

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

(II. Mittheilung)

von

Dr. V. v. Cordier.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juni 1900.)

Die Thatsache, dass die Lichtqualität bei der Zersetzung lichtempfindlicher Körper, wie Chlorsilber, eine ganz wesentliche Rolle spielt, ist zuerst von Scheele (1777)<sup>1</sup> erkannt worden, indem er zeigte, dass die Wirkung bei den violetten Strahlen am kräftigsten und schnellsten eintritt, was dann bald darauf Senebier (1782)<sup>2</sup> durch Messungen bestätigte. Zu gleicher Zeit mit diesem Forscher entdeckte Ingenhouss den Einfluss, den das Sonnenlicht auf die Assimilation des Kohlenstoffs im Pflanzenchlorophyll ausübt, ein Problem, das in der Folge viele, wie Draper, Sachs, Pfeffer, Daubeny<sup>3</sup> und mehrere andere beschäftigte, welche denn auch die gelben Lichtstrahlen, also einen ganz anderen Theil des Spectrums wie Scheele bei seinen Versuchen, als bei diesem pflanzenphysiologischen Vorgange am wirksamsten, feststellten. Die Angaben von Scheele und Senebier benützend, dehnte Becquerel<sup>4</sup> Mitte des 19. Jahrhunderts seine Versuche auf verschiedene photographische Stoffe, wie Chlor-, Brom-, Jodsilber, Papier, das mit Kaliumbichromatlösung oder Guajak-tinctur getränkt war, aus. Auch er fand bei allen diesen Körpern,

<sup>1</sup> Scheele, Von der Luft und dem Feuer, 72.

<sup>2</sup> Mém. Phys.-Chim. III.

<sup>3</sup> Phil. Trans. 1836, 149.

<sup>4</sup> Ann. de Phys. et Chim. (3), 9, 263, 1843.

mit Ausnahme des Kaliumbichromates und bei den vorgängig belichteten Halogensilberverbindungen, die schon durch gelbes und grünes Licht in erhöhtem Maße zersetzt werden, das Maximum der Wirkung im blauen, violetten und dem von Ritter (1801) entdeckten ultravioletten Theil des Spectrums. Der Ort dieses Maximums ist allerdings nicht immer derselbe, sondern zeigt bei verschiedenen Substanzen kleine Verschiebungen.

Darnach wurde angenommen, dass unter gewöhnlichen Umständen die zersetzende Wirkung des Lichtes auf bestimmte Bezirke des Spectrums beschränkt bleibt. Erst H. W. Vogel<sup>1</sup> und J. M. Eder<sup>2</sup> haben bekanntlich gezeigt, wie Substanzen — und namentlich sind dies die Halogensilberverbindungen —, die von gelbem und rothem Lichte wenig oder gar nicht angegriffen werden, bei Anwesenheit von gewissen organischen Farbstoffen durch diese Lichtsorten auch erregbar, also »sensibilisiert« werden. Die Untersuchungen über die Sensibilatoren sind so zahlreich, dass an dieser Stelle auf die umfangreiche Literatur in dieser Beziehung bloß hingewiesen werden kann.

Wie aus dieser gedrängten Übersicht hervorgeht, beschränkte man sich bisher darauf, nur die zersetzende Wirkung des Lichtes von verschiedener Wellenlänge zu studieren. Da ich nun vor kurzem Gelegenheit hatte,<sup>3</sup> den die Bildung von Chlorsilber aus seinen Componenten fördernden Einfluss des Lichtes festzustellen, so lag der Gedanke nahe, ob sich nicht bei den verschiedenen Lichtqualitäten Abstufungen in dieser synthetisierenden Wirkung nachweisen ließen. Versuche in dieser Hinsicht sind zwar schon von J. Schramm und J. Zakrzewsky<sup>4</sup> an Benzolkohlenwasserstoffen, die im grünen und gelben Lichte am leichtesten und schnellsten Brom addieren, ausgeführt worden, aber über die Bildung der Halogensilberverbindungen in den verschiedenen Lichtsorten ist bisher noch nichts bekannt.

