

Zur Kenntnis der Lithopone.

I. Mitteilung: Über den chemischen Reaktionsmechanismus bei der Lichtschwärzung des Zinksulfids.

Von Prof. Dr. E. MAASS und Dr. R. KEMPF.

Chemisch-Technische Reichsanstalt, Berlin.

(Eingeg. 8./5. 1923.)

Im Brennpunkt der Lithoponeforschung steht die bisher noch nicht restlos gelöste Frage nach der Ursache und dem Wesen der Lichtempfindlichkeit des Materials, d. h. des in ihm enthaltenen geglähten Zinksulfids. Das Problem bietet sowohl dem Physiker wie dem Chemiker ein großes Interesse, und seine Lösung hat ebenso sehr wissenschaftliche wie praktische Bedeutung.

Seit längerer Zeit mit eingehenden Untersuchungen über Lithopone, im besonderen auch über ihre Lichtempfindlichkeit beschäftigt, werden wir durch einige kürzlich erschienene Mitteilungen über den gleichen Gegenstand¹⁾ veranlaßt, schon jetzt über einige Schlußfolgerungen zu berichten, die sich aus unseren bisherigen, noch nicht abgeschlossenen Versuchen ergeben haben; sie betreffen den chemischen Reaktionsmechanismus beim Schwärzungsvorgang der Lithopone.

Unsere Versuche, über die im einzelnen später berichtet werden wird, gingen von verschiedenen Handelssorten Lithopone aus, die uns in entgegenkommendster Weise von einer großen Anzahl deutscher Firmen zur Verfügung gestellt worden sind. Die Untersuchungen erstreckten sich aber auch bald auf reines Zinksulfid, das ja, wie ohne weiteres klar war, den eigentlich lichtempfindlichen Bestandteil der Lithopone darstellt²⁾.

Im folgenden werden zunächst die wichtigsten über das Problem der Lichtempfindlichkeit der Lithopone bzw. des Schwefelzinks aufgestellten Hypothesen in geschichtlicher Reihenfolge geschildert und kritisch beleuchtet, sodann die eigenen Gedanken über den Gegenstand kurz dargelegt.

A. Die bisher aufgestellten Hypothesen³⁾.

Als erster machte wohl Phipson⁴⁾ nähere Angaben über die Lichtempfindlichkeit der Lithopone. Phipson stellte fest, daß sich das Produkt in der Sonne schiefergrau färbt, aber nicht, wenn Glasfilter eingeschaltet werden, und daß im Dunkeln wieder Aufhellung erfolgt. Die Schwärzung führte er auf einen Reduktions-, die Wiederaufhellung auf einen Oxydationsprozeß zurück und glaubte als Träger der Erscheinung ein neues, dem Lanthan ähnliches Element, welches er Actinium nannte, ansprechen zu müssen.

Diese Hypothese wurde bereits von Orr⁵⁾ und von Cawley⁶⁾ widerlegt und ist von keinem späteren Forscher bestätigt worden, so daß sie wohl als abgetan gelten kann.

Fast gleichzeitig mit Phipson berichtete Cawley⁷⁾ über die Lichtempfindlichkeit der Lithopone und über ein Verfahren zur Erzeugung eines lichtechten Produkts (Zusatz von Magnesiumoxyd vor dem Calcinieren).

Cawley war wohl auch der erste, der das Zinksulfid als den eigentlichen Träger der Lichtempfindlichkeit der Lithopone erkannte⁸⁾.

Er stellte die folgende Hypothese auf. Durch das Calcinieren entsteht Zinkoxyd, das mit dem unverändert gebliebenen Zink-

¹⁾ Vgl. namentlich: P. Lenard, Über die Lichtwirkung auf Zinksulfid, Ann. d. Physik (4) 68, 553—573 [1922]. — A. Eibner, Lichtwirkungen auf Malerfarbstoffe. V.: Ursachen und Beseitigung der Lichtunechtheit der Lithopone, Chem. Ztg. 47, 13 [1923]. — H. Kuppenheim, Über die Beständigkeit der Phosphoreszenzzentren, Ann. d. Physik (4) 70, 117 [1923].

²⁾ Vgl.: E. Maass und R. Kempf, Der heutige Stand der Lithoponeforschung, Ztschr. f. angew. Chemie 35, 610 [1922].

³⁾ Vgl. auch: E. Maass und R. Kempf, a. a. O.

⁴⁾ T. L. Phipson, Chem. News 43, 283 und 44, 73, 138, 191 [1881]; Compt. rend. 93, 387 [1881].

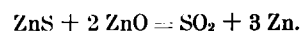
⁵⁾ I. B. Orr, Chem. News 44, 12 [1881].

⁶⁾ J. Cawley, Chem. News 44, 51, 167 [1881].

⁷⁾ John Cawley, Fabrikation einer weißen Zinkfarbe, Engl. Patent 1915 vom 3. 5. 1881; Berichte d. Deutsch. chem. Gesellsch. 15, Ref. 1351 [1882].

⁸⁾ J. Cawley, Über das merkwürdige Verhalten gewisser Zinksulfidverbindungen, Chem. News 63, 88 [1891]; Chem. Zentr.-Bl. 1891, I, 569; Berichte d. Deutsch. chem. Ges. 24, Ref. 389 [1891]; Jahresberichte 1891, 561. — Die Angabe von Lenard (loc. cit.), daß W. Hauser [1913] der erste gewesen sei, der die Lichtschwärzung des Zinksulfids angegeben habe, ist also irrig.

sulfid im Licht unter Bildung von Schwefeldioxyd und metallischem Zink, das in der fein verteilten Form tiefschwarz gefärbt ist, reagiert:



Dafür spräche auch die größere Lichtempfindlichkeit der Lithopone in feuchtem Zustande und die bisweilen zu beobachtende desensibilisierende Wirkung eines Zusatzes von Magnesiumoxyd.

Auch diese Hypothese erscheint nicht genügend experimentell gestützt. Cawley erbrachte weder den chemischen Nachweis von metallischem Zink, noch von Schwefeldioxyd. Ferner spricht gegen die Hypothese das Ergebnis unserer eigenen Versuche, wonach ein Zusatz von Zinkoxyd zu Lithopone deren Lichtempfindlichkeit nicht herauf-, sondern eher ein wenig herabsetzte und andererseits Entfernung von Zinkoxyd durch gründliches Waschen der Lithopone mit verdünnter Essigsäure oder Umwandlung des Zinkoxyds in Zinksulfid durch Behandlung der Lithopone in wässriger Aufschlemmung mit Schwefelwasserstoffgas bei Gegenwart von Essigsäure die Lichtempfindlichkeit eher erhöhte statt verringerte.

