öle usw. chemisch auf Bromsilbergelatine einwirken, ist leicht nachzuweisen. (Andere Substanzen wie Schwefelwasserstoff, Kohlensäure usw. hat Reiß als ziemlich stark einwirkend erkannt.) Infolge des mehr oder weniger starken Wassergehaltes der Bromsilbergelatine läßt sich eine chemische Reaktion ja auch leicht erklären.

Nachdem ich bei den Russellschen Körpern — Harze, Hölzer, holzstoffhaltige Substanzen, Terpene, Dipenten und verschiedene Metalle — durchweg Wasserstoffsperoxyd an deren Oberfläche nachweisen konnte, während der Nachweis von Ozon nur in ganz vereinzelten Fällen gelang, versuchte ich, die Art der Reaktion näher zu bestimmen, und zwar direkt unter Verwendung von wässrigem Wasserstoffsperoxyd. Zunächst konnte festgestellt werden, daß bei minimalen Spuren von Wasserstoffsperoxyd eine Einwirkung beim Entwickeln der Platte zuerst auf der Glasseite der Schicht zu erkennen war. Bei einem Kontrollversuche mit einem Zelluloidfilm derselben Empfindlichkeit war keine entwickelbare Einwirkung vorhanden. Wurde ein zweiter Film aber auf Glas befestigt und sonst genau wie der erste behandelt, so trat dieselbe Reaktion ein wie bei einer Glasplatte. Die von einer solchen abgelöste empfindliche Schicht reagierte wieder, wie der Film ohne Hinterkleidung. [Dieselbe Tatsache haben bereits Blaß und Czermak (Phys. Z.) nachgewiesen.] Glas und Glimmer sowie Metalle sind für die Einwirkung vollständig undurchlässig und werfen die auftreffenden Teilchen von Wasserstoffsperoxyd „strahlenartig“ zurück, allerdings nicht quantitativ. Ein erheblicher Teil des gasförmigen Wasserstoffsperoxyds bleibt ziemlich energisch an der Oberfläche der betreffenden Körperhaften, und es scheint die Reaktion bei Bromsilbergelatineplatten in erster Linie eben von diesen zurückgehaltenen Teilchen

auszugeben. (Dieser Vorgang kann allerdings nur bei ganz minimaler Wasserstoffsuperoxydeinwirkung beobachtet werden, da, wie von *Donny Henault* nachgewiesen, sich Gelatine durch „Bestrahlen“ mit Wasserstoffsuperoxyddämpfen aktivieren“ läßt, d. h. Wasserstoffsuperoxyddämpfe werden von Gelatine bei längerer Einwirkung zurückgehalten.) Der Grund, aus welchem die Reaktion von der Tiefe der Schicht nach der Oberfläche derselben erfolgt, findet seine Erklärung in dem Umstande, daß Wasserstoffsuperoxyddampf nach der Sättigung der Glasoberfläche eine Reaktion auf die nächstgelegenen Stellen der Schicht ausübt, wobei wahrscheinlich zuerst eine „Auflösung“ des dampfförmigen Wasserstoffsuperoxyds in der immer wasserhaltigen Schicht erfolgt, die dann durch die alkalische Emulsion in Sauerstoff und Wasser zerlegt wird. Diesem nascierenden Sauerstoff wäre somit die Reaktion auf Bromsilbergelatine zuzuschreiben. Diese Vermutung dürfte bestätigt werden durch die weiteren Versuche mit saurer Emulsion, wobei eine Bildwirkung durch Wasserstoffsuperoxyd nicht eintrat. Weder bei saurer Gelatinebromsilber-, noch bei saurer Kollodion-Bromsilberemulsion, noch beim nassen Kollodion Verfahren werden Reaktionen durch Wasserstoffsuperoxyd erhalten. — Auffallend bei den Versuchen mit gewöhnlichen Bromsilbergelatineplatten ist die Erscheinung, daß die durch dampfförmiges Wasserstoffsuperoxyd hervorgerufene latente Bildwirkung durch Baden in wässrigem Wasserstoffsuperoxyd wieder aufgehoben werden kann. Beim Entwickeln einer so behandelten Platte ist keine Spur einer Einwirkung zu sehen; die Platte entwickelt sich glasklar. Daß diese letztere Reaktion von Wasserstoffsuperoxyd nicht identisch ist mit der Reaktion von alkalischem Wasserstoffsuperoxyd ist einleuchtend. Während die letztere Reaktion auf dem Hervorrufen eines latenten Lichtbildes beruht, hat erstere direkt entgegengesetztes Verhalten: Aufhebung des latenten Wasserstoffsuperoxydbildes. Aber auch die mit Wasserstoffsuperoxyddämpfen gesättigte Bromsilbergelatine reagiert mit Kalilauge ganz anders als mit einer Kalilauge, die mit Wasserstoffsuperoxyd versetzt ist. Während letztere wie erwähnt die latente Wasserstoffsuperoxydeinwirkung kräftig entwickelt, tritt bei ersterer nicht die Spur einer Entwicklung ein. Allerdings wird bei letzterer Platte bei der nachfolgenden Entwicklung ein viel kräftigeres Negativ erhalten; das ist aber auf die Wirkung des in weit größerem Maße gebildeten nascierenden Sauerstoffs zurück-

