

Über die Einwirkung von Chlor auf metallisches Silber im Licht und im Dunkeln

(I. Mittheilung)

von

Dr. V. v. Cordier.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. technischen Hochschule in Graz.

(Mit 2 Textfiguren.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. December 1899.)

Die Arbeiten von J. Schramm über die Reactionsweise der Halogene mit aromatischen Kohlenwasserstoffen bei Belichtung, sowie von E. Pringsheim »Über die chemische Wirkung des Lichtes auf Chlorknallgas« haben neuerdings dargethan, dass das Licht unter gewissen günstigen Bedingungen einen ganz erheblichen Einfluss auf die Bildung von Halogenverbindungen auszuüben vermag.

J. Schramm¹ bewies durch zahlreiche Versuche mit Benzolhomologen (Isopropyl-, Isobutyl-, Isoamyl-, secundären, tertiären Butylbenzol u. a. m.) einerseits und mit Halogenen andererseits, dass der Ort, wo Substitution durch das Halogen eintritt, von der Temperatur und der Belichtung insoferne abhängt, als dasselbe in absoluter Dunkelheit und bei niedriger Temperatur Wasserstoffatome des Benzolkernes, bei Belichtung und erhöhter Temperatur aber Wasserstoffatome der Seitenkette ersetzt.

Bei dem Studium der Einwirkung von Chlor auf Xylol, Mesytilen und Äthylbenzol fand er und K. Radziewanowsky²

¹ J. Schramm, Monatshefte für Chemie, IX, 842—854.

² J. Schramm und K. Radziewanowsky, Chemisches Centralblatt, 1898, I, 1019.

eine Abnahme der Lichtempfindlichkeit in dem Maße, wie die Anzahl der Seitenketten in *m*-Stellung zunimmt.

Im Verein mit J. Zakrzewsky¹ zeigte Schramm ferner, dass bei Toluol, Äthylbenzol und Metaxylole der Ersatz von Wasserstoffatomen durch Brom im gelben und grünen Licht viel leichter und rascher erfolgt als im blauen und violetten, dass also die Lichtqualität bei der Substitution eine Rolle spielt.

Bei seiner Untersuchung über das Verhalten des Chlorknallgases im Lichte hat E. Pringsheim² hauptsächlich Folgendes festgestellt:

1. Trockenes Chlorknallgas reagiert auf nicht zu intensive Belichtung fast gar nicht, nur bei starker Belichtung oder größerer Erwärmung explodiert es.

2. Die Bildung der Salzsäure erfolgt nicht direct, sondern es muss erst unter dem Einflusse des Lichtes ein Zwischenproduct, wahrscheinlich durch Zersetzung des Wasserdampfes, entstanden sein, welches dann die photochemische Induction hervorruft.

3. Die erste augenfällige Wirkung des Lichtes auf das lichtempfindliche Gasmisch besteht in einer plötzlich eintretenden Volumvermehrung, die der Lichtintensität proportional ist.

Um nun zu sehen, inwieferne das Licht auch bei der Bildung von Chlorsilber aus Chlorgas und metallischem Silber von Einfluss sein kann, habe ich eine Reihe von Versuchen ausgeführt, deren Resultate im folgenden mitgetheilt werden sollen.

Der Apparat, mit dem sämmtliche Versuche ausgeführt wurden, ist in Fig. 1 abgebildet. Die U-Röhre war durch gut eingeschliffene, Aufhängehäkchen (*a* und *a*₁) für das Silber (*b* und *b*₁) tragende Glasstoppeln (*c* und *c*₁) verschließbar und hatte ungefähr 75 cm³ Rauminhalt. Das Chlorgas wurde durch eine mit einem Schwanzhahn versehene Röhre (*d*), die in der Mitte der Krümmung seitlich angesetzt war, eingeleitet, theilte sich in zwei Ströme und trat dann oben, nachdem es in den

¹ J. Schramm und J. Zakrzewsky, Monatshefte für Chemie, VIII, 299—309.

² E. Pringsheim, Wiedemanns Annalen, Bd. 32 (1887), 384 ff.

beiden Schenkeln, von denen der eine dem Licht ausgesetzt, der andere verdunkelt war, das Silber berührt hatte, durch ein gemeinschaftliches Ableitungsrohr (*e*), das auch einen Hahn trug, wieder aus. Es wurde bei der Anfertigung dieser U-Röhren dafür Sorge getragen, dass die Dimensionen der Zu-, respective Ableitungsrohren und der beiden U-Rohrhälften ziemlich dieselben waren, um eine möglichst gleiche Vertheilung des Chlorstromes zu erzielen.

