

Licht vorgenommen haben, wird hier also durch Elektronenstoß erzeugt; ja man muß sogar berücksichtigen, daß ein Körper, in welchem Elektronen solch hoher Geschwindigkeiten vorhanden sind, selbst wieder eine Röntgenröhre oder eine Fluoreszenzlichtquelle darstellt, so daß auch sekundäre langwellige Strahlungen entstehen, welche photochemische Reaktionen im Gefolge haben können.

Es findet also bei der Röntgenstrahlenabsorption eine ganz besonders geartete Aufteilung der Energie auf viele Moleküle statt: das Quant ist viel größer, als es die gewünschte Wirkung erfordert. Mehrere chemische Reaktionen kann ein Quant aber nicht direkt leisten, weil es nur von einem Molekül absorbiert wird. Erst dadurch, daß die Strahlungsenergie zunächst in kinetische Energie eines Elektrons verwandelt wird, kann dieses eine große Anzahl von Molekülen „affizieren“. Der primäre Röntgenstrahl wirkt also nicht mehr direkt durch seine elektromagnetische Strahlungsenergie, nicht mehr als „Strahlungsatom“, sondern stellt lediglich ein Hilfsmittel dar, um an beliebigen Stellen im Innern eines Körpers Elektronenenergie zu erzeugen, welche sich dann auf viele Moleküle verteilt und entweder direkt oder durch zwischengeschaltete Strahlungsvorgänge geeigneter Wellenlängen die chemischen Reaktionen hervorruft.

Ganz gleichartig geht die chemische Wirkung der γ -Strahlen vor sich. Auch sie stellen nur das Transportmittel für die Energie dar. Man ist deshalb schon

vielfach dazu übergegangen, die Elektronen im menschlichen Körper nur an den Stellen zu erzeugen, an welchen sie wirken sollen, da jede Durchstrahlung mit Röntgenstrahlen und γ -Strahlen an andern Stellen unerwünschte Wirkungen hervorbringen kann. Man kann das so machen, daß man etwa in einen Entzündungsherd eine kleine Menge radioaktiver Substanz hineinbringt, welche β -Strahlen, also Elektronen, in das zu affizierende Gewebe entsendet. Auch bei der Therapie oberflächlicher Leiden beginnt man die Bestrahlung mit Kathodenstrahlen einzuführen, d. h. Elektronen direkt in das Gewebe hineinzuschießen und nicht mehr auf dem Umweg über die Röntgenstrahlen zu erzeugen. Freilich ist die Wirkung solcher Elektronen wegen ihrer starken Absorbierbarkeit nur auf recht dünne Schichten beschränkt. Aber auch hier ist eine „Tiefenwirkung“ nicht ausgeschlossen, wenn „angeregte Moleküle“ entstehen, welche in tiefere Schichten diffundieren und dort zu Reaktionen Veranlassung geben.

Wir sehen, daß auch für die chemische Wirkung genau so wie wir es aus der Atomphysik kennen, Strahlungsquanten und Elektronenenergie einander gleichwertig sind. Die physikalischen Erkenntnisse auf diesem Wechselwirkungsgebiet zwischen diesen Energieformen und der Materie sind sehr weitgehend geklärt und man darf hoffen, daß die weitere Ausgestaltung besonders der Versuchsmethodik nicht nur der wissenschaftlichen, sondern auch der praktischen Chemie, und besonders der Biochemie große Bereicherung bringen wird.

[A. 61.]

Über die Existenz höherer Stickoxyde.

Von H. J. SCHUMACHER und G. SPRENGER
Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 25. April 1929.)

I.

