

238. Robert Schwarz und Heinrich Stock:  
Über die photochemische Zersetzung des Bromsilbers. (I).

(Eingegangen am 27. Juni 1921.)

Die Zersetzung der Silberhalogenide im Licht ist trotz ihrer hohen praktischen Bedeutung bisher nur selten und auch dann nur wenig eingehend quantitativ messend verfolgt worden. Die bisher vorliegenden Daten über die bei der Belichtung freiwerdenden Halogenmengen weichen voneinander nicht unbedeutend ab, was vor allem auf die ungenügende Berücksichtigung von Lichtmenge und Zustandsform der Silberhalogenide zurückzuführen sein dürfte. Und doch scheint es außer Zweifel zu sein, daß gerade die Bestimmung der abgespaltenen Halogenmengen bei genügender Beachtung aller in Frage kommenden Faktoren eine exakte Verfolgung des Zersetzungs Vorganges zu gestatten geeignet ist.

In den meisten Fällen wurden Silberhalogenid-Fällungen feucht oder unter Wasser dem Lichte ausgesetzt. So fand Fischer<sup>1)</sup>, daß 1 g Silberchlorid durch Belichtung 1.473 mg an Gewicht verlor. Mulder<sup>2)</sup> erhielt 2.06 mg aus 1.33 g Silberchlorid. Die Gewichtsabnahme war jedoch zweifelhaft nach Bibra und Tommasi<sup>3)</sup>. Bibra konnte nach 5 Wochen Belichtung bei trockenem Chlorsilber keine Gewichtsabnahme feststellen, obwohl das Präparat tief dunkelgrau geworden war. Hitchcock<sup>4)</sup> dagegen fand einen Gewichtsverlust von 8.57 % Chlor, Richardson<sup>5)</sup> einen solchen von bis zu 8 % Chlor. Tommasi<sup>6)</sup> setzte frisch gefälltes Bromsilber unter Wasser 3 Monate der Sonne aus unter öfterem Durchmischen und Wasserwechsel; die Substanz verlor nur ca. 2.3 % Brom. Sabosnikoff und Sabanoff<sup>7)</sup> finden die Menge des durch die Lichtwirkung aus Bromsilber ausgeschiedenen Broms zu 0.3–0.4 %. J. M. Eder<sup>8)</sup> gibt an, daß pro 100 qcm des Lichtbildes etwa 0.000001 g Brom abgespalten werden.

Die schwankenden Ergebnisse und Widersprüche in den Angaben kommen dadurch zu Stande, daß Silberhalogenide in verschiedenen Zustandsformen zur Anwendung kamen, und die Beziehung auf die Lichtintensität fehlte. Auf den Zusammenhang zwischen Zustandsform und Lichtempfindlichkeit hat insbe-

<sup>1)</sup> Gmelin-Kraut, Hdb. d. anorg. Chem. Bd. V, 2, S. 91.

<sup>2)</sup> ebenda.

<sup>3)</sup> B. 11, 1249 [1878].

<sup>4)</sup> J. 1891, 604.

<sup>5)</sup> J. 1891, 367.

<sup>6)</sup> J. 1882, 199.

<sup>7)</sup> Ch. Z. 1908, 906.

<sup>8)</sup> Eder, Hdb. d. Photographie 2, 28.

sondere Drucker<sup>1)</sup> in Anlehnung an die bekannten Untersuchungen von Stas<sup>2)</sup> hingewiesen. Die größte Lichtempfindlichkeit zeigt das käsig-flockige Chlorsilber. Schon längeres Stehen oder gar Schütteln verändert die Zustands-Form und damit die Empfindlichkeit. Insbesondere muß das Alter der Silberhalogenide berücksichtigt werden.

Alle neueren Arbeiten über den Zusammenhang zwischen Zustandsform, der damit eng verknüpften Korngröße und Lichtempfindlichkeit basieren mehr oder weniger auf einer Prüfung im Sinne photographischer Bilderzeugung. Es erschien uns wünschenswert, unter Ausschaltung emulsifizierender Mittel und Entwicklerlösungen, allein durch die exakte Messung der Halogenabspaltung am Licht, das photochemische Verhalten des Bromsilbers zu untersuchen, wobei wir die jodometrisch leicht bestimmbare Menge des freiwerdenden Broms der Meßmethode zugrunde legten.