Ungefähr 30 orientierende Vorversuche, mit Argandbrenner, Auer- und Bogenlicht¹ als Lichtquellen, zeigten im wesentlichen Folgendes:

1. Getrocknetes Chlor aus Mangansuperoxyd und Salzsäure führt nach einstündiger Einwirkung auf Silberblättchen sowohl, wie auch auf Rollen aus Silberdrahtnetz keine wägbare Zunahme derselben, weder im Licht, noch im Dunkeln herbei.

2. Die Gewichtszunahmen der Spiralen sind bei Verwendung von feuchtem Chlorgas im Lichte größer als im Dunkeln.

3. Beim Wägen der Spiralen in atmosphärischer Luft treten Unregelmäßigkeiten auf, indem das Gewicht der Silbernetze nach längerem Liegen größer gefunden wird als gleich nach dem Versuche, was vermuthlich auf die Bildung von Oxychloriden zurückzuführen sein dürfte.

Infolge dieser Erfahrungen wurde die experimentelle Anordnung in der Form, wie sie zu diesen Vorversuchen gedient hatte, verlassen und der Apparat nunmehr folgendermaßen abgeändert:

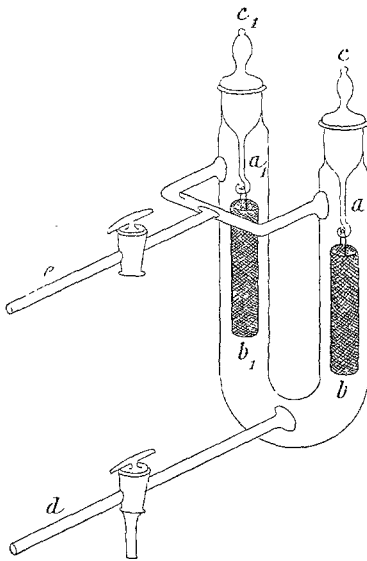


Fig. 1.

¹ 7 Ampère-Lampe mit Handregulierung.

1. Wurde Chlor sauerstofffrei aus Kaliumbichromat und Salzsäure gewonnen, da das nach der früher erwähnten Methode hergestellte Gas möglicherweise flüchtige Schwefelverbindungen, Oxyde des Chlors und Sauerstoff enthalten könnte.¹ Das Chlorgas wurde dann ungetrocknet durch einen mit destilliertem Wasser gefüllten Geißler'schen Kaliapparat geleitet, um mitgerissene Salzsäuredämpfe zu entfernen. Durch ein T-Rohr mit ganz gleichen Armen gelangte dann das Chlor zum Silber.

2. Wurden statt einem U-Rohr deren zwei gleich große, statt zwei Spiralen, zwei Spiralenpaare verwendet und eines von diesen in einem innen schwarzen Holzkästchen vor Licht geschützt. Die Silberrollen, aus feinmaschigem Drahtnetz (chemisch reinen Silbers von Heräus) bestehend, hatten eine Länge von 4—5 *cm*, einen Durchmesser von 1 *cm*, $1\frac{1}{2}$ bis 2 Windungen und wogen im Mittel 1.5 *g*. Der Silberdraht selbst hatte eine Dicke von 0.15 *mm*. Die Anzahl der Maschen auf den Quadratcentimeter des Netzes betrug 360. Vor der Wägung wurden die U-Röhren mit Kohlensäure gefüllt.

3. Wie früher erwähnt wurde, muss der Zutritt des Luft-sauerstoffs zu den einmal mit Chlorsilber überzogenen Spiralen vermieden werden. Deshalb wurde der Apparat so eingerichtet, dass die auf gewöhnliche Weise im Kipp'schen Apparat erzeugte, zur vollständigen Entfernung des Sauerstoffes über glühendes Kupfer geleitete und durch Schwefelsäure und Chlorcalcium getrocknete Kohlensäure direct nach dem Chlor zu den Spiralenpaaren gelangen konnte. Dies wurde durch ein System von Hähnen, welche in die für Kohlensäure und Chlor theilweise gemeinschaftliche Leitung eingeschaltet worden waren, erreicht.