F. Raschig und W. Prahl haben in dieser Zeitschrift¹⁾ einige Untersuchungen über die Chemie der Stickoxyde veröffentlicht. Sie konnten danach unter anderem zeigen, daß die oxydative Wirkung nitroser Gase (d. i. ein Gemisch von NO, O₂ und deren Reaktionsprodukten) auf eine Lösung von Zinnchlorür, die beträchtlich größer ist, als dem Oxydationswert der bisher bekannten Stickoxyde entspricht, nicht einem unbekannten höheren Stickoxyde zuzuschreiben ist. Sie wiesen vielmehr nach, daß diese Erscheinung der Oxydationswirkung des beigemengten Sauerstoffs zuzuschreiben ist. Zinnchlorür besitzt hiernach die Eigenschaft, in Gegenwart nitroser Gase gasförmigen Sauerstoff zu binden. Raschig und Prahl konnten des weiteren zeigen, daß bei der Absorption der nitrosen Gase in Schwefelsäure kein Ozon gebildet wird. Die Bildung von Ozon war früher von Raschig²⁾ als Argument für die Existenz eines höheren Stickstoffes angesehen worden. Diese neueren Untersuchungen zeigen also, daß unter den erwähnten Bedingungen aus NO und O₂ kein höheres Stickoxyd als NO₂ entsteht. Raschig und Prahl ziehen nun aus diesen Versuchen eine Schlußfolgerung, deren Wortlaut hier wiedergegeben sei: „Für die Existenz höherer Stickoxyde sind daher zurzeit keine Anzeichen vorhanden. Sie sind aus der Literatur zu streichen.“

Wir haben nun, wie wir im folgenden noch näher ausführen werden, auf spektroskopischem Wege ver-

sucht, das von Raschig früher vermutete Oxyd in Gemischen von NO und O₂ nachzuweisen. Diese Versuche führten wie die von Raschig und Prahl zu demselben negativen Ergebnis. Wir glauben jedoch nicht, aus ihnen so weitgehende Schlüsse ziehen zu dürfen, zumal schon seit langem, allerdings unter ganz anderen Versuchsbedingungen, wie Hautefeuille und Chappuis³⁾ und Warburg und Leithäuser⁴⁾ gezeigt haben, die Existenz zumindest eines höheren Stickoxydes als sicher anzunehmen ist. Wir selbst konnten in neuerer Zeit durch vorwiegend reaktionskinetische und spektroskopische Untersuchungen genauere Angaben über die Formel und Eigenschaften dieses Stickoxydes machen. Im folgenden sind die Untersuchungen, die sich mit dem Auftreten eines höheren Stickoxydes befassen, kurz angegeben.

II.

Die Versuche von Hautefeuille und Chappuis und von Warburg und Leithäuser.

Schon 1881 veröffentlichten Hautefeuille und Chappuis (l. c.) Mitteilungen über das Auftreten eines höheren Stickoxydes. Die von ihnen benutzte Versuchsanordnung war im wesentlichen folgende. Sie setzten Luft, also ein Gemisch von Stickoxyd und Sauerstoff, der stillen elektrischen Entladung aus — der hierzu verwendete Apparat entsprach im Prinzip dem heutigen Siemens-Ozonisator — und betrachteten durch ein

¹⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 92, 80 [1881]; 94, 1112, 1306 [1882]. Ann. de l'école Norm. sup. 3, 103 [1884].

²⁾ Ann. Phys. 20, 743 u. 23, 209 [1907].

³⁾ Ztschr. angew. Chem. 42, 253 [1929].

⁴⁾ Schwefel- und Stickstoffstudien, Leipzig 1927.

Glasspektroskop das Absorptionsspektrum des so behandelten Gasgemisches. Sie fanden hierbei starke Absorptionsbanden im Rot und schwache im Grün; diese Banden konnten weder dem Ozon noch einem bis dahin bekannten Stickoxyde zugeordnet werden. H a u t e f e u i l l e und C h a p p u i s schlossen hieraus auf das Vorhandensein eines höheren Stickoxydes. Sie legten diesem die Formel N_2O_5 bei, ohne sie allerdings näher begründen zu können. Was die Entstehung des Stickoxydes anlangt, so glaubten sie, daß hierfür die Einwirkung der stillen elektrischen Entladung verantwortlich zu machen sei.