Ferner sprechen gegen die Annahme, daß Zinkoxyd eine wesentliche Rolle bei der Lichtschwärzung von Lithopone spielt, die folgenden Versuchsergebnisse. Wurde noch nicht geglähtes Rohlithopone das eine Mal in Luft, das andere Mal in einer Stickstoffatmosphäre gegläht, so erwies sich das auf dem zweiten Wege gewonnene Material als lichtempfindlicher, als das in Luft geglähte Produkt, das beim Glühprozeß doch zweifellos Zinkoxyd gebildet hat.

Endlich ist aus den Versuchen von anderer Seite⁹⁾ zu entnehmen, daß sich, wie bereits oben erwähnt, auch chemisch reines, also auch zinkoxydfreies Zinksulfid im Lichte schwärzt.

Aus späterer Zeit liegen mehrere Patente vor, wonach ein Zusatz von Oxydationsmitteln (Bariumsuperoxyd¹⁰⁾, Wasserstoffsuperoxyd¹¹⁾, Alkalinitrate¹²⁾ u. dgl.) zur Lithopone ein lichtechtes Produkt erzeugen soll. Diesen Verfahren liegt die folgende Hypothese zugrunde¹³⁾.

Bei dem Glühprozeß entstehe infolge der Zersetzung der anwesenden Chloride (Barium-, Calcium-, Natriumchlorid) eine Verbindung, die sich unter der Wirkung chemisch aktiver Strahlen durch Reduktion schwärzt. Durch den Zusatz von Oxydationsmitteln werde die lichtempfindliche Verbindung in eine höhere Oxydationsstufe übergeführt, die gegen Lichtwirkung indifferent sei.

Gegen diese Hypothese sind mehrere Einwände zu erheben. Zunächst fehlt jeder experimentelle Beweis für das Vorhandensein der durch Licht reduzierbaren Verbindung. Sodann spricht gegen die Hypothese der Umwandlung, daß sich auch chemisch reines Zinksulfid, wenn also Chloride fehlen, im Lichte schwärzt. Endlich haben unsere eigenen Versuche über den Einfluß oxydierend wirkender Zusätze auf die Lichtempfindlichkeit von Lithopone nur negative Ergebnisse gezeitigt.

Nach O'Brien¹⁴⁾ ist im Einklange mit Cawley das Grauwerden von Lithopone im Licht auf eine teilweise Umsetzung von Schwefelzink zu metallischem Zink zurückzuführen. Diese Umwandlung sei nicht umkehrbar. Hiernach würde die Wiederaufhellung im Dunkeln auf einem chemischen Vorgang beruhen, der noch unbekannt ist.

Abgesehen von dieser Frage, die offen gelassen wird, ist gegen diese Hypothese wiederum einzuwenden, daß auch O'Brien den chemischen Nachweis des metallischen Zinks nicht erbracht hat, und daß er ferner im Unklaren läßt, was mit der anderen Komponente des Zinksulfides, dem Schwefel, geschieht.

Im übrigen beschleunigen nach O'Brien alle Salze, die lösliche Zinkverbindungen bilden, das Nachdunkeln, und alle Salze, die zur Bildung unlöslicher Zinkverbindungen führen, verzögern oder verhindern es. Alle Patente, die die Herstellung einer lichtechten Lithopone bezwecken, beruhen auf der Bildung unlöslicher

⁹⁾ P. Lenard, a. a. O.

¹⁰⁾ R. Alberti, Verfahren zur Herstellung von im Sonnenlicht weißbleibender Lithopone, D. R. P. 163455; Chem. Zentr.-Bl. 1905, II, 1565.

¹¹⁾ Derselbe, D. R. P. 170478; Chem. Zentr.-Bl. 1906, II, 651.

¹²⁾ W. Brase, Verfahr. z. Darstell. v. licht- u. luftbeständiger Lithopone, D. R. P. 254291; Chem. Zentr.-Bl. 1913, I, 200.

¹³⁾ W. I. O'Brien, Der Farbumschlag der Lithopone, The Journ. of Physical Chemistry 1915, 113; Farben-Ztg. 20, 964 [1914/15] und 24, 1786 [1918/19]; Chem. Zentr.-Bl. 1915, II, 444.

Schutzhüllen (Zinkoxyd, Aluminiumhydroxyd, Schwefel u. dgl.) um die Sulfidteilchen¹⁴⁾. —

Eine weitere Hypothese, wonach die Lichtempfindlichkeit von Lithoponeanstrichen auf eine Oxydation der im Leinöl enthaltenen Eisenverbindungen zurückzuführen sei¹⁵⁾, erledigt sich schon durch die Tatsache, daß sich auch trockene oder mit Wasser angerührte Lithopone im Lichte schwärzt¹⁶⁾. Es könnte also die Annahme allenfalls nur auf die Vergilbungserscheinung von Lithoponeanstrichen zutreffen, die aber auch andere weiße Mineralfarben zeigen. —

Nach einer anderen Hypothese ist die Anwesenheit von Metallen, die gefärbte Sulfide bilden, in den Rohlaugen der Lithoponefabrikation für die Lichtempfindlichkeit des Produktes verantwortlich¹⁷⁾. Es wird angenommen, daß durch das Licht oder die durch die Strahlen angeregte Phosphoreszenz des geglühten Zinksulfids die chemische Wechselumsetzung zwischen dem Zinksulfid und den dieses verunreinigenden Fremdmetallen unter Bildung gefärbter Metallsulfide bewirkt werde. Das Zurückgehen der Verfärbung sei die Folge eines Oxydationsvorgangs, den die gefärbten Schwefelverbindungen erleiden.

Die Unrichtigkeit dieser Hypothese — wenigstens in dieser allgemeinen Form — ist ohne weiteres schon durch die mehrfach angeführte Tatsache erwiesen, daß auch chemisch-reines Zinksulfid ebenfalls stark lichtempfindlich ist, und daß sich nach Lenard¹⁸⁾ auch nichtphosphoreszierende Zinksulfidpräparate im Lichte stark schwärzen.

Ferner sprechen gegen die Hypothese unsere eigenen Versuchsergebnisse, wonach ein Zusatz von Metallsalzen, die gefärbte Sulfide bilden, z. B. von Eisenchlorid und namentlich von Bleiacetat, die Lichtempfindlichkeit der Lithopone durchaus nicht besonders stark beeinflusste. Vielmehr wirkte Eisenchlorid nur ganz wenig, kaum merklich sensibilisierend, und Bleiacetat verhielt sich sogar völlig indifferent, während gerade umgekehrt die anorganischen, weißen Sulfide bildenden Zinksalze (Zinksulfat, Zinkchlorid), außerordentlich stark sensibilisierend wirkten.