4. Da auch noch Bedenken erhoben wurden, ob nicht das diffuse Tageslicht den molecularen Zustand des Chlorgases auf seinem Wege zum Silber in irgendeiner Weise verändert, wurden sowohl das Chlorentwicklungsgefäß, als auch die Zuleitungsröhren mit Stanniol umwickelt.

¹ A. Gautier und H. Hélier, Comptes-rendus, 1898, II, 1128 und 1267.

5. Ließ ich das aus den beiden U-Röhren kommende Chlor unter Wasser austreten, um durch Verschieben der Ableitungsröhren unter dem Flüssigkeitsniveau beiderseits den Druck und damit die Geschwindigkeit des Gasstromes gleich erhalten zu können.

6. Schließlich wurde zwischen die zu belichtende U-Röhre und die Lichtquelle ein Wärmeabsorptionsgefäß, gefüllt mit einer wässerigen Eisenvitriollösung (1 Grammmolekül in 1000 cm^3 Wasser¹) eingeschaltet. Die Absorptionsflüssigkeit musste mittelst eines Schlangenrohres gekühlt werden, da sie sonst infolge der großen Wärmeabsorptionsfähigkeit bei kräftigen Lichtquellen ins Sieden gerieth.

Die Verwendbarkeit dieses für Druck und Vacuum vollkommen dichten Apparates wurde dadurch constatirt, dass zunächst die Temperaturen sowohl in der im Dunkeln befindlichen, als auch in der belichteten U-Röhre gemessen wurden. Sie betragen, als durch die leeren Röhren im Licht (Bogenlampe) und im Dunkeln eine halbe Stunde Chlor geleitet wurde, beiderseits constant 25° C., und als an die beiden Thermometer Silberspiralen gehängt worden waren, schwankten sie durch eine Stunde zwischen 29 und 31° C. in beiden Apparaten. Nach diesem Befunde konnte eine Differenz in den Zunahmen der verdunkelten und belichteten Spiralen absolut nicht die Folge eines Temperaturunterschiedes in den Röhren sein.

Weiters war noch zu bedenken, ob nicht der Apparat an und für sich schon dem einen Spiralenpaare mehr Chlor zuführt als dem anderen. Deshalb wurden gewogene Spiralen bei völliger Dunkelheit in den beiden U-Röhren dem Chlorstrom ausgesetzt und die Chloraufnahmen ermittelt, welche sich bei dreimaliger, je eine Stunde während der Einwirkung einstellten. Die Silbernetzrollen waren vorher mit Cyankaliumlösung, destilliertem Wasser, stark verdünnter Salpetersäure und wieder mit destilliertem Wasser gewaschen und bei 105° C. getrocknet worden.²

¹ Zsigmondy, Wiedemanns Annalen, Bd. 49 (1896), 531 ff.

² Es ist dies die bei allen meinen Versuchen angewandte Reinigungsmethode.

	Zunahme bei	
	Spirale I	Spirale II
Nach der 1. Stunde	0·33%	0·29%
Nach der 2. Stunde	0·36	0·33
Nach der 3. Stunde	0·49	0·46

Da die Zunahmen nur unwesentlich voneinander abweichen, so kann der Apparat auch in dieser Richtung als verlässlich angesehen werden.

Versuche mit verschiedenen Lichtquellen.