Wenn man nach diesen Angaben auch noch nicht unbedingt auf das Vorhandensein eines höheren Stickoxydes schließen muß, da die verwendeten Gase nicht die erforderliche Reinheit besaßen, um nicht vielleicht auch andere Deutungen zuzulassen, außerdem die spektroskopischen Angaben nicht sehr präzise sind, so ist es einige Jahrzehnte später W a r b u r g u n d L e i t h ä u s e r⁵⁾ gelungen, einwandfrei zu zeigen, daß unter den Bedingungen von H a u t e f e u i l l e und C h a p p u i s ein höheres Stickoxyd auftritt.

W a r b u r g u n d L e i t h ä u s e r stellten fest, daß es zur Bildung des Oxydes nicht der stillen elektrischen Entladung bedarf, sondern daß es stets auftritt, wenn Stickstoffpentoxyd und Ozon gleichzeitig vorhanden sind. Da bei der stillen elektrischen Entladung aus Stickstoff und Sauerstoff in geringer Menge Stickoxyde entstehen und Sauerstoff teilweise in Ozon übergeführt wird, andererseits aber aus Stickoxyd und Ozon Stickstoffpentoxyd gebildet wird, so waren die Bedingungen von H a u t e f e u i l l e und C h a p p u i s für das Auftreten dieses höheren Stickoxydes günstig.

Für die Zusammensetzung des sich durch das charakteristische Absorptionsspektrum anzeigenenden Stickoxydes gaben auch die Versuche von W a r b u r g u n d L e i t h ä u s e r keinen Anhalt, so daß in ihrer Arbeit dieses Oxyd immer als das Oxyd „Y“ bezeichnet wird. Sie untersuchten das Spektrum von Y mit einem Rowlandgitter und gaben die Lage der nachstehenden Absorptionsbanden an.

Wellenlänge	Wellenlänge
664—660	589
637	581
630—626	559
624—622	546
613	536
604	529
597	521
—	513

Die Banden im Rot bei $664\text{ }\mu$ und $624\text{ }\mu$ sind besonders stark ausgeprägt. Weiter führten sie zahlreiche Versuche zur Kenntnis der Existenzbedingungen von Y aus. So konnten sie zeigen, daß die Intensität des Spektrums, somit auch die Konzentration von Y, mit steigendem N_2O_5 - und O_3 -Gehalt und mit steigender Temperatur anwuchs, daß aber Y verschwunden war, sobald sie das N_2O_5 oder das O_3 entfernten.

Durch weitere Versuche konnten sie auch die Konzentration von Y in dem Gasgemisch abschätzen. Durch Bestimmung des Extinktionskoeffizienten des N_2O_5 im Ultrarot bei Wellenlängen, wo Ozon und Y nicht absorbieren, konnten sie zeigen, daß die Abnahme der N_2O_5 -Konzentration durch die Bildung von Y sehr gering, mit anderen Worten, die Konzentration von Y unter ihren Bedingungen gegen die des N_2O_5 sehr klein war. Aus ihren Angaben läßt sich für die Konzentrationen von

60 mm N_2O_5 und 60 mm O_3 der Y-Gehalt auf weniger als 1% des N_2O_5 schätzen. Versuche zur Anreicherung bzw. präparativen Darstellung von Y schlugen fehl: Durch Ausfrieren wird das N_2O_5 aus dem Gasgemisch mit ausgefroren, so daß hierdurch auch dem Y die Entstehungsbedingungen entzogen werden. In dem ausgefrorenen N_2O_5 war ebenfalls kein Anzeichen für das Vorhandensein von Y zu entdecken. Eine Erklärung für dieses Verhalten von Y können die Versuche der Verfasser geben.

III.

Eigene Versuche zur Identifizierung des höheren Stickoxydes und dessen Eigenschaften.