Dabei sollte insbesondere festgestellt werden, ob das eigentümliche Verhalten photographischer Emulsionen, wie die Bildung der Schwärzungskurve, die Wirkung verschiedener Korngröße auf die Lichtempfindlichkeit, die Mitwirkung von Zusätzen (Sensibilisatoren), in gleicher Weise auf die Halogenabspaltung der Silberhalogenide von meßbarem Einfluß ist.

#### Das Bromsilber.

Wie bekannt, hängt die Lichtempfindlichkeit des Bromsilbers von der Zustandsform ab. Wir untersuchten infolgedessen nach der angegebenen Methode die Zersetzlichkeit des Bromsilbers in seinen verschiedenen Formen; und zwar untersuchten wir die käsig-flockige (später mit a bezeichnet), die durch längeres Stehen aus Form (a) hervorgegangene plastische Form (b) und die durch Schütteln mit Wasser aus (b) gewonnene pulvrige (c), und damit den Einfluß des Alters und des Schüttelns.

Für die Empfindlichkeit einer Form ist nicht allein Reihenfolge und Art des Zusammengebens bei der Fällung, sondern auch die Konzentration und ein Überschuß eines der beiden Reagenzien verantwortlich.

Für die Darstellung der käsig-flockigen Form (a) verfahren wir folgendermaßen: Wir lösten 10.056 g Silbernitrat zum Liter; 90 ccm dieser Lösung enthalten dann die zur Herstellung von 1 g Silberbromid theoretisch erforderliche Menge Nitrat, nämlich 0.905 g. In einem Becherglas wurden zu der pipettierten Silbernitrat-Lösung 10 ccm verd. Salpetersäure gegeben und dann 10 ccm einer 10-proz. Kaliumbromid-Lösung aus einer Pipette zulaufen gelassen; der Inhalt des Becherglases wurde dabei in langsam kreisende Bewegung versetzt.

<sup>1)</sup> Ztschr. f. Kolloidchemie 4, 216.

<sup>2)</sup> C. r. 73, 998.

Angewandt	0.905 g Silbernitrat	
	1.000 » Kaliumbromid	
theoretisch notwendig	0.635 »	»
Überschuß	0.365 »	»

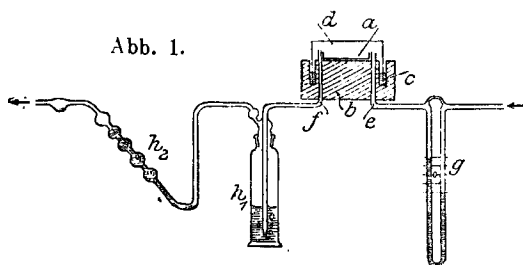
Diese Ausfällung geschah bei rotem Licht im Dunkelzimmer. Es entsteht eine gelblichweiße Milch, die sich bald abzusetzen beginnt. Bei der so angestellten Ausfällung läuft der dünne Strahl der Kaliumbromid-Lösung in überschüssiges Silbernitrat, den Bromid-Überschuß kann man als »nachträglich zugefügt« bezeichnen. Die Darstellung der Formen (b) und (c) wird weiter unten besprochen werden.

### Art der Belichtung.

Wie zu erwarten war und wie uns auch Versuche zeigten, wird die abgeschiedene Brommenge nicht von der bestrahlten Menge, sondern im wesentlichen von der dem Licht dargebotenen Oberfläche bestimmt. So schied das in wäßriger Suspension von durchgesaugter Luft dauernd aufgerührte Bromsilber bedeutend mehr Brom ab als eine gleichmäßige, nicht aufgerührte Schicht, jedoch schwankten die Ergebnisse infolge der verschiedenen Agglutination. Wir wählten infolgedessen eine gleichmäßig zusammenhängende Bromsilber-Schicht.

Zu diesem Zweck wurde die erhaltene Bromsilber-Milch in Absetzgefäße gegossen; dies waren Bechergläser, auf deren Boden genau eingepaßte Krystallisierschälchen von 6.8 cm innerem Durchmesser standen. Nach wenigen Stunden setzt sich auf deren Boden das Bromsilber als gleichmäßige dünne Schicht ab, und das lösliche Fällungsprodukt, sowie der Bromid-Überschuß können leicht abgesaugt und ohne Zerstörung der Schicht mehrmals durch destilliertes Wasser ersetzt werden, bis dieses keine Reaktion auf Br-Ionen mehr gibt. Sofern die Verwendung dieses Bromsilbers innerhalb 40 Stdn. geschieht, hat man es mit der käsig-flockigen Form zu tun. Zur Belichtung wurde das Bromsilber mit 5 ccm Wasser überschichtet.