Zunächst will ich die Art und Weise der Ausführung dieser Versuche kurz skizzieren: Die beiden U-Röhren wurden mit trockener Kohlensäure gefüllt und gewogen, dann die gereinigten Silberspiralen in dieselben eingehängt, wieder Kohlensäure eingeleitet und nochmals gewogen. Sobald die U-Röhren an den Apparat angeschlossen und das Chlorentwicklungsgefäß sowohl, wie auch die Zuleitungsröhren mit Chlor gefüllt waren, wurden die betreffenden Hähne im Dunkeln geöffnet und das Chlor im langsamen Strom über die Spiralen geleitet, nachdem die Lichtquelle — Bogenlampe, Auerbrenner oder Argandlampe — in einer bestimmten, dann aber stets eingehaltenen Entfernung gegen das eine Spiralenpaar in Thätigkeit gesetzt, das andere aber von jeder Belichtung sorgfältig abgeschlossen worden war. War die beliebig festgesetzte Zeitdauer der Einwirkung — gewöhnlich eine Stunde —, während welcher die belichteten Spiralen in gleichen Zwischenräumen gedreht wurden, verstrichen, so wurde das Chlor aus den U-Röhren wieder behufs Wägung durch trockene Kohlensäure verdrängt. Dieser Vorgang wurde mit denselben Spiralen, ohne sie vom Chlorsilber zu befreien, bis zu fünfmal wiederholt, erfuhr aber später einige kleine Änderungen, die gelegentlich erwähnt werden sollen. Die Versuche wurden in der Nische eines Arbeitsraumes ausgeführt, der durch schwarze Vorhänge so weit verdunkelt worden war, dass das dennoch eindringende Tageslicht zu den Manipulationen am Apparat kaum hinreichte und eine Beleuchtungsflamme zeitweilig für kurze Zeit angezündet werden musste.

Drei mit den früher genannten Lichtquellen von so verschiedener Intensität nach dieser Methode ausgeführte Versuchsreihen (I, II und III) ergaben folgende Resultate:

Versuchsreihe I. Lichtquelle Argandbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a	b	a	b
Nach der 1. Stunde.	0·25	0·24	0·16	0·15
Nach der 2. Stunde.	0·56	0·51	0·39	0·41
Nach der 3. Stunde.	0·66	0·71	0·44	0·48
Nach der 4. Stunde.	0·68	0·74	0·44	0·50

Versuchsreihe II. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a	b	a	b
Nach der 1. Stunde.	0·35	—	0·13	—
Nach der 2. Stunde.	0·47	—	0·25	—
Nach der 3. Stunde.	0·51	—	0·28	—
Nach der 4. Stunde.	0·56	0·53	0·30	0·25

Versuchsreihe III. Lichtquelle Bogenlampe.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte		Im Dunkeln	
	a	b	a	b
Nach der 1. Stunde.	0·36	0·34	0·09	0·24
Nach der 2. Stunde.	0·48	0·37	0·31	0·24
Nach der 3. Stunde.	0·48	0·42	0·31	0·26
Nach der 4. Stunde.	0·48	0·46	0·32	0·28

Wie ersichtlich, erfolgt thatsächlich im Licht eine größere Chloraufnahme, wie im Dunkeln. Auffallend ist es aber, dass in diesem Falle der größten Lichtintensität die geringste Aufnahme von Chlor entspricht und umgekehrt. Die Erklärung dafür soll später gegeben werden.

Der Verlauf dieser Chloraufnahme ist in den meisten Fällen der, dass in der ersten Stunde die Einwirkung des Chlorgases, sowohl im Licht, als auch im Dunkeln am lebhaftesten erfolgt, in der zweiten und dritten Stunde mehr oder weniger

abnimmt, bis sie nach der vierten oder fünften Stunde nahezu ihr Ende erreicht hat. Hat das Chlor eine halbe oder ganze Stunde auf das Silbernetz eingewirkt, so ist gewöhnlich schon dem Aussehen nach ein Unterschied insofern zu bemerken, als die belichtete Spirale eine graue Oberfläche zeigt, während die verdunkelte noch ihren metallischen Glanz oder höchstens einzelne graue Flecken aufweist. Nach der zweiten Stunde ist dieser Unterschied nicht mehr wahrzunehmen. Es wäre denkbar, dass die während dem Wägen unvermeidliche Belichtung der Spiralen mit diffusem Tageslicht daran die Schuld insofern trägt, als feuchtes Chlorsilber, nach Beobachtungen von E. Sonstadt,¹ sich am Licht unter Abscheidung von Wasserstoff-superoxyd und Silbersuboxyd zersetzt, welches letzteres dann gegen Chlor reactionsfähiger wäre. Ebenso könnte man vermuthen, dass das Tageslicht überhaupt irgend einen Einfluss auf den weiteren Gang der Chloraufnahme, namentlich bei der verdunkelten Spirale ausübt. Deshalb wurden bei der Versuchsreihe II *b* die Spiralen ohne Unterbrechung vier Stunden dem Chlorstrom ausgesetzt. Wie die angeführten Zahlen zeigen, ist die Differenz der Zunahmen in den beiden correspondierenden Versuchsreihen II *a* und II *b* eine ganz unwesentliche, und der Unterschied im Aussehen der beiden Spiralen, der nach diesem Dauerversuch nicht zu bemerken war, nur auf die im Lichte schon nach der ersten Stunde weiter vorgeschrittene Reaction zurückzuführen. Zu erwähnen ist, dass es für das Maximum der Chloraufnahme ganz irrelevant ist, ob ganz frische oder schon einmal verwendete und vom Chlorsilberüberzug befreite Spiralenpaare zum Versuche dienen. Allerdings ist bei gebrauchten Silbernetzen der Gang der Zunahmen nicht derselbe wie bei frischen, sondern erfolgt, vermuthlich wegen der corroderten Oberfläche, meistentheils in rascherem Tempo. Ebenso gleichgiltig ist es, ob Spiralen, die einmal im Dunkeln dem Chlor ausgesetzt waren, bei einem späteren Versuche belichtet werden oder umgekehrt.