Gelegentlich von Untersuchungen des einen von uns über den Zerfall des N_2O_5 untersuchten wir den Zerfall des Ozons in Gegenwart von N_2O_5 , über den schon von T o l m a n u n d W h i t e⁶⁾ experimentelles Material vorlag, ohne daß aber eine theoretische Deutung für ihn gegeben werden konnte. N_2O_5 zerfällt, wie D a n i e l s und seine Schüler⁷⁾ gezeigt haben, gasförmig und in Lösung mit einer Geschwindigkeit, wie sie für Reaktionen erster Ordnung charakteristisch ist. Ozon bildet aus den Zerfallsprodukten des N_2O_5 dieses wieder zurück. Man könnte danach annehmen, daß bei Gegenwart von Stickpentoxyd nur soviel Ozon bei Zimmertemperatur, wo Ozon monatelang haltbar ist, verbraucht wird, als zur Rückbildung des zerfallenen Pentoxyds nötig ist. Die Versuche von T o l m a n u n d W h i t e weisen aber einen viel höheren Ozonverbrauch auf, für den keine Erklärung gegeben werden konnte. Wir haben diese Reaktion zwischen N_2O_5 und O_3 bei verschiedenen Temperaturen und unter starker Variierung der Konzentrationen untersucht⁸⁾. Aus kinetischen Gründen mußten wir für diese Reaktion, deren Geschwindigkeit sich durch die Gleichung

$$-\frac{dO_3}{dt} = k [N_2O_5]^{\frac{2}{3}} [O_3]^{\frac{1}{3}}$$

darstellen läßt, eine Kette annehmen.

Der Begriff „Kettenreaktion“ ist zuerst von B o d e n s t e i n in die chemische Kinetik eingeführt worden. Die Annahme einer Kette läßt noch zwei Möglichkeiten offen betreffs Fortführung der Reaktion, nämlich die „Stoffkette“ und die „Energiekette“. Man spricht von einer Stoffkette, wenn während der Reaktion ein Zwischenprodukt auftritt, das infolge seiner großen chemischen Reaktionsfähigkeit mit den Ausgangsstoffen weiter reagiert, dabei aber ständig nachgebildet wird, so daß also auf diese Weise eine „Kette“ entsteht. Eine „Energiekette“ hat man danu vor sich, wenn bei der Reaktion eine angeregte, energiereiche Molekel entsteht, die dann weiterhin den Anlaß zum Fortlaufen der Reaktion gibt.

Es lag nun nahe, das durch das Absorptionsspektrum charakterisierte Y, das ja im Reaktionsgemisch vorhanden war, als ein wesentliches Glied der Kette anzusehen. Die angestellten Rechnungen wiesen auf den nachstehenden Komplex von Einzelreaktionen, die miteinander verknüpft die Gesamtreaktion wiedergaben. Dem Oxyd Y ist hiernach die Formel NO_3 beizulegen

1. $N_2O_5 \rightleftharpoons NO_2 + NO_3$ (k_1).
2. $NO_2 + O_3 \rightleftharpoons NO_3 + O_2$ (k_2).
3. $NO_3 + NO_3 \rightleftharpoons NO_2 + NO_2 + O_2$ (k_3).
4. $NO_2 + NO_3 \rightleftharpoons N_2O_5$ (k_4).

⁶⁾ Journ. Amer. chem. Soc. 47, 1240 [1925].

⁷⁾ Ebenda 43, 53 [1921]; 49, 1257 [1927].

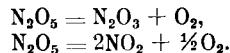
⁸⁾ Schuhmacher u. Sprenger, Ztschr. physikal. Chem. 136, 77 [1928]. Ebenda, Abt. B., 2, 267 [1929].

k_1, k_2, \dots bedeuten die Geschwindigkeitskonstanten der einzelnen Vorgänge. Weitergetragen wird die Kette durch Reaktion (2 und 3), nach denen sich aus NO_3 das NO_2 bildet, das wieder O_3 verbraucht, und so fort so lange, bis nach (4) die Kette abbricht unter Zurückbildung der aufangs zerfallenen N_2O_5 -Molekel.

Die Reaktion wird durch den N_2O_5 -Zerfall (1), der auch hier monomolekular verlaufen muß, eingeleitet. Der Primärprozeß ist hier zu



angenommen, um die später folgende Rechnung zu vereinfachen und übersichtlicher zu gestalten. Man kommt jedoch im wesentlichen zu den gleichen Resultaten, wenn man für den N_2O_5 -Zerfall eine andere Form ansetzt, etwa



Betreffend den Primärvorgang beim reinen N_2O_5 -Zerfall möchten wir auf die Arbeiten von Daniels und Bussé⁹), Sprenger¹⁰) und Schumacher und Sprenger¹¹) verweisen.