In neuester Zeit hat sich Lenard in der bereits mehrfach zitierten Abhandlung¹⁹⁾ besonders eingehend über die Schwärzung von Zinksulfid im Licht unter besonderer Berücksichtigung von dessen Phosphoreszenzfähigkeit geäußert. Lenard nimmt an, daß sich beim Glühen von Zinksulfid große „komplexe Moleküle“ $(ZnS)_x$ ausbilden. Diese verfärben sich sowohl unter dem Einfluß von kurzwelligem Strahlen²⁰⁾ als auch von Druckwirkung und stellen nach Einlagerung eines wirksamen Bestandteils (z. B. eines Kupfer-, Mangan- oder Wismutatoms) auch die eigentlichen Träger der Phosphoreszenz dar („Zentrenmoleküle“), ohne daß im übrigen ein naher Zusammenhang zwischen Lichtempfindlichkeit und Phosphoreszenzfähigkeit bestände. Denn auch reines, nichtphosphoreszenzfähiges Zinksulfid erweist sich als lichtempfindlich, und für die Erzeugung der Phosphoreszenz kommt ein anderes Strahlengebiet in Frage als für die Erzeugung der Schwärzung. Die Schwärzung der polymerisierten Zinksulfidmoleküle im Licht ist nach Lenard „freigewordene oder aus dem Molekülverband gelockerten“ Zinkatomen zuzuschreiben, und die Entschwärzung im Dunkeln ist mit der Rückvereinigung der Zink- mit den Schwefelatomen zu dem ursprünglichen Molekül zu erklären.

Auch die „Druckfarbe“, d. h. die fleischfarbene oder schwachbräunliche Verfärbung, die Zinksulfid bei andauerndem kräftigen Verreiben im Achatmörser zeigt, führt Lenard auf „freigewordene oder gelockerte Metallatome“ zurück, die dem Verbande der „komplexen Moleküle“ entstammen. Diese Zentrenmoleküle besitzen einen sperrigen, besonders raumbeanspruchenden Aufbau und werden bei der Druckerstörung als Folge der bei einseitigem Druck auftretenden scherenden Kräfte durch Zerreißen der ring- oder ketten-

förmigen Anordnung der Atome zerteilt²¹⁾. Da also die komplexen Moleküle zerstört würden, sei das Erlöschen der Lichtempfindlichkeit des Zinksulfids durch genügend hohen reibenden Druck verständlich.

Gegen diese Hypothesen ist folgendes einzuwenden: Vom chemischen Standpunkt ist zunächst wenig einleuchtend, daß bloß „gelockerte“ Zinkatome eine schwarze Färbung verursachen sollen. Es erscheint vielmehr nur angängig, wirklich freie Zinkatome als Ursache der Verfärbung anzunehmen, ebenso wie ja auch die Bromsilbermoleküle im Licht zunächst ohne sichtbare Veränderung nur gelockert werden und erst bei der nachfolgenden Behandlung mit den reduzierend wirkenden Entwicklern schwarzes metallisches Silber abscheiden. Metallisches Zink in tiefgeschwärzten Zinksulfidoberflächen müßte sich aber chemisch, vielleicht mikroanalytisch nachweisen lassen. Dieser Nachweis, der allein die Richtigkeit der Hypothese verbürgen würde, steht noch aus. Über den Verbleib der mit den Zinkatomen verbunden gewesenen Schwefelatome sagt Lenard nichts Näheres aus, anscheinend nimmt er das Freiwerden von elementarem Schwefel an. Auch dieser müßte aber erst mikrochemisch, z. B. durch Mikrosublimation²²⁾, nachgewiesen werden, ehe man die Hypothese als genügend gestützt betrachten kann.

Gegen die Annahme, daß die Druckwirkung mit der Lichtwirkung grundsätzlich identisch sei, sprechen die folgenden Tatsachen. Erstens verfärbt sich auch sowohl ungeglühtes Rohlithopone als auch gefälltes und nichtgeglühtes Zinksulfid, das bekanntlich nicht lichtempfindlich ist und daher auch keine „komplexen Moleküle“ enthalten kann, genau ebenso wie geglühtes Lithopone und geglühtes (also lichtempfindliches) Zinksulfid beim andauernden Zerreiben im Mörser, wie unsere eigenen Versuche gezeigt haben. Ferner hellt sich gemörsertes Zinksulfid weder beim Lagern im Dunkeln noch bei Befeuchtung mit Wasser oder Wasserstoffsuperoxyd wieder auf²³⁾, was man doch erwarten sollte, wenn die Druckfarbe ebenfalls „gelockerten oder freigewordenen Metallatomen“ zuzuschreiben wäre²⁴⁾.

Endlich ist die von uns festgestellte Tatsache, daß sich durch Mörsern verfärbtes Zinksulfid bei der Bestrahlung unter der Quecksilberlampe wieder aufhellt, mit der Annahme eines Molekülzerfalls unvereinbar. Denn das System der freigewordenen oder gelockerten Zink- und Schwefelatome ist ja gegenüber der Wirkung der strahlenden Energie stabil und dürfte sich also bei der Belichtung nicht wieder aufhellen.

Die Annahme ferner, daß die „Zentrenmoleküle“ einen besonders „raumbeanspruchenden“ Aufbau haben (vgl. oben), würde erwarten lassen, daß Zinksulfid beim Glühen eine Verringerung seines spezifischen Gewichtes erfährt. In Wirklichkeit scheint dies aber nicht der Fall zu sein. Denn nach unseren vorläufigen Versuchen betrug das spezifische Gewicht (20°/4°) des gefällten und bis zur Gewichtskonstanz bei 150° getrockneten Zinksulfids vor dem Glühen 4,06, nach dem Glühen bei 620° 4,05²⁵⁾. Von Kahlbaum bezogenes Zinksulfid ergab entsprechend die spezifischen Gewichte 4,02 bzw. 4,08²⁶⁾.

Während also beim reinen Schwefelzink keine wesentliche Änderung des spezifischen Gewichtes durch den Glühprozeß festgestellt werden konnte, war dies bei der Lithopone der Fall, aber im umgekehrten Sinne, als nach der Lenardschen Annahme zu erwarten gewesen wäre. Eine bestimmte Marke (Rotsiegel), von der auch das ungeglühte Rohprodukt zur Verfügung stand, ergab un-

²¹⁾ Vgl.: H. Kuppenheim, Über die Beständigkeit der Phosphoreszenzzentren, *Annalen der Physik* (4) 70, 113 [1923]. — Siehe auch: P. Lenard, *Ann. d. Phys.* (4) 31, 668 [1910]. — P. Lenard und V. Klatt, ebenda 12, 439 [1903]; 15, 669 [1904].

²²⁾ Vgl.: R. Kempf, *Ztschr. f. analyt. Chemie* 62, 284 [1923]. — Über derartige Versuche wird von uns später berichtet werden.

²³⁾ Lenard selbst gibt an (a. a. O. S. 571, Fußnote 1), daß ein 7 Jahre lang bei gewöhnlicher Zimmertemperatur aufbewahrter druckerstörter ZnS-Phosphor keine Zeichen von Rückbildung seiner Zentren erkennen gelassen habe.