---

<sup>1</sup> Pogg. Ann., 153, 218, 1874.

<sup>2</sup> Diese Sitzungsberichte, 90, 1097, 1884.

<sup>3</sup> Monatshefte für Chemie, XXI, 184 ff.

<sup>4</sup> Monatshefte für Chemie, VIII, 299 bis 309.

Diese Versuche, die den Einfluss von rothem, grünem und violetterm Lichte, sowie den der Röntgenstrahlen auf die Aufnahme von Chlor durch metallisches Silber klarlegen sollten, wurden mit dem in der I. Mittheilung<sup>1</sup> beschriebenen Apparate und im wesentlichen auf dieselbe Art ausgeführt. Das Chlor, welches auf die Silberspiralen hier einwirkte, war, wie dort, durch Elektrolyse erzeugt. Es sei an dieser Stelle kurz bemerkt, dass der Apparat zur Erzeugung des elektrolytischen Chlorgases verbessert werden konnte, indem die negative Elektrode von oben in die Salzsäure getaucht und die positive mittels eines im Vacuum mit Paraffin imprägnierten Korkes an Stelle des Stoppels *b* eingesetzt wurde. Eine weitere kleine Abänderung erfuhr die Zusammenstellung dadurch, dass ich statt des Geißler'schen Kali-Apparates einen mit Porzellan-schrot beschickten Befeuchtungsthurm einschaltete, der, mit einem Hahntrichter versehen, vor jedem Versuche frisches Wasser über die Schrote zu gießen und so die Salzsäure vollkommener zu entfernen erlaubte. Die U-Röhren mit den Silbernetzrollen waren wieder in schwarzen Holzkästchen im verdunkelten Zimmer vor fremdem Lichte geschützt. Die Rückwand des einen bildete bei den Arbeiten mit farbigem Lichte das betreffende Lichtfilter.

Was nun dieses selbst anbelangt, so verwendete ich für rothes Licht eine rothe Glasplatte, für blaues und violettes eine zehnpotentige ammoniakalische Kupfervitriollösung in 3·5 *cm* dicker Schichte, und schließlich eine trockene oder feuchte, 40 *cm* lange, in einem durch planparallele Glasplatten verschlossenen Durchstrahlungscyliner befindliche Chlorschichte. Die Ausdehnung des Spectrums des durch diese Filter filtrierten Lichtes wurde mit dem Spectroskope ermittelt und ergab sich, nach der Bunsen'schen Scala gemessen, wobei die *D*-Linie auf 50 eingestellt war, wie folgt: Die rothe Glasplatte lässt das Licht zwischen dem 33. und 48., die ammoniakalische Kupfersulfatlösung jenes zwischen dem 119. und 141. und die Chlorschichte jenes zwischen dem rothen Ende des Spectrums und dem 120. Theilstriche der angegebenen Scala hindurch.

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XXI, 184 ff.

Bei den wie früher ausgeführten Versuchen unterließ ich das Evacuieren der U-Röhren vor jedem Versuche deshalb, weil die Erfahrung lehrte, dass die Chloraufnahme seitens des Silbers sich gleich bleibt, ob dieselben vorher ausgepumpt wurden oder nicht. Die Lichtquelle, die mir hiebei diente, war fast ausschließlich der Auerbrenner. Die in der I. Mittheilung erwähnte Bogenlampe verwandte ich daneben, als die Wirkung verschieden starken Lichtes nach dem Filtrieren durch die beiden Lichtfilter — roth und violett — untersucht wurde.