Reaktion (2) und (3) setzen die Kette fort, indem durch (2) das durch (3) zerstörte NO_3 nachgebildet wird. Reaktion (4) ist maßgebend für die Kettenlänge, da hier aus NO_2 und NO_3 das N_2O_5 zurückgebildet wird. Aus dem Schema folgt nun, wenn man nicht noch ein weiteres höheres Stickoxyd annehmen will, daß dem „Y“ die Zusammensetzung NO_3 zukommt. Weiterhin wird erklärlich, warum die Versuche, es präparativ darzustellen, nicht gelingen können. Reagiert es doch mit einer zweiten gleichen Molekel unter Bildung von NO_2 , wobei die Geschwindigkeit dieses Vorganges seiner Anreicherung ein Ziel setzt. Die folgenden Ausführungen sollen den Bildungs- und Zerfallmechanismus des NO_3 in bezug auf die N_2O_5 - und O_3 -Konzentrationen entwickeln. Die Rechnungen gelten für den quasistationären Zustand.

$$\text{I. } -\frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt} = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] = k_4[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = + \frac{d[\text{N}_2\text{O}_5]}{dt}$$

$$\text{II. } -\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{O}_3] + k_4[\text{NO}_2][\text{NO}_3] = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + k_2[\text{NO}_2][\text{O}_3] = + \frac{d[\text{NO}_2]}{dt}$$

$$\text{III. } -\frac{d[\text{NO}_3]}{dt} = k_3[\text{NO}_3]^2 + k_4[\text{NO}_3][\text{NO}_2] = k_1[\text{N}_2\text{O}_5] + k_2[\text{NO}_2][\text{O}_3] = + \frac{d[\text{NO}_3]}{dt}$$

$$\text{IV. } -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2[\text{NO}_2][\text{O}_3] + k_3[\text{NO}_3]^2,$$

Für die Konzentrationen der Zwischenprodukte erhält man:

$$\text{V. } [\text{NO}_2] = \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_4[\text{NO}_3]} \quad (\text{I.})$$

$$\text{VI. } k_3[\text{NO}_3]^2 = k_2[\text{NO}_2][\text{O}_3] \quad (\text{II. und III.})$$

Nach Einsetzen von V in VI ergibt sich

$$\text{VII. } k_3[\text{NO}_3]^2 = k_2[\text{O}_3] \frac{k_1[\text{N}_2\text{O}_5]}{k_4[\text{NO}_3]}$$

und endlich

$$\text{VIII. } [\text{NO}_3]^3 = \frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} [\text{O}_3][\text{N}_2\text{O}_5], \text{ somit}$$

$$\text{IX. } [\text{NO}_3] = \sqrt[3]{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} [\text{O}_3][\text{N}_2\text{O}_5]}.$$

Für die Geschwindigkeit des Ozonverbrauchs ergibt sich:

$$-\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_3 \sqrt[3]{\left(\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} [\text{O}_3][\text{N}_2\text{O}_5] \right)^2}$$

⁹) Journ. Amer. chem. Soc. 49, 1259 [1927].

¹⁰) Ztschr. physikal. Chem. 136, 49 [1928].

¹¹) Ebenda A. 140, 281 [1929].

oder wenn

$$k = k_3 \sqrt[3]{\left(\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} \right)^2}$$

$$\text{X. } -\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k \cdot \sqrt[3]{[\text{O}_3][\text{N}_2\text{O}_5]^2}$$

Dies ist der empirisch gefundene Ausdruck für die Reaktionsgeschwindigkeit.