²⁴⁾ Allerdings könnte man gegen dieses Argument den Einwand erheben, daß bei der Lichtschwärzung die ausgeschiedenen Zinkatome an Ort und Stelle verbleiben, während sie bei der Druckschwärzung vom Orte ihres Entstehens entfernt werden. Man könnte daraus folgern, daß sie im ersteren Fall leichter mit dem in unmittelbarer Nähe lagernden Schwefelatomen wieder zusammenzutreten können, als im zweiten Fall, wo die reagierenden Atome in der Mehrzahl voneinander räumlich getrennt sein werden. Aber dann wäre doch immerhin wenigstens eine geringe Aufhellung im Dunkeln zu erwarten, was aber nicht der Fall ist.

²⁵⁾ Es ist allerdings sehr wohl möglich, daß schon das Trocknen bei 150° eine Strukturänderung des Materials herbeigeführt hat. Es soll daher versucht werden, die Entwässerung des gefällten Zinksulfids im Vakuum bei niedriger Temperatur zu bewirken.

²⁶⁾ Wie sich später herausstellte (vgl. weiter unten), wird das Präparat schon bei der Fabrikation hohen Temperaturen ausgesetzt, so daß in diesem Fall die Konstanz des spezifischen Gewichtes nichts aussagt.

¹⁴⁾ Siehe z. B.: H. W. de Stucklé, D.R.P. 235 015: *Chem. Zentr.-Bl.* 1911, II, 118.

¹⁵⁾ J. C. Thomlinson, Die Verfärbung von weißen Farben, *Chem. Trad. Journ.* 62, 362; *Chem. Zentr. Bl.* 1919, II, 179.

¹⁶⁾ Vgl. auch: A. R. Hord, ferner D. F. Twiss, *Chem. Trad. Journ.* 62, 382; *Chem. Zentr. Bl.* 1919, II, 179.

¹⁷⁾ A. Eibner, Verfahren zur Herstellung lichtechter Lithopone aus chlorfreien oder chlorhaltigen Zinklaugen, D.R.P. 324 646; *Chem. Zentr. Bl.* 1920, IV, 474. — Vgl.: Derselbe, *Farben-Zeitg.* 27, 3378 [1921/22] und *Chem. Zeitg.* 47, 13 [1923]; *Farben-Zeitg.* 28, 853 [1922/23].

¹⁸⁾ P. Lenard, loc. cit., S. 561.

¹⁹⁾ P. Lenard, Über die Lichtwirkung auf Zinksulfid, *Annalen der Physik* (4), 68, 553—573 [1922].

²⁰⁾ Was die spektrale Verteilung der photochemischen Wirksamkeit betrifft, so liegt die Stelle fast plötzlichen Beginns der Schwärzungswirkung nach Lenard bei 434 $\mu\mu$.

geglüht das spezifische Gewicht 3,85, nach dem Glühen und Abschrecken 4,26. Der Unterschied ist möglicherweise auf eine Strukturänderung des Bariumsulfats, das ja zu 70% in der Lithopone vorhanden ist, also deren Hauptbestandteil ausmacht, zurückzuführen.

Was den Umstand anbetrifft, daß bei der Lichtschwärzung der Lithopone die Gegenwart von Wasser unbedingt notwendig ist, so gibt Lenard hierfür die folgende Erklärung²⁷⁾: „Man könnte annehmen, daß Wassermoleküle an Schwefelatome der Zentrenmoleküle sich lagern, die an der Oberfläche des Sulfids sich befinden, und daß dadurch die Trennung von Schwefel und Zink befördert wird, gleich wie Wassermoleküle durch ihre Anlagerung an die noch verbundenen Ionen eines festen Salzes bekanntlich die Trennung dieser Ionen — gleichzeitig mit der Lösung des Salzes — bewirken. Es könnte aber auch die Anlagerung eine Förderung der Lichtabsorption in den Schwefelatomen zur Folge haben.“

Dieser auf rein physikalische Vorgänge gegründeten Hypothese, deren Berechtigung hier undiskutiert bleiben soll, wird weiter unten eine rein chemische Hypothese gegenübergestellt werden.

Über die Rolle des Wassers bei der Entschwärzung des Zinksulfids findet sich bei Lenard keine nähere Erklärung. Daß Oxydationsmittel — Sauerstoff der Luft, besser Ozon, noch besser Wasserstoffsperoxyd oder Chlor — die Schwärzung aufheben, erklärt Lenard ebenfalls rein physikalisch. Er nimmt an, daß diese Agentien durch katalytische Wirkung die durch das Licht zersetzten — oder vielleicht nur gelockerten — Zentrenmoleküle unter Rückvereinigung der Atome wieder so weit in ihren ursprünglichen Zustand zurückführen, daß keine Umgruppierung der Atome übrigbleibt.

Als eine wichtige Stütze für die Richtigkeit der Annahme, daß nach der Entschwärzung der ursprüngliche Zustand vollkommen wiederhergestellt sei, betrachtet Lenard die Tatsache, daß eine schon dreimal geschwärzt gewesene Schicht sich noch ganz ebenso schwärzbar zeigt, als daneben befindliche, noch niemals geschwärzt gewesene Teile derselben Schicht²⁸⁾. Diese Angabe steht aber mit unseren eigenen Beobachtungen in gewissem Widerspruch; denn wir fanden, daß derjenige Teil eines Lithoponeanstriches, der schon einmal belichtet gewesen war und sich dann wieder aufgehellt hatte, sich bei nochmaliger Bestrahlung wesentlich rascher verfärbte, als ein noch niemals geschwärzt gewesener Teil desselben Anstriches.

Ferner stellten wir fest, daß eine einmal geschwärzt gewesene und dann vollständig wieder aufgehellte Lithoponeschicht in feuchtem Zustande ein blankes Silberblech bei der Berührung bräunt, was dieselbe Lithoponeschicht, unbelichtet geblieben, nicht tut. Diese Beobachtungen lassen sich nur durch die Annahme während der Bestrahlung eintretender dauernder chemischer Veränderungen im Molekül befriedigend erklären. Die naheliegende Annahme chemischer Oxydationsvorgänge, etwa einer Bildung von Zinkoxyd, glaubt Lenard aus den oben mitgeteilten und anderen Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, verwerfen zu müssen.

B. Eigene Hypothesen.

a) Der Schwärzungs Vorgang.

Die von mehreren Seiten ausgesprochene, allerdings experimentell nicht bewiesene Annahme, daß die Schwärzung des Zinksulfids im Licht durch eine Abscheidung feinverteilten metallischen Zinks in der Oberfläche der Schicht herbeigeführt wird, muß von vornherein als sehr wahrscheinlich gelten. Dafür spricht unter andern nach Analogieschluß das Verhalten des wohl am gründlichsten studierten lichtempfindlichen Körpers: des Bromsilbers, dessen Schwärzung im Licht bekanntlich ebenfalls auf einer Abscheidung feinverteilten Metalls beruht.