### 1. Versuche mit rothem und violettem Lichte.

Die diesbezüglichen Untersuchungen, bei welchen hauptsächlich strömendes Chlor<sup>1</sup> zur Einwirkung kam, lehrten, dass bei Anwendung von rothem Lichte (Versuchsreihe I) von einer Begünstigung der Chloraufnahme durchs Silber, wie es zu erwarten war, absolut nicht gesprochen werden kann, dass es vielmehr den Anschein hat, als ob der früher in der I. Abhandlung des näheren besprochene Reductionsprocess, der neben der Chloraddition im Lichte stets einhergeht, gegenüber der Chloraufnahme überwiegen und diese dadurch vermindern würde. Am besten ersieht man dies aus folgenden Werten für die Zunahmen der Silberspiralen.

Versuchsreihe I. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im rothen Lichte				Im Dunkeln			
	a	b	c	d	a	b	c	d
Nach der 1. Stunde.	0·09	0·05	0·13	0·13	0·07	0·09	0·12	0·15
Nach der 2. Stunde.	0·13	0·05	0·15	0·19	0·12	0·16	0·20	0·31
Nach der 3. Stunde.	0·16	0·08	0·15	0·22	0·17	0·16	0·20	0·36

Im Gegensatze hiezu konnte bei blauem und violettem Lichte (Versuchsreihe II) eine Steigerung des Additionsvorganges zahlenmäßig nachgewiesen werden, obwohl man annehmen muss, dass auch die zersetzende Wirkung dieses

<sup>1</sup> Auf die Gleichmäßigkeit des Chlorstromes in der belichteten und verdunkelten U-Röhre wurde wieder peinlich geachtet.

Lichtes im Vergleiche zu dem mit größerer Wellenlänge bedeutender ist.

## Versuchsreihe II. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im violetten Lichte				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	0·11	0·09	0·38	0·35	0·02	0·04	0·22	0·26
Nach der 2. Stunde	0·17	0·13	0·49	0·38	0·10	0·07	0·28	0·27
Nach der 3. Stunde	0·24	0·15	0·56	—	0·10	0·07	0·33	—

Aus den angeführten Daten ist die Tendenz der größeren Chloraufnahme im violetten Lichte leicht zu ersehen, wenn auch die absoluten Werte, sowohl bei den belichteten, als auch bei den verdunkelten Silberspiralen untereinander nicht gut stimmen, was seinen Grund, meiner Meinung nach, nur darin haben kann, dass einmal schon gebrauchte und dann wieder gereinigte, das anderemal aber ganz frische Silbernetzrollen zum Versuche dienten. Wo in der Folge eine solche Inconstanz der Werte auftritt, dürfte sie nur auf diesen Umstand zurückzuführen sein.

Die Zahlen dieser zwei Versuchsreihen lassen außerdem noch den Unterschied zwischen der Chloreinwirkung aufs Silber im rothen und violetten Lichte, respective in der Dunkelheit indirect ganz deutlich erkennen. Um ihn aber auch direct nachweisen zu können, ließ ich bei der folgenden Versuchsreihe III das Chlor gleichzeitig in den beiden Lichtsorten auf die Spiralenpaare wirken.

## Versuchsreihe III. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im violetten Lichte			Im rothen Lichte		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Nach der 1. Stunde	0·37	0·22	0·41	0·38	0·14	0·34
Nach der 2. Stunde	0·50	0·36	0·53	0·48	0·24	0·40
Nach der 3. Stunde	0·65	—	—	0·55	—	—

Die Werte für die Zunahmen im violetten Lichte sind auch hier merklich größer wie für diejenigen im rothen. Sie blieben

sogar größer, als ich durchs rothe Lichtfilter zu dem einen Spiralenpaare die Strahlen meiner, im Vergleiche zum Auerbrenner, soviel intensiveren 7-Ampèrelampe gehen ließ (Versuchsreihe IV), während das andere, wie vorher, von dem durch die Kupfervitriollösung filtrierte Auerlicht getroffen wurde. Ob das Chlor an den Silbernetzen vorbeiströmte oder, wie beim Versuche IV *b*, unter geringem Überdrucke in Ruhe auf dieselben einwirkte, hatte auf das relative Ergebnis keinen Einfluss. Die absoluten Werte der Chloraufnahme scheinen aber im letzteren Falle durch diese geänderte Versuchsbedingung gesteigerte zu sein.