### Die Apparatur zur Belichtung.



Die zu den Belichtungen verwendete Versuchsanordnung zeigt die Abbildung 1. Das Schälchen (a) mit der Bromsilber-Schicht steht auf einem Klotz (b) mit ausgedrehter Rinne (c) unter der Glocke (d) aus dünnem, reinem Glas. Zum Abschluß gegen die äußere Luft ist die Rinne mit Quecksilber gefüllt, und etwas darauf gegossenes flüssiges Paraffin verhindert die Berührung des bei der Belichtung freiwerdenden Broms mit dem Queck-

silber. In die Glocke führen durch zwei Bohrungen die Zuleitungsröhre (*e*) und die Ableitung (*f*). Vor (*e*) ist der Strömungsmesser (*g*) geschaltet, hinter (*f*) die Waschgefäße (*h*), die 20 bzw. 5 ccm einer 5-proz. Kaliumjodid-Lösung enthalten. In der Richtung (*g*)-(*h*) wird ein gleichmäßiger Luftstrom gesaugt, der das in (*d*) verdampfende Brom in die Kaliumjodid-Lösung überführt.

#### Aktinometrie.

Versuche mit konstanten künstlichen Lichtquellen gaben infolge zu geringer Intensität keinen sicher meßbaren Effekt, Bestrahlungen mit Quecksilber-Bogenlicht konnten wegen der in Betracht kommenden langen Versuchsdauer mit den Mitteln des Instituts bisher nicht durchgeführt werden, jedoch sollen des weiteren Versuche mit künstlichen Lichtquellen bestimmter Wellenlänge ausgeführt werden. Für die grundlegenden Versuche, die wir dann bei Tageslicht anstellten, benötigten wir für die Messung der Lichtintensität ein Instrument, das uns auch bei schwankenden Helligkeitswerten eine exakte Messung gestattete und keiner umständlichen Wartung während der mehrstündigen Versuchsdauer bedurfte. Stichprobenartige Messungen mit einem Typ der Photometer mit Standardfarbe (hier: »Infallible«), wie sie in der Photographie Verwendung finden, gaben wir wegen nicht genügender Resultate auf.

Da uns bei den anzustellenden Versuchen der Helligkeitsverlauf von besonderem Interesse war, bauten wir nach dem Prinzip des Graukeil-Photometers<sup>1)</sup> ein selbstregistrierendes Aktinometer, Abb. 2, das neben den Vorzügen der Keilphotometer noch den Vorteil der Ablesbarkeit der Helligkeitskurve aufweist.

Auf einer durch Uhrwerk langsam gedrehten Trommel (*T*) ist ein Streifen lichtempfindlichen Papiers aufgelegt. Dieser bewegt sich dicht vor einem parallel zur Trommelachse gerichteten Spalt vorbei, der infolge des davor befindlichen Photometerkeils (*K*) von seinem untern zum oberen Ende hin gleichmäßig abnehmende Beleuchtung erhält. Wir verwendeten nicht den von Goldberg angegebenen Gelatinekeil, sondern fanden gekittete und gebrannte, mit Neutralfarblösung gefüllte Glaskeile<sup>2)</sup> zweckmäßiger.

Das Ganze ist in ein lichtdichtes Gehäuse (*G*) eingebaut; das zu messende Licht beleuchtet ein Fenster

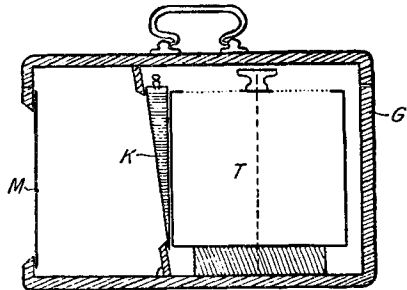


Abb. 2.

<sup>1)</sup> J. M. Eder bespricht in »Ein neues Graukeil-Photometer« (Halle a. S., Verlag von Wilhelm Knapp) verschiedene Ausführungs- und Anwendungsarten dieser Photometer und deren mathematische Grundlage.

<sup>2)</sup> bezogen von der Firma F. Hellige, Freiburg i. Br.

mit Mattglasscheibe (*M*), die als Lichtquelle ihre Strahlen durch etwaige Filter, Photometerkeil und Spalt auf den Registrierstreifen fallen läßt.