Zusammenfassend läßt sich also sagen, daß aus den kinetischen Messungen der Reaktion zwischen Stickstoff-pentoxyd und Ozon auf die Existenz eines Zwischenprodukts zu schließen ist, dem die Formel NO_3 zukommt. Wenn es auch wahrscheinlich ist, daß dieses NO_3 mit dem Körper identisch ist, dessen Spektrum erstmalig von Hautefeuille und Chappuis (loc. cit.) und Warburg und Leithäuser (loc. cit.) aufgefunden wurde, so gibt es doch noch keinen eindeutigen Beweis hierfür. Dieser ließe sich etwa in der Weise führen, daß man die Intensität der Absorptionsbanden in Abhängigkeit von der Stickpentoyd- und Ozonkonzentration untersuchte. Nach Gl. IX ist:

$$[\text{NO}_3] = \sqrt[3]{\frac{k_1 k_2}{k_3 k_4} [\text{O}_3][\text{N}_2\text{O}_5]}$$

Falls dem NO_3 das gefundene Spektrum zukommt, so muß die Intensität der Banden in der durch die Gleichung angegebenen Weise von der O_3 - und N_2O_5 -Konzentration abhängen. Derartige Messungen sollen in Kürze ausgeführt werden.

In diesem Zusammenhange möchten wir auf die Arbeiten von Bonhoeffer und Haber¹²) hinweisen, die auf Grund bandenspektroskopischer und reaktionskinetischer Überlegungen die Vorgänge in der Flamme weitgehendst aufklären konnten:

IV.

Versuche zum Nachweis eines Zwischenprodukts bei der NO-Oxydation.

Die Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff ist von Bodenstein¹³) eingehend untersucht worden. Die Reaktion verläuft hiernach trimolekular und hat einen Temperaturkoeffizienten, der kleiner als 1 ist. Die Deutung dieses Temperaturkoeffizienten macht noch große Schwierigkeiten. Bodenstein (loc. cit.) machte die Annahme, daß die Zahl der erfolgreichen Dreierstöße mit steigender Temperatur infolge der geringeren Verweilzeit zweier Atome aneinander kleiner wird. Nach I. A. Christiansen (persönliche Mitteilung von I. A. Christiansen) kann diese Deutung jedoch nicht beibehalten werden, da zwar die Verweilzeit mit steigender Temperatur abnimmt, aber die Stoßzahl in stärkerem Maße ansteigt, so daß sich doch ein Temperaturkoeffizient größer als 1 ergeben würde.

Trautz, der die Reaktionen zwischen Stickoxyd und Chlor und Brom untersucht hat¹⁴), die ebenfalls nach der dritten Ordnung verlaufen und einen Temperaturkoeffizienten von nahezu 1 besitzen, erklärt diesen durch die Annahme eines Zwischenproduktes. Nach ihm¹⁵) gibt es nur monomolekulare und bimolekulare Reaktionen. Die formal höher molekularen sind durch Überlagerung simultaner Gleichgewichte zu deu-

¹²) Ztschr. physikal. Chem. 1928, Bredig-Heft. Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin 1928.

¹³) Ztschr. Elektrochem. 24, 195 [1918]; Ztschr. physikal. Chem. 99, 68 [1922].

¹⁴) Ztschr. anorgan. Chem. 88, 285 [1914]; 102, 149 [1918].

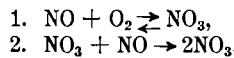
¹⁵) Heidelberger Akademieberichte Abt. A., Abt. II, 1915; Ztschr. Elektrochem. 22, 104 [1916].

ten. Bodenstein hat bereits in den zitierten Arbeiten Argumente gegen die Auffassung von Trautz angeführt.

Als Zwischenprodukt bei der NO-Oxydation käme nach der Trautz'schen Hypothese möglicherweise NO_3 in Frage. Wir haben nun ein Gemisch von $\text{NO} + \text{O}_2$ spektroskopisch untersucht, indem wir das Absorptionspektrum des reagierenden Gemisches mit einem Glasspektrographen aufnahmen. Die Platten zeigten jedoch lediglich die charakteristischen NO_2 -Banden. Vom NO_3 -Spektrum war keine Andeutung vorhanden. Dieser Befund ist in bester Übereinstimmung mit dem von Raschig und Prahl (l. c.), die ja auf dem chemischen Wege ebenfalls kein höheres Oxyd bei der NO-Oxydation auffinden konnten.