#### Versuchsreihe IV.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im violetten Lichte (Lichtquelle Auerbrenner)		Im rothen Lichte (Lichtquelle Bogenlampe)	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Nach der 1. Stunde..	0·27	0·55	0·20	0·26
Nach der 2. Stunde..	0·34	0·65	0·23	0·30
Nach der 3. Stunde..	0·35	—	0·32	—
Nach der 4. Stunde..	0·36	—	0·33	—

Aus den Resultaten dieser vier Versuchsreihen geht hervor, dass, mit den herrschenden Ansichten übereinstimmend, tatsächlich auch hier bei der Reaction zwischen Chlor und Silber das violette Licht die Rolle des »chemisch wirksameren« spielt, während über die synthetisierende Wirkung der rothen Strahlen, wie schon erwähnt, ein negatives Urtheil gefällt werden muss, insoweit eben, bei dem Umstande, dass auf der Wage bloß die Differenz zwischen der additiven und zersetzenden Wirkung des Lichtes bestimmt wird, ein solches Urtheil überhaupt gefällt werden kann.

## 2. Versuche mit Licht, durch Chlor filtriert.

Der Apparat, der mir bei diesen Versuchen diente, war, wie schon erwähnt, ein 40 *cm* langer, durch planparallele Platten luftdicht verschlossener Glascylinder mit einem Durchmesser von ungefähr 10 *cm*. Das aus Mangansuperoxyd und Salzsäure erzeugte, durch  $H_2SO_4$  gewaschene und dann in

einer Waschflasche mit destilliertem Wasser befeuchtete Chlor strömte während des Versuches kontinuierlich durch diesen Durchstrahlungscylinder, in welchem außerdem zwei Glasc Schiffchen mit destilliertem Wasser den Gasstrom feucht erhielten. Wegen Raummangels konnte der Chlorentwicklungsapparat, der das Gas für den Cylinder lieferte, nicht auf demselben Platze aufgestellt, sondern es musste das Chlor mittels eines Bleirohres aus einem Nebenzimmer hergeleitet werden. Auf die Dichtigkeit dieser Chlorleitung, sowie auf die Gleichmäßigkeit des Chlorstromes im Durchstrahlungscylinder und auf das vollständige Verdrängen der Luft aus demselben vor jedem Versuche, wurde die größte Sorgfalt verwendet. Gieng nun Auerlicht durch diesen feuchten Chlorstrom und wirkte auf das im elektrolytischen Chlor befindliche Spiralenpaar ein (Versuchsreihe V), so beobachtete ich, analog den beim rothen Lichte gemachten Erfahrungen, nicht nur keine gesteigerte Zunahme, sondern vielmehr, namentlich nach der zweiten Stunde der Einwirkung, eine geringere Chloraufnahme wie im Dunkeln.

Versuchsreihe V. Lichtquelle Auerbrenner. Filter feuchtes Chlor.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte					Im Dunkeln				
	a	b	c	d	e	a	b	c	d	e
Nach der 1. Stunde	0·07	0·09	0·28	0·20	0·20	0·07	0·08	0·23	0·32	0·18
Nach der 2. Stunde	0·15	0·17	0·34	0·29	0·20	0·25	0·22	0·34	0·37	0·26
Nach der 3. Stunde	—	0·21	0·35	—	—	—	0·27	0·36	—	—

Dass hiebei nicht vielleicht der zwischen die Silbernetzrollen und die Lichtquelle eingeschaltete Cylinder die Verminderung der Zunahmen im Lichte verursacht, beweist die Versuchsreihe VI, bei der der Durchstrahlungscylinder statt mit feuchtem Chlor mit feuchter Luft gefüllt wurde, alle anderen Versuchsbedingungen aber dieselben blieben.