In neuester Zeit sind aber auch einige Beobachtungen bekannt geworden, die geeignet erscheinen, die Richtigkeit der genannten Annahme zu bekräftigen. So ist unlängst in einer kurzen Notiz angegeben worden, daß wässrige Lösungen von Salzen edlerer Metalle (Kupfer, Blei) ihren Metallgehalt auf geschwärzter Lithopone niederschlagen, wodurch die Schwärzung fixiert, d. h. ihre Wiederaufhellung im Dunkeln verhindert werde²⁹⁾. Mit diesem Befund dürfte die Annahme, daß die Lichtschwärzung der Lithopone metallischem Zink zuzuschreiben sei, die erste experimentelle Stütze gefunden haben. Allerdings ist hierbei vorausgesetzt, daß sich die edleren Metalle selbst abgeschieden, nicht etwa (z. B. durch Wechselumsetzung mit im Licht entstandenen Zinkpolysulfiden) ihre Sulfide gebildet haben³⁰⁾.

²⁷⁾ Loc. cit., S. 572.

²⁸⁾ Loc. cit., S. 571.

²⁹⁾ G. Durst, Zur Lichtechtheit von Lithopone, Ztschr. f. angew. Chemie 35, 709 [1922].

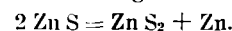
³⁰⁾ Silbersalze (Chlorsilber) reagieren z. B. ohne weiteres mit gefällttem, also hydratischem Zinksulfid quantitativ unter Bildung von schwarzem Schwefelsilber nach folgender Gleichung: $\text{ZnS} + 2 \text{AgCl} = \text{ZnCl}_2 + \text{Ag}_2\text{S}$; vgl.: G. Jander und H. C. Stuhlmann, Ztschr. f. analyt. Chemie 60, 308 [1921].

Ferner ist kürzlich festgestellt worden, daß die elektrolytische Leitfähigkeit von Sidotblende bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht stark anwächst (etwa um das 1000fache ihres Anfangswertes), wenn man hohe elektrische Felder anwendet³¹⁾. Aus diesem Befund läßt sich vielleicht schließen, daß bei der Bestrahlung von geglühtem Zinksulfid eine Auflockerung des Kristallgitters eintritt³²⁾, die schließlich zur Ausscheidung metallischen Zinks führen kann.

Über eigene Versuche zum direkten chemischen Nachweis des Zinks in geschwärzter Lithopone wird später berichtet werden. —

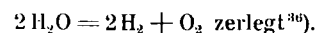
Schwieriger ist die Frage zu beantworten, was aus dem an das Zink gebunden gewesenen Schwefel wird. Die oben beschriebenen Versuche, ihn mit Hilfe eines blanken Silberblechs in geschwärzter Lithopone nachzuweisen, gestatten noch kein abschließendes Urteil. Am wahrscheinlichsten dürfte die Annahme sein, daß der Schwefel nicht in elementarer Form vorliegt, sondern an unverändert gebliebenes Zinksulfid in Form von Polysulfiden locker gebunden ist.

Bei dem Zerfall des Zinksulfids in seine Komponenten würden also die noch intakt gebliebenen Schwefelzinkmoleküle als „Schwefelakzeptoren“ wirken, etwa nach folgender Gleichung:

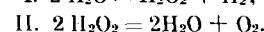
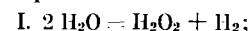


Auch die Rolle des Wassers bei der Schwärzung des Zinksulfids ist noch nicht endgültig geklärt. Die bekannte Tatsache, daß absolut trockene Gase, auch wenn sie die stärkste Affinität zueinander haben, wie Wasserstoff und Sauerstoff³³⁾ oder Wasserstoff und Chlor³⁴⁾, nicht miteinander reagieren, kann kaum in Parallele gestellt werden, weil es sich hier einerseits nicht um Gase, sondern um einen festen Körper handelt, und andererseits nicht Spuren, sondern größere Mengen von Wasser oder Wasserdampf für die Reaktion notwendig sind³⁵⁾.

Der von Lenard aufgestellte Erklärungsversuch ist schon oben erwähnt worden. Es wäre aber auch folgende rein chemische Erklärung denkbar. Wasser unterliegt der Photodesoxydation. Sein Dampf wird durch ultraviolette Strahlen nach der Gleichung:



Flüssiges Wasser wird durch die ultravioletten Strahlen teilweise in Hydroperoxyd und Wasserstoff umgewandelt³⁷⁾ (I), das erstere erfährt aber eine rasche photochemische Zersetzung³⁸⁾ (II):



Man könnte also annehmen, daß die Bestrahlung das Gefüge der Zinksulfidmoleküle zunächst nur lockert³⁹⁾, — vergleichbar dem Entstehen des latenten Bildes auf der photographischen Bromsilberplatte —, und daß dann der aus dem Wasser gebildete naszierende Wasserstoff die eigentliche Reduktion des Zinksulfids zu metallischem Zink und Schwefelwasserstoff bewirkt. Das Wasser würde also in diesem Falle die Rolle des „Entwicklers“ beim photographischen Prozeß spielen, wo das belichtete Bromsilber in metallisches Silber und Bromwasserstoff gespalten wird.

Es ist ferner bekannt, daß sich bei der Einwirkung des Lichtes auf feuchte Kohlensäure, also Kohlendioxyd und Wasserdampf, Formaldehyd bildet⁴⁰⁾, das ja ebenfalls stark reduzierend wirkt und nach Lenard in der Tat auch (wie überhaupt Reduktionsmittel) die Lichtschwärzung von Zinksulfid befördert. Auch diese Reaktion könnte also vielleicht das Reduktionsmittel liefern, das erst die Spaltung des Schwefelzinks bewirkt. Belichtungsversuche unter Aus-

³¹⁾ B. Gudden und R. Pohl, Lichtelektrische Beobachtungen an isolierenden Metallsulfiden, Ztschr. f. Physik 2, 181 und 361 [1920]; Chem. Zentr.-Bl. 1921, I, 983 und 986.

³²⁾ Vgl.: G. v. Hevesy, Über die Auflockerung von Kristallgittern, Ztschr. f. physik. Chemie 101, 337 [1922]; Chem. Zentr.-Bl. 1923, I, 385.

³³⁾ Baker, Soc. 81, 4000 [1902]; vgl. A. Coehn und H. Traum, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 56, 456 [1923].

³⁴⁾ Siehe A. Coehn und H. Traum, Ber. d. deutsch. chem. Ges. 56, 458 [1923].

³⁵⁾ Vgl.: Lenard, l. c., S. 572.

³⁶⁾ D. Berthelot und H. Gaudechon, Compt. rend. 150, 1690 und 151, 395; Chem. Zentr.-Bl. 1910, II, 558 und 1038.