Es ergibt sich eine in der Richtung des dickeren Keilendes langsam abnehmende Schwärzung auf dem Papier; die äußersten, eben noch erkennbaren Anlaufföne geben durch ihren auf- und absteigenden Verlauf den der Helligkeitsschwankungen des Versuchstages wieder. Um diese bewerten zu können, wird nach dem Versuch über den Streifen ein Diagrammnetz kopiert; die Entwicklung erfolgt unter exakter Einhaltung der gleichen Bedingungen in einem Eisenoxalat-Entwickler.

### Die Auswertung.

Von der Berechnung des so gemessenen Effektes in absolutem Maße sahen wir bisher ab, obwohl diese nach den erwähnten Untersuchungen von Eder über das Keilphotometer leicht durchführbar ist. Vielmehr sollen erst die bevorstehenden Untersuchungen mit künstlichen konstanten Lichtquellen die Beziehung von eingestrahelter Lichtmenge und Effekt auf die verschiedenen Bromsilber-Formen zum Gegenstand haben.

Bei der Belichtung unter einem Photometerkeil wächst der Abstand von der Abszisse bis zur gerade noch erkennbaren Anlauffarbe des Papiers linear bei geometrisch wachsender Lichtintensität. Wir versahen die Ordinate mit Millimeter-Teilung und bestimmten experimentell bei der mit einer konstanten Lichtquelle vorgenommenen Eichung, um wieviel Skalenteile die Ordinate bei verdoppelter Belichtungszeit wächst. Der gefundene Wert stimmt mit den aus den Dimensionen des Keils berechneten überein; ein Wachsen der Ordinate um 7 mm entspricht verdoppelter Intensität.

### Die Versuchsergebnisse.

#### 1. Es wird Brom abgespalten.

In den Absorptionsgefäßen unserer Apparatur zeigte sich je nach der Helligkeit bereits nach 5—15 Min. Jodausscheidung (Stärke als Indicator).

Es erwies sich zweckmäßig, die Belichtung durchschnittlich 4 Stdn. dauern zu lassen; die abgeschiedenen Brommengen sind dann auch noch bei geringer Helligkeit mit befriedigender Genauigkeit meßbar.

Eine Aufklärung der früheren negativen Befunde versuchen wir im Abschnitt 5.

Am Ende des Versuchs hat das Belichtungsprodukt oberflächlich eine hellgraue bis braune Färbung angenommen. Die Form (a) bildet auch nach der Belichtung noch eine Schicht käsiger Konstitution;

Form (b), an sich schon kompakter, erleidet durch die Belichtung eine weitere Kontraktion, denn die Ränder beginnen in einigen Fällen zu kräuseln, und die ganze Schicht hat nur noch Papierdicke. Form (c) bleibt, abgesehen von der Farbe, unverändert; beim Neigen der sie enthaltenden Schälchen reißt die Schicht leicht und gleitet auf dem Glase, im Gegensatz zu (a) und (b).

2. Die Bromabspaltung verläuft nach derselben Gesetzmäßigkeit, nach der die Schwärzung photographischer Emulsionen erfolgt.

Indem wir die Versuche mit der Form (a) an Tagen mit verschiedener durchschnittlicher Helligkeit vornahmen, fanden wir die in Tabelle 1 zusammengestellte und durch das Kurvenbild der Figur 1 veranschaulichte Beziehung zwischen Helligkeit und Bromabspaltung, welche mit der Schwärzungskurve photographischer Bromsilber-Emulsionen übereinstimmt.

3. Der Betrag des abgespaltenen Broms ist abhängig vom Zustand des Bromsilbers.

Eine kurze Versuchsreihe stellten wir mit einer käsig-flockigen Form des Bromsilbers an, die wir unter Einhaltung der bei der Herstellung der Form (a) angegebenen Mengen- und Konzentrationsverhältnisse, jedoch unterschiedlich von dieser erhielten, indem das Silbernitrat in die Kaliumbromid-Lösung laufen gelassen wurde. Es war also hier das Bromid von Anbeginn im Überschuß. Die Lichtempfindlichkeit ist bei dieser Form wesentlich geringer. Die einzelnen Ergebnisse sind in Tabelle 1a zusammengestellt und im zugehörigen Kurvenbild Ia der Figur 1 veranschaulicht.