Um ferner die Beziehungen kennen zu lernen, die zwischen den Chloraufnahmen im Licht und den Lichtintensitäten

¹ E. Sonstadt, Proc. Chem. Soc., 1898/99; Nr. 198, 179—182.

bestehen, ließ ich auf Spiralenpaare, die nach der gewöhnlichen Reinigung vorsichtshalber noch ausgeglüht¹ worden waren, dieselbe Lichtquelle — Auerbrenner — zuerst in der bei den früheren Versuchen eingehaltenen Entfernung (Versuchsreihe IV) — ungefähr 30 *cm* — unter sonst gleichen Versuchsbedingungen einwirken, rückte aber dann, bei Wiederholung des Versuches, den Auerbrenner von den Spiralen auf den doppelten Abstand weg (Versuchsreihe V). Bei diesen Versuchen war im übrigen jedes andere Licht ausgeschlossen. Da mir aber der Chlorstrom aus Kaliumbichromat und Salzsäure

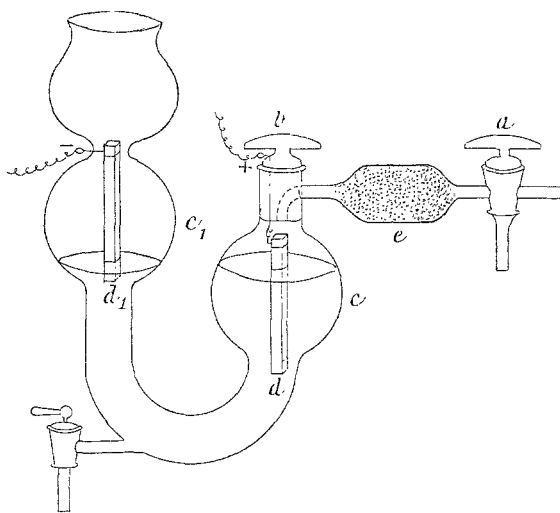


Fig. 2.

für diese feineren Versuche zu unregelmäßig erschien, erzeugte ich einen constanten, nicht intermittierenden Gasstrom durch Elektrolyse von Salzsäure in einem Apparate, der die in Fig. 2 abgebildete Form hatte. Sobald der Gasstrom durch Drehen des Hahnes *a* oder des durchbohrten Stopfels *b* unterbrochen wurde, drängte das noch entstehende Chlor die Salzsäure aus

¹ Bei Versuchsreihe IV und V wurden je zwei Spiralenpaare in einer gewöhnlichen Verbrennungsröhre knapp vor dem Versuch, bei Versuchsreihe VI—VIII aber, um auch diese Bedingungen bei allen Spiralen gleich zu gestalten, sämtliche für diese Versuche nöthigen Silbernetzrollen auf einmal in einem Muffelofen ausgeglüht.

der Kugel c nach c_1 zurück, wodurch der Contact mit den Elektroden und damit die Chlorentwicklung aufhörte; e ist Glaswolle zum Filtrieren des Gases. Als Stromquelle diente eine vierzellige Accumulatorenatterie. Die Salzsäure hatte das spezifische Gewicht 1·148 und konnte solange verwendet werden, bis dasselbe auf 1·100 herabgegangen¹ war, was durch Untersinken eines auf dieses spezifische Gewicht geachteten Schwimmers ersichtlich wurde. Die Elektroden, d und d_1 , bestanden aus Gaskohle, die mit Königswasser gewaschen, ausgeglüht und mit eingeschmolzenen Platiniridiumdrähten in den Apparat eingehängt waren. Hatte sich die Salzsäure mit Chlor gesättigt, so konnte der Apparat an die Zuleitungsröhren angeschlossen und der Versuch unter Beobachtung der früher erwähnten Vorsichtsmaßregeln begonnen werden. Ein solcher (Versuchsreihe IV) ergab folgendes Resultat:

Versuchsreihe IV. Lichtquelle Auerbrenner. Einfacher Abstand.
Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·17	0·08
Nach der 2. Stunde.....	0·35	0·27
Nach der 3. Stunde.....	0·40	0·30

Bei der Versuchsreihe V wurden die beiden U-Röhren, nachdem sie leer und mit den Spiralen gewogen worden waren, evacuirt, damit dann das Chlor bei Beginn des Versuches die Spiralen auf ihrer ganzen Oberfläche so ziemlich gleichzeitig traf und nicht erst die Kohlensäure successive aus den U-Röhren verdrängen musste. Das Evacuieren der U-Röhren vor dem Zutritte des Chlors zu den Spiralen wurde dann bei allen folgenden Versuchen vorgenommen.

Versuchsreihe V. Lichtquelle Auerbrenner. Doppelter Abstand.
Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·31	0·22
Nach der 2. Stunde.....	0·33	0·22
Nach der 3. Stunde.....	0·37	0·28

¹ Bunsen und Roscoe, Annalen der Phys. und Chem. (1857), 176, 43 ff.

Bei den folgenden, den oben angeführten ganz ähnlichen drei-Versuchsreihen (VI bis VIII) rückte ich mit der Lichtquelle (Auerbrenner), nachdem die Chloreinwirkung in der einfachen und doppelten Entfernung wiederholt worden war, bis auf den dreifachen Abstand weg. Der einfache Abstand war von Haus aus etwas kleiner als der bei den Versuchsreihen IV und V.

Versuchsreihe VI. Lichtquelle Auerbrenner. Einfacher Abstand.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·17	0·12
Nach der 2. Stunde.....	0·29	0·19
Nach der 3. Stunde.....	0·49	0·26

Versuchsreihe VII. Lichtquelle Auerbrenner. Doppelter Abstand.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·16	0·06
Nach der 2. Stunde.....	0·26	0·18
Nach der 3. Stunde.....	0·29	0·22

Versuchsreihe VIII. Lichtquelle Auerbrenner. Dreifacher Abstand.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·13	0·10
Nach der 2. Stunde.....	0·18	0·12
Nach der 3. Stunde.....	0·24	0·21

Die angeführten Zahlen, namentlich die der Versuchsreihen VI bis VIII, zeigen, dass die verminderte Lichtintensität den Grad der Chloraufnahme herabsetzt. Dies gilt aber nur, wenn die Lichtintensität innerhalb nicht allzu weiter Grenzen variiert wird, wie es etwa bei der Verwendung von Bogenlicht einerseits und Argandbrenner andererseits geschieht. Die auf den ersten Blick frappierende Thatsache, dass dem intensiven

Bogenlichte (Versuchsreihe III) eine kleinere Chloraufnahme entspricht als dem so viel schwächeren Licht einer Argandlampe (Versuchsreihe I), findet ihre einfache Erklärung in einer jüngst erschienenen Abhandlung von H. Scholl.¹

In dieser Veröffentlichung wird nämlich gezeigt, »dass bei der Belichtung von Jodsilber kein chemischer Process, sondern eine mechanische Zertheilung der belichteten Schichte unter dem katalytischen Einflusse von Oxydationsmitteln, wie Sauerstoff und Jod, eintritt«. Ferner, »dass, sobald sich unter der Jodsilberschichte noch eine Silberunterlage befindet, diese letztere jodiert wird, und gleichzeitig von der äußeren Oberfläche nach unten fortschreitend eine Reduction des Jodsilbers zu Silber stattfindet, wobei auch Oxydationsmittel katalytisch mitwirken«.