³⁷⁾ M. Kernbaum, Anz. Akad. Wiss. Krakau 1911, 583; Chem. Zentr.-Bl. 1912, I, 1966. — Vgl.: Compt. rend. 152, 1668; Chem. Zentr.-Bl. 1911, II, 345.

³⁸⁾ H. Thiele, Berichte d. deutsch. chem. Ges. 40, 4914, [1907]; Chem. Zentr.-Bl. 1908, I, 508. — Vgl. auch: A. Kailan, Ztschr. f. physik. Chem. 98, 474; Chem. Zentr.-Bl. 1922, I, 617 und 1267. — G. Kornfeld, Ztschr. f. wiss. Phot. 21, 66, [1921]; Chem. Zentr.-Bl. 1922, I, 114.

³⁹⁾ Vgl.: G. v. Hevesy, Über die Auflockerung von Kristallgittern, Ztschr. f. physik. Chem. 101, 337 [1922]; Chem. Zentr.-Bl. 1923, I, 385.

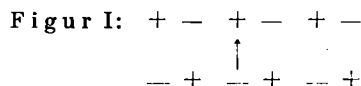
⁴⁰⁾ D. Berthelot u. H. Gaudechon, Compt. rend. 150, 1169, 1327, 1517, 1690 [1910]; Chem.-Ztg. 34, 949 [1910]. — J. Stocklase u. W. Zdobnickny, Chem.-Ztg. 34, 945, 1391 [1910]; Chem. Zentr.-Bl. 1910, II, 1454; 1911, I, 720. — Monatshefte 32, 53 [1911]; Biochem. Ztschr. 30, 433.

schluß des Kohlendioxyds der Luft werden über diese Möglichkeit entscheiden.

Es bleibt noch die Hervorrufung der Lichtempfindlichkeit des gefärbten Zinksulfids durch Glühen und die Vernichtung jener Eigenschaft durch Mörsern unter Druck zu diskutieren.

Zunächst sei über einige kürzlich von Fajans aufgestellte Hypothesen zur Photochemie des Bromsilbers kurz referiert⁴¹⁾, weil sie auch auf die lichtchemischen Vorgänge beim Zinksulfid anwendbar sein dürften.

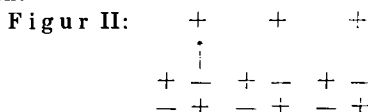
Fajans nimmt auf Grund röntgenometrischer Messungen⁴²⁾, wonach das gefällte Bromsilber trotz seines scheinbar amorphen Charakters die Gitterstruktur des Kochsalzes besitzt, an, daß der unter dem Einfluß des Lichts im Bromsilber stattfindende primäre Vorgang im Übergange eines Elektrons vom Bromion zu einem Silberion unter Entladung beider, also unter Bildung der neutralen Atome von Brom und Silber besteht: Das letztere, bei bindemittelfreiem Bromsilber in diesem als kolloidal verteilt angenommen, erteilt der Schicht die Schwärzung. Der primäre Vorgang in dem von positiven Silberionen und negativen Bromionen gebildeten Kristallgitter läßt sich also schematisch etwa durch folgendes Bild andeuten:



Nun ist es seit langem bekannt, daß Bromsilber eine größere Lichtempfindlichkeit aufweist, wenn es bei Überschuß von Silbernitrat gefällt worden ist, als wenn bei der Fällung das Kaliumbromid im Überschuß vorhanden war. Diese Erscheinung ist zweifellos darauf zurückzuführen, daß die überschüssigen Salze von der Oberfläche des gefällten Bromsilbers adsorbiert werden⁴³⁾ und hier eine spezifische Wirkung ausüben. Es konnte festgestellt werden, daß, wenn die Fällungen in verdünnten Lösungen vorgenommen wurden, in Gegenwart von überschüssigem Silbernitrat positiv geladene, beim Überschuß von Bromkalium negativ geladene Gele entstehen⁴⁴⁾. Man muß daher nach Fajans den folgenden Vorgang annehmen:

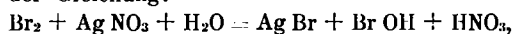
Die Silberionen werden im dehydratisierten Zustande an die Bromionen der Oberfläche des Bromsilberteilchens angelagert und verleihen ihm die positive Ladung; die zugehörigen, in Lösung verbleibenden Nitrationen werden von der positiv geladenen Oberfläche angezogen, jedoch samt ihrer Hydrathülle, die somit als das Zwischenmedium der so entstehenden Helmholtz'schen Doppelschicht fungiert.

Der negativ geladene „Silberkörper“ läßt sich also, wenn man die durch die Hydrathülle stark verminderte elektrostatische Wirkung der Nitrationen vernachlässigt, schematisch etwa durch folgendes Bild wiedergeben:



Vergleicht man Fig. II mit Fig. I, so sieht man als einzigen Unterschied, daß in Fig. I in der unmittelbaren Nähe des das Elektron aufnehmenden Silberions links und rechts negative Bromionen stehen, die abstoßend auf das betrachtete Elektron wirken müssen, während in Fig. II diese Bromionen fehlen. Hieraus folgt, daß im letzteren Fall der Übergang des Elektrons unter kleinerem Energieaufwand, also leichter stattfinden muß, als bei normaler Oberfläche.

Gegenüber dieser Annahme von Fajans, daß die primäre, optische, spektrale Sensibilisierung die adsorbierten Silberionen bewirken, die demnach als besonders wirksame „Elektronenakzeptoren“ angesehen werden, war bisher die größere Lichtempfindlichkeit des Silberkörpers rein chemisch so erklärt worden, daß das überschüssige Silbernitrat als Bromakzeptor wirke⁴⁵⁾. In der Tat reagiert ja Silbernitrat bereits mit molekularem Brom nach der Gleichung:



wird also erst recht fähig sein, atomares Brom abzufangen.

⁴¹⁾ K. Fajans, Beeinflussung der photochemischen Empfindlichkeit von Bromsilber durch Ionenadsorption, Ztschr. f. Elektrochem. 28, 499 [1922]; Chem.-Ztg. 46, 910 [1922]. — Vgl. auch: K. Fajans u. K. v. Beckerath, Ztschr. f. physik. Chem. 97, 478 [1921]; Chem.-Ztg. 45, 666 [1921].

⁴²⁾ R. B. Wilsey, Philos. Mag. 42, 262 [1921]. — F. Haber, Ber. d. deutsch. chem. Gesellsch. 55, 1717 [1922].

⁴³⁾ A. Lottermoser u. A. Rothe, Adsorption von Silbernitrat und Jodkalium durch amorphes Jodsilber, Ztschr. f. physik. Chem. 62, 359 [1908].

⁴⁴⁾ A. Lottermoser, Journ. f. prakt. Chemie 72, 39 [1905] und 73, 374 [1906]; Ztschr. f. physik. Chem. 60, 451 [1907]; 70, 239 [1910].