zuführen. — Daß die in der Schicht vorhandene Feuchtigkeit zur Reaktion der Wasserstoffsuperoxyddämpfe tatsächlich erforderlich ist, ergaben die Versuche, die mit absolut trockenen Platten angestellt wurden. Im Exikator konnte den Platten der Wassergehalt nicht vollständig entzogen werden; erst nach längerem Erhitzen auf 115–120° C wurde Gewichtskonstanz erzielt. Wurden diese Platten mit Wasserstoffsuperoxyddämpfen behandelt, so konnte keine Reaktion mehr wahrgenommen werden, obwohl die Kontrollplatten für Lichteinwirkung noch empfindlich waren, im Entwickler allerdings leicht zum Schleiern neigten. — Es dürfte somit erwiesen sein, daß die Einwirkung von Wasserstoffsuperoxyd auf Bromsilbergelatine chemischer Natur ist, und daß der eigentliche Bilderreger im nascierenden Sauerstoff zu suchen ist, entstanden durch Zersetzung des Wasserstoffsuperoxyds in der Schicht. [Die Fähigkeit des Wasserstoffsuperoxyds auch reduzierend wirken zu können erklärt die Wiederaufhebung der ursprünglichen Reaktion auf Bromsilbergelatine durch Baden in wässrigem Wasserstoffsuperoxyd. *Lüppo Cramer* erklärt die Reaktion von Wasserstoffsuperoxyd durch die Annahme, daß Wasserstoffsuperoxyd die wahrscheinlich bestehende Verbindung von Bromsilber und Gelatine löst und das Bromsilber in eine reduktionsfähigere Form überführt (*Eder's Handbuch d. Phot.*). Diese Annahme läßt aber nicht leicht eine Erklärung für die Wiederaufhebung der Wasserstoffsuperoxydreaktion durch Wasserstoffsuperoxyd zu.] Was die Einwirkung von Ozon auf Bromsilbergelatine anbelangt — *Blaß* und *Czermak* führen die Reaktionen auf Ozon und nicht auf Wasserstoffsuperoxyd zurück —, so liegt kein Grund vor, eine andere Erklärung zu geben, als wie beim Wasserstoffsuperoxyd. Ozon wirkt ebenso auf die Bromsilbergelatine ein, und dürfte wohl auch hier nascierender Sauerstoff der Bilderreger sein. — Es erübrigt noch, speziell auf die genauere Untersuchung der Metalle in ihrer Einwirkung auf Bromsilbergelatine zurückzukommen. Wiederholte eingehende Versuche haben ergeben, daß die von *Russell* gegebene Reihenfolge der Metalle in absteigender Stärke nicht genau stimmt. Gleichmäßig blank polierte chemisch reine Metalle in gleicher Größe und Stärke ergaben in absteigender Wirkung die Reihenfolge: Magnesium, Aluminium, Zink, Kadmium, Nickel, Kobalt, Blei. Das darauf folgende Zinn ist in seiner Wirkung bereits so schwach, daß es nach sehr langem Kontakt mit der Bromsilbergelatine kaum als einwirkend er-