Da bekanntermaßen die oxydirenden Eigenschaften der Halogene vom Jod über Brom zum Chlor stufenweise zunehmen, so ist von vorneherein nicht ausgeschlossen, dass auch das Chlor jene katalytische Wirkung auszuüben imstande ist. Vermag aber Chlor dasselbe, was Jod vermag, so dürfte bei dem intensiven Bogenlichte der Reductionsprocess gegenüber der Chloraufnahme überwiegen, während bei dem unvergleichlich schwächeren Lichte der Argandlampe das Gegentheil eintritt und auf diese Weise im ersten Falle (Bogenlampe) die geringere, im zweiten (Argandlampe) die größere Zunahme zu erklären sein.

Um zu erfahren, inwieweit unter den bei meinen Versuchen obwaltenden Bedingungen die von E. Sonstadt² nachgewiesene Zersetzung des Chlorsilbers durch einfache Belichtung bestätigt werden kann, ließ ich auf chlorierte Silberspiralen Auerlicht (Versuchsreihe IX) und Bogenlicht (Versuchsreihe X) einwirken und leitete gleichzeitig über diese, wie auch über chlorierte Silberspiralen, die im Dunkeln gehalten wurden, ein indifferentes Gas — Kohlendioxyd. Nach mehrstündiger Belichtung zeigten die Spiralen im Dunkeln keine, die anderen aber so ziemlich die gleiche Gewichtsabnahme.

¹ H. Scholl, Wiedemanns Annalen, 1899, LXVIII, 149 ff.

² E. Sonstadt, Proc. Chem. Soc. 1898/99; Nr. 198, 179—182.

Versuchsreihe IX. Lichtquelle Auerbrenner.

Abnahme der chlorierten Spiralen bei Belichtung in Procenten.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·06	0·03	0·11
Nach der 2. Stunde.....	0·06	0·09	0·15
Nach der 3. Stunde.....	0·06	0·09	—

Versuchsreihe X. Lichtquelle Bogenlampe.

Abnahme der chlorierten Spiralen bei Belichtung in Procenten.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·07	0·06	0·05
Nach der 2. Stunde.....	0·07	—	0·08

Von Interesse war ferner zu wissen, ob das Licht die größere Zunahme dadurch bewirkt, dass es das Chlor an und für sich reactionsfähiger macht, oder ob nothwendig auch die von Chlorgas umspülten Silberspiralen während der Reaction vom Lichte getroffen werden müssen. Zu diesem Zwecke wurde das in völligem Dunkel erzeugte und geleitete Chlor in einem Aste der Leitung, bevor es zu dem einen Spiralenpaar gelangt war, zuerst mit einem gewöhnlichen Schnittbrenner (Versuchsreihe XI), dann mit Bogenlicht (Versuchsreihe XII) beleuchtet. Beide Spiralenpaare befanden sich in Holzkästchen, vom Lichte sorgfältig abgeschlossen. Die übrigen Versuchsbedingungen blieben dieselben.

Versuchsreihe XI. Lichtquelle Schnittbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Bei belichtetem Chlorstrom	Im Dunkeln
Nach der 1. Stunde.....	0·12	0·13
Nach der 2. Stunde.....	0·19	0·21

Versuchsreihe XII. Lichtquelle Bogenlampe.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Bei belichtetem Chlorstrom				Im Dunkeln			
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>
Nach der 1. Stunde	0·26	0·09	0·09	0·12	0·12	0·06	0·04	0·07
Nach der 2. Stunde	0·38	0·17	0·17	0·17	0·23	0·11	0·11	0·11
Nach der 3. Stunde	0·43	0·22	0·19	0·19	0·41	0·12	0·14	0·13
Nach der 4. Stunde	—	0·22	—	—	—	0·14	—	—

Wie die angeführten Zahlen zeigen, übt das Licht bei geringer Intensität (Schnittbrenner) keinen merklichen Einfluss auf die Reaction zwischen dem Gas und dem Silber aus. Anders verhält es sich aber bei Belichtung des Chlorstroms mit intensivem Lichte (Bogenlampe). In diesem Falle muss eine Zustandsänderung des Chlorgases selbst angenommen werden, die eine Steigerung der Chloraufnahme seitens des Silbers zur Folge hat.