⁴⁵⁾ Vgl. z. B.: J. Plotnikow, Allg. Photochemie, 1920, S. 346.

Es liegt nahe, im Licht dieser Anschauungen, die von Fajans auch experimentell eingehend begründet worden sind, die Photochemie des Schwefelzinks zu betrachten. Denn es dürfte nicht zweifelhaft sein, daß das geglühte Zinksulfid ebenfalls die Struktur eines Kristallgitters besitzt, das sich in diesem Fall aus den positiv geladenen Zinkionen und den negativ geladenen Schwefelionen aufbaut.

In der Tat ergab die Untersuchung nach dem Verfahren von Debye und Scherrer sowohl bei selbsthergestelltem gefälltem

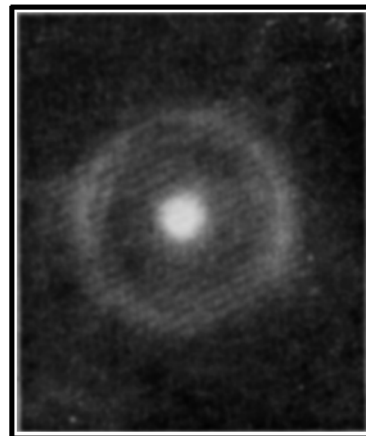


Fig. 1.

Schwefelzink (Fig. 1), als auch bei dem Kahlbau'schen Handelsprodukt (Fig. 2) Röntgenogramme, die — in 5,6 cm Entfernung aufgenommen — deutliche, eine Gitterstruktur verratende Interferenzringe zeigen⁴⁶⁾. Während jedoch aus der ersten Figur auf ein äußerst feinkörniges, nahezu amorphes Produkt (Korngröße etwa 10^{-6} cm) zu schließen ist, zeigen die zahlreichen Reflexpunkte in den Ringen



Fig. 2.

der zweiten Figur den ausgesprochen kristallinen Charakter des Kahlbau'schen Schwefelzinks an und deuten darauf hin, daß das Präparat in der Glühlitze hergestellt worden ist⁴⁷⁾.

Auch hier könnte man also als den primären Vorgang bei der Bestrahlung einen Austausch der elektrostatischen Ladungen der Ionen unter Bildung der freien Atome Zink und Schwefel ansehen.

⁴⁶⁾ Für die Anfertigung der Röntgenogramme sei auch an dieser Stelle Herru Dr. Polanyi bestens gedankt.

⁴⁷⁾ In der Tat erwies es sich als lichtempfindlich.

Die stark sensibilisierende Wirkung leicht dissozierender Zinksalze würde vollständig der Wirkung von überschüssigem Silbernitrat im Falle des Bromsilbers entsprechen. Die positiv geladenen Zinkionen der Salze werden von den negativ geladenen Schwefelionen an der Oberfläche des Zinksulfidgitters adsorbiert und erleichtern als Elektronenakzeptoren den Übergang der Elektronen vom Schwefel zum Zinkion. Das ausgeschiedene, die Schwärzung verursachende Zink würde also in diesem Fall größtenteils gar nicht der Verbindung ZnS , sondern den oberflächlich adsorbierten Zinkionen entstammen.

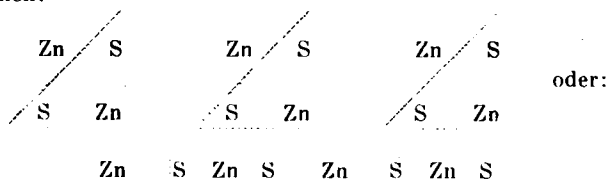
Die Annahme einer Adsorption von Zinkionen an der Oberfläche des Schwefelzinks steht im Einklang mit der folgenden, von F. Paneth aufgestellten Adsorptionsregel⁴³⁾: „Von einem Ionen-gitter werden diejenigen Ionen relativ gut adsorbiert, deren Verbindung mit dem entgegengesetzt geladenen Bestandteil des Gitters in dem betreffenden Lösungsmittel schwer löslich ist.“ Die Bindung der Zinkionen, die dem Gitterverband angegliedert oder einverleibt werden, wird man der Wirkung der allgemein für Atomgitter zuerst von F. Haber angenommenen, aus der Oberfläche herausragenden Teilvalenzen zuschreiben müssen. Es ist übrigens bekannt, daß das Zinkion, obwohl es stets ausschließlich als zweiwertiges Kation auftritt, zur Betätigung von Nebenvalenzen hochgradig befähigt ist⁴⁴⁾.

Dagegen dürfte die obenerwähnte zweite Erklärung, daß Silbernitrat chemisch als „Bromakzeptor“ wirke, auf das Zinksulfid nicht übertragbar sein. Denn eine chemische Reaktion etwa nach der Gleichung:



wird man jedenfalls nicht ohne weiteres, ehe nicht experimentelle Beweise dafür vorliegen, annehmen dürfen.

Bekanntlich ist gefälltes Zinksulfid vor dem Glühen und ferner geglähtes Zinksulfid nach dem Mörsern nicht lichtempfindlich. Auch diese Erscheinungen lassen sich vielleicht mit Hilfe der Kristallgittertheorie erklären. Man kann annehmen — die röntgenographischen Untersuchungen sprechen dafür (siehe oben) —, daß das gefällte Schwefelzink zunächst amorph oder äußerst feinkristallinischen Charakter hat⁴⁵⁾ und erst beim Glühen in den deutlich kristallinen Zustand übergeht. Die regelmäßige, gerichtete Struktur des Kristallgitters, die gewisse innere Spannungen bedingt und andererseits die reagierenden Ionen in eine geordnete regelmäßige Lage zueinander zwingt, erscheint dann als Vorbedingung für den leichten Austausch der Elektronen und für die Akzeptorwirkung des Zinksulfids gegenüber dem freiwerdenden Schwefel, die sich beispielsweise nach folgender Gleichung abspielen kann: $2\text{ZnS} \rightarrow \text{ZnS}_2 + \text{Zn}$. Diese Anschauung ließe sich etwa folgendermaßen schematisch verdeutlichen:



Die Strukturveränderung des Zinksulfids beim Glühen würde also z. B. die Bildung eines Zinkdisulfids infolge der nahen räumlichen Anordnung der hierfür nötigen Atome begünstigen.

Das Erlöschen der Lichtempfindlichkeit des geglähten Zinksulfids durch die Wirkung des Mörserns würde sich dann so erklären, daß hierbei eine Zertrümmerung der gerichteten Gitterstruktur und ein Zerreißen der rhythmisch aufgebauten Atomkette eintritt, wodurch der nahe Zusammenhang der reaktionsfähigen Atome zerstört wird. Ein Stabilerwerden des Systems ist die Folge⁴⁶⁾.

b) Der Entschwärzungsvorgang.