kannt werden kann. Die eben angeführte Reihenfolge ist identisch mit der elektrischen Spannungsreihe, und geht deshalb daraus hervor, daß die Fähigkeit, Wasserstoffsuperoxyd an der Luft zu bilden, bei den Metallen direkt abhängig von dem elektropositiven Verhalten des Metalles ist.

Über die katalytische Zersetzung von Arsenwasserstoff.¹⁾

(Mitteilung aus dem Institute von E. Beckmann, Laboratorium für angew. Chemie der Universität Leipzig.)

Von Dr. GEORG LOCKEMANN.

(Eingeg. d. 23. 2. 1904.)

Die Beobachtungen, welche ich bei Verwendung von feinfaserigen Stoffen (Watte, Glaswolle) zum Trocknen der im Marsh'schen Apparate entwickelten Gase machte²⁾, führten zu der Vermutung, daß der Arsenwasserstoff durch derartige Substanzen zersetzt werde.

Um hierüber Gewißheit zu erlangen, stellte ich Versuche in größerem Maßstabe an. Diese schienen zunächst die gehegte Vermutung nicht zu bestätigen, da Arsenwasserstoff, durch Wasserstoffgas stark verdünnt, in einem Glasgefäße mit Baum- oder Glaswolle aufbewahrt, auch bei Gegenwart von Luft, tagelang unverändert blieb. Als ich dann aber die Versuche dahin abänderte, daß ich feuchte Materialien anwandte, war alsbald eine Einwirkung zu bemerken. Bei der Verwendung im Marsh'schen Apparate ist ja die Baumwolle anfangs wohl trocken, aber sie nimmt dann die Feuchtigkeit aus dem Gase auf, so daß sie alsbald zersetzend wirken kann. Hier spielt also auch, wie bei so vielen chemischen Reaktionen, die Gegenwart von Wasser eine große Rolle.

Diese zersetzende Wirkung feinfaseriger Stoffe läßt sich am einfachsten auf folgende Weise demonstrieren: In mehrere Glaszylinder bringt man, auf etwa $\frac{1}{3}$ ihrer Länge, locker verteilte Baumwolle, Glaswolle oder dgl. und schützt dieselbe vor dem Herabfallen beim Umkehren durch passend gebogene, in den Zylindern federnd sich festklemmende Drähte. Die Zylinder werden dann vollständig mit Wasser gefüllt und nebst einem oder zwei nicht mit Baumwolle oder dgl. versehenen, umgekehrt in eine pneumatische Wanne gesetzt. Leitet man nun arsenwasserstoffhaltiges Wasserstoffgas in die Zylinder ein, so bemerkt man nach einiger Zeit, daß dasselbe in den leeren Gefäßen unverändert geblieben, in den übrigen aber unter Dunkelfärbung der betreffenden feinfaserigen Stoffe teilweise zersetzt ist. Die Wirkung tritt noch schneller ein, bei Gegenwart von etwas Luft oder Sauerstoff. Dabei scheidet sich auf der Glaswolle am meisten Arsen ab.