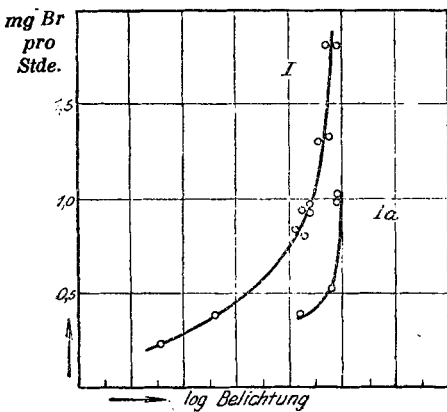


Fig. 1.

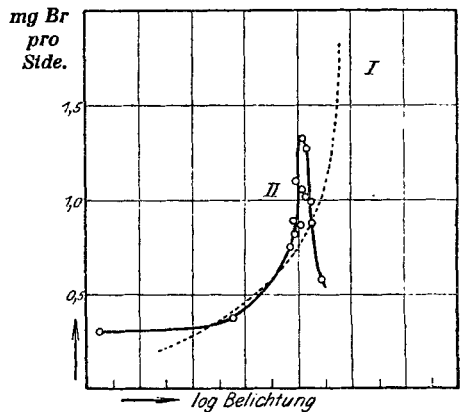


Fig. 2.

In der Folge: pulvrig (c) — käsig-flockig (a) — plastisch (b) nehmen die Lichtempfindlichkeiten dieser Formen zu; das aus (b) erhaltene Kurvenbild für abgespaltenes Brom verlagert sich dementsprechend gegenüber (a) in der Richtung geringerer Helligkeit.

Wir fanden, daß es nicht gleichgültig ist, wie lange man die Form (a) stehen läßt, um sie in (b) übergehen zu lassen, vielmehr nimmt die Lichtempfindlichkeit mit dem Altern über 110 Stdn. wieder ab. Das empfindlichere Produkt wurde nach 80—90 Stdn. stehen erhalten. Die für 130 Stdn. altes Bromsilber gefundenen Werte passen gut wieder in die Kurve für Form (a). Es ist wahrscheinlich, daß beim Altern über 100 Stdn. hinaus bereits ein kaum merklicher Übergang nach der weniger empfindlichen Form (c) auch ohne Schütteln erfolgt.

Tabelle 2 und Kurvenbild II stellen die Werte für Form (b) dar, die nach 80—90 Stdn. stehen aus (a) erhalten wurde. Zum Vergleich wurde die Kurve für Form (a) punktiert zugefügt.

Tabelle 1.  
Bromsilber der Form (a) 15—40 Stdn. alt.

Nr. des Versuchs	Belichtungs- dauer Stdn.	Mittl. Skalengrad	Gesamte	
			Bromabspaltung mg	
1	5.5	2.20	1.27	0.23
2	5.5	3.62	2.10	0.38
3	4	5.82	3.30	0.83
4	2	5.93	1.89	0.94
5	6	5.97	4.86	0.81
6	4	6.08	3.70	0.93
7	4	6.10	3.88	0.97
8	4	6.33	5.21	1.30
9	4	6.57	7.26	1.81
10	5	6.63	6.63	1.33
11	3	6.86	5.44	1.81

Tabelle 1a.

Nr. des Versuchs	Belichtungs- dauer Stdn.	Mittl. Skalengrad	Gesamte	
			Bromabspaltung mg	
1	4	5.95	1.52	0.38
2	4	6.73	2.09	0.52
3	4	6.73	(1.33)	(0.33)
4	5	6.88	4.94	0.99
5	6	6.95	6.15	1.02

Tabelle 2.

Bromsilber der Form (b) 70–90 Stdn. alt.

Nr. des Versuchs	Belichtungs- dauer Stdn.	Mittl. Skalengrad	Gesamte	Stündl.
			Bromabspaltung mg	
1	2	0	0.16	0.08
2	6	0.40	1.78	0.30
3	4	3.90	1.49	0.37
4	4.25	5.45	3.13	0.74
5	4	5.50	3.50	0.88
6	6	5.55	4.87	0.81
7	4	5.60	4.37	1.09
8	4	5.70	3.45	0.86
9	4	5.75	4.22	1.05
10	4.25	5.75	5.63	1.32
11	4	5.80	5.08	1.27
12	4	5.85	4.06	1.01
13	2	5.95	1.98	0.99
14	2	6.00	1.75	0.87
15	5	6.20	2.84	0.57

Tabelle 3.