Versuchsreihe VI. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im Lichte	Im Dunkeln
	Nach der 1. Stunde.....	0·17
Nach der 2. Stunde.....	0·26	0·20

Diese merkwürdige Thatsache, dass nämlich die Silberspiralen in diesem Lichte weniger Chlor addieren wie im Dunkeln, könnte man auf zweierlei Art erklären. Entweder ist die photochemische Wirksamkeit der gelben und grünen Strahlen nicht so groß, dass der simultan mit der Chloraufnahme verlaufende Reductionsvorgang nicht entsprechend überwiegen würde, oder muss angenommen werden, dass das Licht, wenn es eine so verhältnismäßig große Schicht von Chlor schon passiert, und da dieses feucht ist, auch activiert hat, nicht mehr die Fähigkeit besitzt, Chlor zu activieren und dadurch die Chloraufnahme zu begünstigen. Für die letztere Erklärung, die sich später als die zutreffende erwies, sprechen auch die Arbeiten von Bunsen und Roscoë<sup>1</sup> über die Extinction des Lichtes beim Durchgange durch feuchtes Chlor. Diese Verhältnisse sollen später noch Erwähnung finden.

Unter solchen Umständen erschien es von großer Wichtigkeit, das Verhalten des trockenen Chlors als Lichtfilter kennen zu lernen. Deshalb füllte ich nun den Durchstrahlungscylinder, der gut ausgetrocknet worden war, mit Chlor, das durch zwei Waschflaschen mit concentrirter Schwefelsäure, dann durch einen großen Trockenthurm, gefüllt mit Porzellan-scherben, strömte, die ich vor jedem Versuche mit frischer, concentrirter Schwefelsäure befeuchtete. Zuletzt wurde die Feuchtigkeit noch im Cylinder selbst durch concentrirte Schwefelsäure, in den beiden Glasschiffchen, entfernt. Auf diese Art glaubte ich die Trocknung des Gasstromes möglichst vollkommen bewirkt zu haben. Mit dem beschriebenen Lichtfilter führte ich die Versuchsreihe VII aus, bei der die übrigen Versuchsbedingungen nicht geändert wurden.

Versuchsreihe VII. Lichtquelle Auerbrenner. Filter trockenes Chlor.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte			Im Dunkeln		
	a	b	c	a	b	c
Nach der 1. Stunde.....	0·37	0·25	0·17	0·17	0·12	0·22
Nach der 2. Stunde.....	0·43	0·33	0·27	0·27	0·18	0·25

<sup>1</sup> Pogg. Ann., 101, 254, 1857.



Wie ersichtlich, sind thatsächlich die Zunahmen der Silberspiralen in diesem Lichte viel größer als im Dunkeln und somit auch größer als diejenigen im Lichte der Versuchsreihe V, wo feuchtes Chlor als Lichtfilter diente. Den vermuthlich bestehenden Unterschied zwischen den Wirkungsweisen des durch trockenes und des durch feuchtes Chlor filtrierten Auerlichtes hoffte ich auch durch die Bestimmung der Abnahme der in den beiden Lichtarten chlorierten Silbernetzrollen nachweisen zu können. Wie aber die folgende VIII. Versuchsreihe zeigt, sind die Differenzen bei den Gewichtsverlusten so gering, dass die Annahme, es sei einerlei, in welcher Lichtart vorher chloriert wurde, berechtigt zu sein scheint. Die Abnahme der im Dunkeln chlorierten Silberspiralen ist aber bei nachheriger Belichtung im Kohlensäurestrome jedenfalls größer als der im Lichte chlorierten Silbernetzrollen. Diese Beobachtung stimmt mit der Annahme, dass während des Chlorierens im Lichte auch schon eine Zersetzung stattfindet, überein.