Daß dieses nicht nur eine Folge der größeren Oberfläche ist (die Baumwollfasern setzen sich in nassem Zustande zu dichten Pauschen zusammen,

während von den einzelnen Glasfäden das Wasser leichter wieder abläuft), sondern auch der alkalischen Eigenschaft des Glases, scheint aus Parallelversuchen mit Quarzwolle hervorzugehen. Fein verteilte Quarzfäden³⁾ von annähernd gleicher Stärke wie die Glasfäden, wirkten allerdings ebenfalls in feuchtem Zustande zersetzend auf den Arsenwasserstoff ein, jedoch merklich weniger, ungefähr in gleichem Maße wie die Baumwolle.

Da der Arsenwasserstoff, über Wasser aufbewahrt, sich allmählich langsam zersetzt, diese Reaktion aber durch Gegenwart feinfaseriger Stoffe (also von Körpern mit großer Oberfläche), bedeutend beschleunigt wird, so muß man diese Vorgänge, der Ostwald'schen Definition gemäß, wohl als katalytisch bezeichnen.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß Alkohol in ähnlicher Weise wirkt. Als ich mir einen Vorrat von arsenwasserstoffhaltigem Wasserstoff über absolutem Alkohol als Sperrflüssigkeit gesammelt hatte, war am folgenden Tage das Gasometer mit dichten schwarzbraunen Flocken von abgeschiedenem Arsen gefüllt, während das Gasvolumen entsprechend zugenommen hatte. Bei dem Alkohol könnte irgend eine chemische Reaktion die Zersetzung einleiten und beschleunigen, wie das in geringem Maße bei alkalischem Glase auch der Fall wäre. Eine derartige Annahme ist jedoch bei Verwendung von Baumwolle oder Quarzfäden kaum plausibel, so daß man hier die beschleunigte Zersetzung wohl nur als eine Folge der „Oberflächenwirkung“ deuten kann. Daß die Beschaffenheit der Gefäßwandungen bei Gasreaktionen eine große Rolle spielt, ist schon mehrfach beobachtet.⁴⁾

Dieser Fall würde jedenfalls in das Gebiet der Autokatalyse⁵⁾ gehören. Die anfangs an der Oberfläche ausgeschiedene geringe Arsenmenge beschleunigt ihrerseits den Zerfall des Gases, wie das aus der von mir wiederholt gemachten Beobachtung hervorgeht, daß beim Aufbewahren von Arsenwasserstoff in Glasgefäßen die Arsenabscheidung meistens von einer Stelle ausgeht und sich dann allmählich über die ganze Oberfläche verbreitet. So erhielt auch Cohen (l. c.) bei seinen Untersuchungen über den Einfluß der Temperatur, bzw. verschiedener indifferenten Gasmedien auf die Zersetzungsgeschwindigkeit des Arsenwasserstoffs erst dann konstante Werte für die Reaktionsgeschwindigkeit, wenn sich die ganze innere Fläche der Gefäßwandung mit Arsen überzogen hatte. Neuerdings hat Nernst⁶⁾ für die Reaktionsgeschwindigkeiten in heterogenen Systemen die Theorie geltend

³⁾ Dieselben werden von W. C. Heraeus, Hanau, zum Preise von 10 M für 1 g geliefert.

⁴⁾ Vgl. van't Hoff-Cohen, Studien zur chemischen Dynamik (Leipzig 1896) S. 45 ff. V. Meyer und Krause, Liebigs Ann. **264**, 85 (1891). V. Meyer und Askénasy, ibid. **269**, 49 (1892). Kooij, Z. f. physik. Chem. **12**, 155 (1893); E. Cohen, ibid. **20**, 303 (1896); **25**, 493 (1898); M. Bodenstein, ibid. **46**, 725 (1903).

⁵⁾ Ostwald, Lehrbuch der allgemeinen Chemie (2. Aufl.) Bd. II, 2. 264.

⁶⁾ Z. physik. Chem. **47**, 52 (1904); s. auch E. Brunner, ibid. **47**, 56, (1904).

¹⁾ Aus der im Juni 1904 eingereichten Habilitationsschrift des Verf.

²⁾ Siehe diese Z. **18**, 416.