Die Abwesenheit des NO_3 bei dieser Reaktion ist auch in bestem Einklang mit den Eigenschaften des NO_3 , wie sie aus den Ergebnissen der Reaktion zwischen

N_2O_5 und O_3 folgen. Nimmt man nämlich bei der Reaktion zwischen NO und O_2 das NO_3 als Zwischenprodukt an, so folgt aus dem trimolekularen Verlauf der Reaktion das folgende Schema:



Dieser Mechanismus verlangt nun einen schnellen monomolekularen Zerfall des NO_3 . Dies steht aber in Widerspruch mit unseren früheren Resultaten¹⁶⁾, wonach das NO_3 nur bimolekular zerfallen kann.

Als Ergebnis ist also festzustellen, daß, falls bei der Reaktion zwischen Stickoxyd und Sauerstoff überhaupt ein Zwischenprodukt auftritt, dies doch sicherlich nicht NO_3 ist. Nach den bisherigen Kenntnissen ist also für die Existenz von NO_3 die gleichzeitige Anwesenheit von Stickpentoxyd und Ozon Bedingung. [A. 72.]

¹⁶⁾ Schumacher u. Sprenger $\text{N}_2\text{O}_5 + \text{O}_3$ II l. c.

Fortschritte in der Photographie in den letzten 10 Jahren.

Von Prof. Dr. J. EGGERT, Leipzig und Dr. H. MEDIGER, Dessau.

(Eingeg. 2. April 1929.)

(Fortsetzung u. Schluß aus Heft 25, S. 687.)

Inhalt: Schmalfilmkinematographie. — Farbenphotographie und -kinematographie.

Schmalfilmkinematographie. In den letzten Jahren ist auch eine Amateurkinematographie entstanden. Es werden hierbei kleinere Bildformate auf Schmalfilm benutzt, da die Heimprojektion keine so starke Vergrößerung wie ein Kinotheater erfordert. Leider ist hier kein einheitliches Format gewählt worden, sondern es gibt nicht weniger als vier verschiedene Schmalfilm-breiten mit sechs verschiedenen Bildformaten²⁶⁸⁾.

Die bekanntesten Schmalfilmapparate sind Ciné-Kodak (Eastman Kodak), Filmo (Bell & Howell), Victor-Ciné, Kinamo S 10 (Zeiss Ikon A.-G.), Movex (I. G. Farbenindustrie A.-G.) für 16 mm-Film und Pathé-Baby (Pathé-Co.) für 9,5 mm-Film²⁶⁹⁾. Die Apparate sind mit Federwerkmotor ausgestattet, so daß nicht mit der Hand gekurbelt wird. Die meisten dieser Firmen bauen dazu entsprechende kleine Projektionsapparate.

Die belichteten Filmrollen — ihre Länge schwankt zwischen 10 und 30 m — werden vom Amateur an die Filmfabriken geschickt, welche sie nach einem Umkehrverfahren entwickeln, welches der Entwicklung der Autochromplatten ähnelt. Das Verfahren, für das besondere, feinkörnige Emulsionen verwendet werden, hat den Vorteil, daß man die Kosten des Positivfilms spart. Der Film wird in der üblichen Weise entwickelt aber nicht ausfixiert, sondern in ein Bad gebracht, welches das metallische Silber herauslöst oder ausbleicht. Dann wird diffus belichtet und in einer zweiten Entwicklung das bei der Aufnahme nicht veränderte Halogensilber entwickelt.