Im Licht geschwärmte Lithopone hellt im Dunkeln nur bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf und gleichzeitiger Anwesenheit des Luftsauerstoffes oder eines oxydierend wirkenden Agens wieder auf. Die natürlichste Er-

⁴³⁾ Vgl.: K. Fajans und K. von Beckerath, Ztschr. f. physik. Chem. 27, 481 [1921].

⁴⁴⁾ Vgl.: Abegg's Handbuch der anorgan. Chem. Bd. II, 2, S. 316 [1905].

⁴⁵⁾ Nach Glixelli, Ztschr. f. anorg. Chem. 55, 299 [1907], ist das aus sauren oder alkalischen Lösungen gefällte Zinksulfid vollkommen amorph (bei 2000facher Vergrößerung im Polarisationsmikroskop) und enthält das Wasser nicht chemisch gebunden, sondern nur adsorbiert im Sinne van Bemmelen's.

⁴⁶⁾ Auch bezüglich der Phosphoreszenzfähigkeit des Zinksulfids wird in einer neueren Arbeit der kristallinen Struktur des Präparats eine maßgebende Rolle zugeschrieben; vgl.: A. A. Guntz, Über phosphoreszierendes Schwefelzink, Chemiker-Ztg. 46, 1169 [1922].

klärung ist daher die, daß der photochemische Vorgang nicht reversibel ist⁴⁷⁾, sondern daß die Entschwärzung durch einen Oxydationsprozeß herbeigeführt wird, und am nächsten liegt dann die Annahme, daß das ausgeschiedene Zink zu weißem Zinkoxyd oxydiert wird oder in basisches Zinkcarbonat übergeht. In der Tat gehört ja Zink zu den elektronegativsten, unedelsten Schwermetallen, das sich auch im kompakten Zustande beim bloßen Liegen an der Luft mit einer Schicht von basischen Carbonaten überzieht. Auch ist es von vornherein wahrscheinlich, daß Zink in der überaus feinen Verteilung als „Zinkmohr“ besonders leicht oxydierbar sein wird.

Andererseits sprechen gegen die Hypothese von Leonard, daß bei der Entschwärzung eine vollkommene Rückbildung des ursprünglichen Zustandes, d. h. eine Wiedervereinigung der „freigewordenen oder gelockerten“ Atome stattfindet, verschiedene Gründe, die bereits oben dargelegt worden sind.

Im übrigen müssen weitere Versuche auch in dieser Frage die letzte Klärung bringen. Die Untersuchungen werden fortgesetzt.

[A. 109.]

Zur partiellen Verbrennung von Methan.

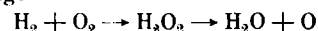
Von E. BERL und H. FISCHER.

Mitteilung aus dem chemisch-technischen und elektrochemischen Institut der Technischen Hochschule Darmstadt.

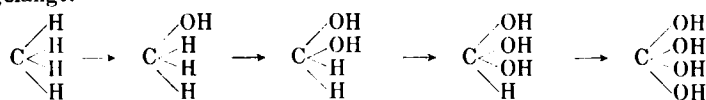
(Eingeg. 8./3. 1923.)

Eines der Probleme, deren Lösung mit Spannung erwartet wird, ist die Überführung von Methan in Formaldehyd. Man hat hierzu zwei Wege eingeschlagen. Einmal versuchte man durch Chlorierung, unter tunlichster Vermeidung von unerwünschten Chlorierungsstufen, Methylenchlorid herzustellen und dieses zu Formaldehyd zu verseifen¹⁾. Der zweite Weg sollte durch direkte Oxydation von Methan zum Formaldehyd führen.

Armstrong²⁾ hat hierfür ein einfaches Oxydationsschema angegeben. Er nimmt an, daß nur der atomare Sauerstoff oxydierend wirkt, wie er bei der Verbrennung von Wasserstoff und Sauerstoff gemäß der Gleichung:



frei wird. Im Falle der Methanverbrennung nimmt Armstrong an, daß sich bei jeder neuen Oxydationsstufe ein Sauerstoffatom zwischen das Kohlenstoff- und je ein Wasserstoffatom im ursprünglichen Methanmolekül schiebt, wodurch man zu folgendem Oxydationsschema gelangt:



Methan Methylalkohol Formaldehyd Ameisensäure Kohlensäure

Auffallend ist, daß bisher von den Zwischenstufen der Methanverbrennung nur Formaldehyd erfaßt wurde. Methylalkohol und Ameisensäure wurden hierbei nicht sicher nachgewiesen. Im folgenden soll der Versuch gemacht werden, an Hand physikalisch-chemischer Überlegungen diese Tatsache aufzuklären. Unter der Voraussetzung, daß bei der Methanverbrennung ein Gemisch von Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure entsteht, ist dem Sauerstoff Gelegenheit gegeben, auf jeden der genannten Stoffe einzuwirken. Es finden demnach folgende Teilreaktionen statt:

1. $2\text{CH}_4 + \text{O}_2 = 2\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + 2 \cdot 29730 \text{ cal}$
2. $2\text{CH}_3 \cdot \text{OH} + \text{O}_2 = 2\text{HCOH} + 2\text{H}_2\text{O} + 2 \cdot 20640 \text{ „}$
3. $2\text{HCOH} + \text{O}_2 = 2\text{HCOOH} + 2 \cdot 81540 \text{ „}$
4. $2\text{HCOOH} + \text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2 \cdot 58780 \text{ „}$
5. $\text{HCOH} = \text{CO} + \text{H}_2 + 4000 \text{ „}$

Die Wärmetönungen sind aus den Differenzen der Verbrennungswärmen von Methan, Methylalkohol, Formaldehyd und Ameisensäure errechnet. Die Näherungsformel des Nernstschen Wärmethcorems gestattet die angenäherte Bestimmung der Gleichgewichtskonstanten dieser Reaktionen. Die Formeln für die Teilvorgänge der Reaktion lauten:

$$1. \quad \log \frac{P^2_{\text{CH}_4} \cdot P_{\text{O}_2}}{P^2_{\text{CH}_3 \cdot \text{OH}}} = -\frac{59460}{4,57 \cdot T} + 1,75 \cdot \log T + 1,74$$

$$2. \quad \log \frac{P^2_{\text{CH}_3 \cdot \text{OH}} \cdot P_{\text{O}_2}}{P^2_{\text{HCOH}} \cdot P^2_{\text{H}_2\text{O}}} = -\frac{41280}{4,57 \cdot T} - 1,75 \cdot \log T - 4,22$$

¹⁾ Siehe auch: J. O'Brien, The Journ. of Physical Chem. 1915, 113; Farben-Ztg. 20, 964 (14/15) und 24, 1786 (18/19).

²⁾ Vgl. u. a. Martin und Fuchs, Ztschr. f. Elektrochem. 27, 150 [1921] und „Rhenania“ Verein Chemischer Fabriken, Mannheim, D. R. P. 362 746.

³⁾ Journ. Chem. Soc. 83, 1088 [1903].