Eine ähnliche, vielleicht sogar die gleiche Zustandsänderung des Chlors wird herbeigeführt, sobald man durch dasselbe, bevor es das in völligem Dunkel befindliche Silber trifft, den Funken eines kräftigen Inductoriums constant durchschlagen lässt. Bei diesen Versuchen bemerkte ich eine um das Doppelte gesteigerte Zunahme des einen Spiralenpaares gegenüber demjenigen, auf das der Chlorstrom im Dunkeln, so wie er von der Zersetzungszelle kam, eingewirkt hatte. Zum Versuch XIII *a* dienten schon einmal gebrauchte und dann gereinigte Silberspiralen, zum Versuch XIII *b* aber völlig neue, im Muffelofen ausgeglühte Silbernetze.

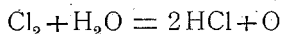
Versuchsreihe XIII.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Bei elektrisiertem Chlorstrom		Bei unverändertem Chlorstrom	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Nach der 1. Stunde	0·17	0·16	0·08	0·08
Nach der 2. Stunde	0·24	0·28	0·11	0·11

Wie man sieht stimmen die gefundenen Werte für die Zunahme in den Versuchsreihen XII *b*, *c* und *d*, respective XIII *a* und *b* untereinander gut überein. Es sind aber auch die Zunahmen bei intensiver Belichtung des Chlorstroms für sich fast gleich denjenigen, die ich erhielt, als der Inductionsfunke durch das Chlor schlug. Aus diesen Thatsachen könnte möglicherweise der Schluss gezogen werden, dass der Einfluss des elektrischen Funkens und der des Bogenlichtes auf das Chlor ein und derselbe ist.

Es mag vorläufig dahingestellt bleiben, ob es sich hiebei um eine bloße Zustandsänderung, vielleicht um einen Zerfall in Ionen, handelt, oder ob etwa der durch die Gleichung:



ausgedrückte Vorgang eine Rolle mitspielt. Die S. 186 erwähnten Beobachtungen über den Einfluss des Luftsauerstoffes auf die Gewichtsänderung der Spiralen sind der letzteren Auffassung günstig, desgleichen die früher citierten Resultate der Scholl-schen Untersuchungen.

Ähnliche Versuche, mit demselben Apparat und Kupfer-spiralen ausgeführt, zeigten, dass bei diesem Metall und meiner Versuchsanordnung nicht im Entferntesten eine solche Regelmäßigkeit in der Chloraufnahme wie bei den Silbernetzen zu erzielen ist. Deshalb und weil die Reactionsweise von Chlor und Silber noch ein weites Feld für die Untersuchung bietet, wurden die Versuche mit Kupfer eingestellt.

Die Resultate der vorstehenden Untersuchungen kurz zusammenfassend, ergibt sich Folgendes:

1. Über Schwefelsäure getrocknetes Chlor wirkt auf Silber sowohl im Licht, als auch im Dunkeln fast gar nicht ein, wie bekanntlich auch umgekehrt trockenes Chlorsilber im Lichte nicht zersetzt wird.

2. Bewirkt das Licht beim feuchten Chlor dem Silber gegenüber eine Steigerung der Reactionsfähigkeit, und zwar ist diese Steigerung abhängig von der Lichtintensität, die in nicht allzu weiten Grenzen variirt werden darf, da sonst der nebenher vorsich gehende Reductionsprocess überwiegt und die Steigerung beeinträchtigt.

3. Belichtung des chlorierten Silbers im indifferenten Gas-strome hat eine Gewichtsabnahme zur Folge, die durch die Annahme einer Zersetzung des Chlorsilbers erklärt werden kann.

4. Wird das Chlor für sich intensiv belichtet, bevor es mit dem Silber in Berührung kommt, so tritt ebenfalls eine Steigerung der Chloraufnahme ein.

5. In gleicher Weise begünstigt der durch das Chlor hindurchschlagende Inductionsfunke die Reaction.

6. Kupfer, mit Chlor auf ähnliche Art behandelt, liefert keine in einer gewissen Regelmäßigkeit stehenden Resultate.

Da die im Vorangegangenen besprochenen Versuche sich weder mit dem Einflusse der Lichtqualität auf die Chloraufnahme des metallischen Silbers, noch mit der Reaktionsweise zwischen Brom und Metall beschäftigten, so sollen nun in dieser Hinsicht Versuche ausgeführt und auch noch die Wirkungsweise der Röntgenstrahlen studiert werden, und ich hoffe, in nächster Zeit darüber Näheres referieren zu können.