Vorblichtetes Bromsilber, über 80 Stdn. alt.

Nr. des Versuchs	Belichtungs- dauer Stdn.	Mittl. Skalengrad	Gesamte	Stündl.
			Bromabspaltung mg	
1	4	4.20	5.62	1.40
2	4	4.20	5.73	1.43
3	4	5.25	6.75	1.69
4	4	5.25	6.53	1.63
5	4	5.25	7.85	1.97
6	2	5.55	3.52	1.76
7	1	5.85	2.63	2.63
8	4	6.70	10.92	2.73

Vorblichtetes Bromsilber, unter 70 Stdn. alt.

9	4	5.00	5.71	1.43
10	4	5.45	6.31	1.58
11	4	5.45	6.43	1.61
12	4	5.75	8.35	2.08
13	3.75	6.00	8.10	2.16
14	4	6.50	7.70	1.92

#### 4. Die Erscheinung der »Solarisation« tritt bei Bromsilber-Fällungen als verminderte Bromabspaltung auf.

Das Kurvenbild II zeigt von einer gewissen Helligkeit an den Rückgang der Bromabspaltung bei wachsender Lichtintensität. Bei der weniger empfindlichen Form (a) erreichten wir das Gebiet der



Solarisation auch an Tagen sehr hoher Intensität noch nicht; siehe jedoch Kapitel 6.

Wir sehen also, daß die Solarisation erstens eine Eigenschaft des reinen Bromsilbers ist (in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Luther<sup>1)</sup> an bindemittel-freien Schichten), daß aber zweitens der Vorgang sich nicht allein bei der Entwicklung, sondern auch schon durch verminderte Bromabspaltung geltend macht.

5. Es erfolgt keine Bromabspaltung bei dem aus überschüssigem Silbernitrat gefällten Halogenid.

Bei Anwendung eines Überschusses von Silbernitrat bei der Ausfällung des Bromsilbers entsteht bekanntlich die weiße Form. Wir stellten solche Bromsilber-Schichten nach folgendem Verfahren her: 12.7 g Kaliumbromid wurden zum Liter gelöst; 50 ccm dieser Lösung enthalten 0.635 g Bromid. Diese Menge wurde mit 10 ccm verd. Salpetersäure versetzt und aus einer Bürette 95 ccm einer Silbernitrat-Lösung zulaufen gelassen, die 10.056 g Silbernitrat im Liter enthält.

Angewandt	0.955 g Silbernitrat
	0.635 g Kaliumbromid
theoretisch notwendig	0.905 g Silbernitrat
Überschuß	0.050 g

Die Weiterbehandlung der Bromsilber-Suspension erfolgte in derselben Weise wie bei Form (a).

Bei der Belichtung erfolgt keine Bromabspaltung, auch nicht bei großer Intensität; vielmehr verschwindet in den Absorptionsgefäßen die durch Zusatz von freiem Jod und Stärke zu der Kaliumjodid-Lösung versuchsweise hervorgerufene blaue Färbung. Es muß demnach als Zersetzungsprodukt an Stelle des freien Broms eine Verbindung entstehen, die nicht oxydierend auf Jodwasserstoff, sondern oxydierend auf freies Jod einwirkt.

Wir nehmen an, daß in dem Niederschlag eine geringe Menge Silbernitrat adsorptiv festgehalten wird, und weiterhin, daß auch hier die Spaltung des Bromsilbers zunächst in Silber und Brom erfolge. Wir haben dann die Bedingungen für die Entstehung von unterbromiger Säure, die sich nach Spiller<sup>2)</sup> aus Brom und Silbernitrat bildet.

Die Richtigkeit der ersten Annahme wird durch die Untersuchung von Lottermoser<sup>3)</sup> und von Fajans<sup>4)</sup> bewiesen. Der

<sup>1)</sup> Luther, Chemische Vorgänge in der Photographie, Halle a. S. 1899.

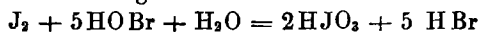
<sup>2)</sup> Chem. N. 1, 38; 6, 249.

<sup>3)</sup> Lottermoser und Rothe, Ph. Ch. 62, 359.