Verschiedene Ausführungsformen des Verfahrens beschreibt Capstaff²⁷⁰⁾. Da dabei das positive Bild bei normaler Belichtung zu stark gedeckt wird, fixiert Capstaff²⁷¹⁾ nach dem Lösen des Silberbildes einen Teil des übriggebliebenen Halogensilbers mit Na-Thiosulfat aus. I. G. Farbenindustrie A.-G. entwickelt den Film bei der ersten Entwicklung absichtlich zu kurz, so daß nachher das positive Bild auf jeden Fall zu stark gedeckt ist, und erreicht den gewünschten Bildcharakter erst durch Nachbehandlung mit einem Silberlösungsmittel²⁷²⁾. Hierdurch ist es möglich, die gesamte Um-

kehrentwicklung in automatischen Apparaturen vorzunehmen. Ernemann-Werke A.-G. erhält²⁷³⁾ braun getonte Umkehrfilme in der Weise, daß das nach dem Herauslösen des Silberbildes bleibende Halogensilberbild mit Hilfe von Schwefelverbindungen in Silbersulfid übergeführt wird. Den gleichen Gedanken spricht Capstaff aus²⁷⁴⁾.

Neuerdings hat Eastman Kodak auch eine Schmalfilmapparatur für Farbenkinematographie auf den Markt gebracht. Das Kodacolor²⁷⁵⁾ genannte Verfahren mit Linsenrasterfilm²⁷⁶⁾ ist in den Grundzügen bereits seit über 20 Jahren durch eine Veröffentlichung von Lipmann²⁷⁷⁾ und ein Patent von Berthon²⁷⁸⁾ bekannt. Es wird, da es nicht nur für Schmalfilm, sondern auch für Normalfilm ausgearbeitet ist, im nächsten Abschnitt besprochen.

Farbenphotographie und -kinematographie. Eine Unmenge neuer Verfahren ist in der Berichtszeit auf dem Gebiete der Farbenphotographie und -kinematographie bekannt geworden, von denen jedoch nur einige praktische Bedeutung gewinnen konnten.

Zahlreiche Vorschläge gelten der Herstellung von Kornrasterschichten.

Wieland stellte Raster für Farbenplatten aus Phenol-formaldehyd-Kondensationsprodukten her, welche er in den verschiedenen Farben anfärbte, auf die Unterlage aufstäubte, durch Erwärmung zum Haften brachte und mit einem farblosen Kunstharzüberzug bedeckte²⁷⁹⁾. Die Chem. Fabrik B. T. Silbermann stellte die Rasterkörner aus gefärbtem Magnesiumcarbonat²⁸⁰⁾, Schinzel aus gefärbtem Bärlappsanen²⁸¹⁾ her, Stange nimmt als Rasterteilchen Hefezellen oder Essigsäurebakterien, die er anfärbt und mit Halogensilber imprägniert²⁸²⁾.

Christensen emulsioniert alkoholische oder ammoniakalische Lösungen von Verbindungen basischer Farbstoffe mit Gerbsäure in einer Kautschuklösung²⁸³⁾.

Cammilleri und Hay schlagen vor, für ein Dreifarbenraster nur zwei verschiedenfarbige Rasterkörner zu verwenden

²⁶⁸⁾ Photogr. Industrie 1924, 262.

²⁷⁴⁾ Amer. Pat. 1 552 791.

²⁷⁵⁾ Vgl. Ztschr. angew. Chem. 42, 31 [1929].

²⁷⁶⁾ Photogr. Industrie 1928, 854.

²⁷⁷⁾ Compt. rend. Acad. Sciences 143, 273—274 [1906].

²⁷⁸⁾ D. R. P. 223 236.

²⁷⁹⁾ D. R. P. 343 759.

²⁸⁰⁾ D. R. 313 008.

²⁸¹⁾ D. R. P. 373 621.

²⁸²⁾ D. R. P. 421 138.

²⁸³⁾ D. R. P. 403 590.

²⁶⁹⁾ Beschreibungen in Kinotechn. 1926, 74, 361; Photogr. Industrie 1928, 542, 1002, 1125; Filmtechn. 1927, 230; Film für Alle 1928, Nr. 11.

²⁷⁰⁾ Amer. Pat. 1 460 703, 1 569 753, 1 600 797.

²⁷¹⁾ Amer. Pat. 1 552 791. ²⁷²⁾ D. R. P. 469 968.