<sup>4)</sup> Ph. Ch. 21, Heft 6, 478.

letztere fand an der Hand von Adsorptionsversuchen von ThB an Silberhalogeniden, daß bei der Ausfällung z. B. von Silberbromid kleine Mengen des überschüssig angewandten Fällungsmittels auf der Oberfläche des Fällungsprodukts festgehalten, d. h. Ionen desselben adsorbiert werden. Wird Silbernitrat im Überschuß angewandt, so adsorbiert das Silberbromid Silber-Ionen, und die entsprechende Menge  $\text{NO}_3$ -Ionen bleibt an der Oberfläche gebunden. Sie läßt sich auch durch Auswaschen nicht entfernen. Diese Erscheinung stimmt vollständig mit den Erfahrungen bei der Herstellung von Silberhaloid-Emulsionen überein, die trotz häufigen Auswaschens das überschüssig angewandte Fällungsmittel hartnäckig festhalten.

Wir können weiter annehmen, daß die entstehende unterbromige Säure von dem Luftstrom mit fortgenommen wird und die Entfärbung der Jodlösung veranlaßt. Da wir über die Reaktion zwischen unterbromiger Säure und freiem Jod in der Literatur keine Angaben finden konnten, so prüften wir selbst die in Frage stehende Reaktion und fanden, daß in der Tat unterbromige Säure (dargestellt aus Bromwasser mit überschüssigem Silbernitrat und Beseitigung des Nitrat-Überschusses mittels Kaliumchlorids) verdünnte neutrale Kaliumjodid-Jod-Stärke-Lösungen unter Entfärbung oxydiert. Dieser Vorgang dürfte nach der Gleichung:



verlaufen. Somit scheint uns für die Tatsache, daß aus überschüssigem Silbernitrat gefälltes Bromsilber kein freies Brom abspaltet, folgender Vorgang verantwortlich zu sein: Das primär bei Belichtung entstehende Brom reagiert mit dem Silbernitrat unter Bildung von unterbromiger Säure, vermag also nicht selbst in Erscheinung zu treten. Da die unterbromige Säure sich mit dem ebenfalls primär entstandenen Silber nach der Gleichung:



umsetzt, so wird das Ausgangsprodukt ( $\text{AgBr}$ ) stets wieder zurückgebildet, woraus sich die von älteren Autoren bisweilen gefundene Gewichtskonstanz des Zersetzungsprozesses erklären mag.

So fand z. B. Bibra<sup>1)</sup> nach 5 Wochen Belichtung von Chlor-silber keine Gewichtsabnahme, obwohl das Präparat tief dunkelgrau geworden war.

#### 6. Vorbelichtung des Bromsilbers veranlaßt stark vermehrte Bromabspaltung bei der Belichtung.

Die bei photographischen Emulsionen bekannte Sensibilisierung durch Vorbelichtung tritt auch bei bindemittelfreiem Brom-

<sup>1)</sup> loc. cit.

silber ein. Die Wirkung einer Vorbelichtung bei den Fällungen der Form (a) ist beträchtlich; Tabelle 3 und Kurvenbild III veranschaulichen den besagten Effekt. Zum Vergleich ist wieder die Kurve für das nicht vorbelichtete Bromsilber punktiert zugefügt. Die Wendung der Kurve für das vorbelichtete Bromsilber zeigt an, daß unter diesen Umständen das Gebiet der Solarisation mit der Form (a) bei noch etwas gesteigerter Intensität leicht erreicht werden kann.

Die Vorbelichtung erfolgte durch Vornahme der Ausfällung bei gedämpftem Tageslicht und dauerte etwa eine Minute.

In einzelnen Fällen verhielten sich Fällungen, die versuchsweise mit gewöhnlichem Leitungswasser, statt mit destilliertem Wasser, ausgewaschen worden waren, wie vorbelichtete; es war also hier durch gewisse Verunreinigungen bereits eine geringe Reduktion eingetreten.

In Anlehnung an die photographische Terminologie können wir die vorliegende Art von Schwärzungskurven als zu außerordentlich »hart arbeitenden« Silber-

bromiden gehörig bezeichnen. Das »gerade Stück« der charakteristischen Kurve ist in allen Fällen nur sehr kurz, am schönsten vielleicht in der Kurve 3 (vorbelichtetes Bromsilber) zu erkennen. Der steile Winkel des geraden Teils der Kurve macht es leicht verständlich, daß trotz peinlichster Genauigkeit bei der Herstellung dieser ungereiften Bromide einzelne Resultate, die bei Lichtintensitäten an der Grenze zwischen »normaler Belichtung« und »Solarisation« erhalten wurden, voneinander etwas abweichen. Diese Ergebnisse deuten an, daß an diesem Wendepunkt Schwan-

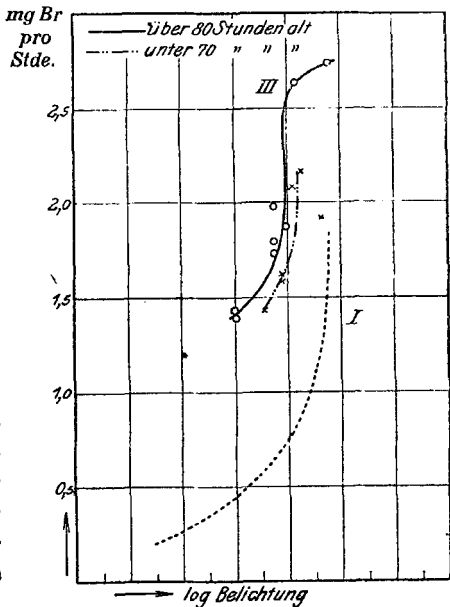


Fig. 3.

kungen im Verlauf der Bromabspaltung bei fortschreitender Intensität auftreten können, jedoch besteht die Tendenz zur Solarisations-Erscheinung in einem gewissen eng begrenzten Intensitätsbereich.

Die ersten hier mitgeteilten Versuchsreihen lassen bereits erkennen, einen wie genauen und leicht zu gewinnenden Einblick in die

komplizierten Verhältnisse der photochemischen Zersetzung der Silberhalogenide die von uns benutzte Methodik gestattet. Über weitere Untersuchungen, die Aufschlüsse über die Kinetik der vorliegenden Reaktion zu geben berufen sind, werden wir demnächst berichten.

**239. Robert Schwarz und Erich Konrad: Über die Existenz gasförmiger Hydride des Zirkonioms und Thoriums.**

[Aus d. Chem. Institut d. Universität Freiburg i. B.]

(Eingegangen am 27. Juni 1921.)

Über die Existenz eines gasförmigen Zirkonwasserstoffes liegen bisher zwei sich widersprechende Literaturangaben vor. Cl. Winkler<sup>1)</sup> glaubte eine solche Verbindung aus dem Reduktionsprodukt des Zirkonoxyds mit Magnesium erhalten zu haben, E. Wedekind<sup>2)</sup> erzielte unter gleichen Bedingungen ein negatives Ergebnis. Die Möglichkeit der Existenz wurde weiterhin auch von R. Schwarz und H. Deißler<sup>3)</sup> auf Grund eines vorläufigen Versuches ausgesprochen.

In Verfolgung der damals gemachten Beobachtung haben wir nun eine eingehende Untersuchung über die strittige Verbindung vorgenommen. Obwohl das Ergebnis derselben ein negatives war — mithin eine Bestätigung der Versuche E. Wedekinds liefert —, möchten wir von einer Mitteilung unserer Versuche nicht abstehe, weil die endgültige Entscheidung über Existenz oder Nichtexistenz des Zirkonwasserstoffs ein größeres theoretisches Interesse besitzt, seitdem F. Paneth<sup>4)</sup> es unternommen hat, die Fähigkeit der Elemente zur Bildung gasförmiger Hydride von ihrer Stellung im periodischen System gesetzmäßig abzuleiten.

Da nach der Entdeckung der Hydride des Zinns, Bleis, Wismuts und Poloniums die Hydridbildner eine festumgrenzte Klasse bilden, der kein Glied mehr fehlt, ist für die Richtigkeit dieser Art von Klassifizierung die Frage nach Sein oder Nichtsein des Außenseiters Zirkonwasserstoff eine wichtige.

Ein weiteres Hydrid, welches in den gedachten Rahmen — abgesehen vom Borwasserstoff — sich nicht einfügen würde, ist der kürzlich von A. Klaubner und J. Mell von Mellenheim<sup>5)</sup> beschriebene gasförmige Thoriumwasserstoff. Nachdem wir durch unsere Versuche von der Nichtexistenz des Zirkonwasserstoffs überzeugt

<sup>1)</sup> B. 23, 2642 [1890].    <sup>2)</sup> A. 395, 149 [1913].

<sup>3)</sup> B. 52, 1896 [1919].    <sup>4)</sup> B. 53, 1710 [1920].

<sup>5)</sup> Z. a. Ch. 113, 306 [1920].