## Versuchsreihe VIII. Lichtquelle Auerbrenner.

Abnahmen im grünen Lichte in Procenten der

im grünen Lichte (Filter feuchtes Cl)		im Dunkeln					im grünen Lichte (Filter trockenes Cl)			
chlorierten Spiralenpaare										
<i>a</i> <sup>1</sup>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	
Nach der 1. Stunde	0·00	0·06	0·03	0·07	0·00	0·04	0·08	0·02	0·03	0·03
Nach der 2. Stunde	0·00	0·06	0·05	0·09	0·03	0·05	0·08	0·04	0·05	0·03

Besteht dieser eben besprochene Unterschied nun wirklich, so muss jedenfalls ein Feuchtigkeitsgrad des Chlorfilters zu finden sein, bei dessen Herabminderung oder Vergrößerung die Zunahmen in dem einen oder anderen Sinne ausfallen. Um diesen Feuchtigkeitsgrad zu eruieren oder wenigstens in die Nähe desselben zu gelangen, stellte ich mir zunächst eine Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·780 her und füllte damit sowohl die Schiffchen im Durchstrahlungscylinder, als

<sup>1</sup> Die in dieser Versuchsreihe paarweise mit demselben Buchstaben bezeichneten Spiralenpaare dienten früher zu je einem und demselben Versuche und wurden dabei gleichzeitig im Dunkeln, respective im Lichte chloriert.

auch die beiden Waschflaschen und den Trockenthurm. Infolge dessen wurde der Feuchtigkeitsgehalt des Chlorgases um ein Beträchtliches herabgesetzt, da das in dieser Säure enthaltene Wasser bei 16° C. die Tension 0·135 hat, die dem 100. Theile der Tension des Wasserdampfes bei 16° C. (der Temperatur meines Arbeitsraumes) = 13·510 entspricht. Ganz genau konnte dieser Wärmezustand aber nicht eingehalten werden, da die Lichtquelle in unmittelbarer Nähe des Cylinders die Temperatur des Gasstromes in diesen zwischen 16·5° und 18° C. schwanken ließ. Die Versuchsreihe IX, bei der Auerlicht durch Chlor dieses Feuchtigkeitsgrades filtriert wurde, ergab folgende Resultate:

Versuchsreihe IX. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte					Im Dunkeln				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Nach der 1. Stunde	0·10	0·13	0·20	0·10	0·18	0·17	0·13	0·18	0·14	0·25
Nach der 2. Stunde	0·20	0·22	0·40	0·16	0·24	0·27	0·22	0·25	0·22	0·34

Die Zunahmen *a* und *b* für grünes Licht stimmen hier mit den für Licht in Versuchsreihe V gefundenen überein, während bei Versuch *c* das Resultat so ausfiel, als ob das Licht durch trockenes Chlor gegangen wäre (vergl. Versuchsreihe VII). Die Bestimmung des specifischen Gewichtes der Schwefelsäure in den Schiffchen nach diesem Versuche, nachdem sie also im ganzen sechs Stunden lang Wasser an den Chlorstrom abgegeben hatte, zeigte denn auch, dass das specifische Gewicht von 1·780 vor Beginn der Versuche auf 1·818, mit ihm der Procentgehalt von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> von 84·50% auf 90·05% gestiegen und daher die Wasserdampftension gesunken war. Bei den Versuchen *d* und *e* wurden die Schiffchen mit der Schwefelsäure weggelassen und nur die Waschflaschen und der Trockenthurm mit Schwefelsäure vom specifischen Gewichte 1·780 frisch beschickt, wonach die Zunahmen im Lichte wieder kleiner wie im Dunkeln, d. h. mit den Werten der Versuchsreihe V übereinstimmend wurden.

Darnach könnte man annehmen, der hundertste Theil der Menge Wasser, die bei 16° C. verdampft, dem Chlor beigemischt, genüge, unter den angegebenen Bedingungen, dem

Lichte eine Arbeit aufzuerlegen, so dass es dann keine ähnliche mehr leisten kann. Diese Arbeit hört aber nie auf, sobald strömendes feuchtes Chlor als Filter benützt wird. Anders lägen die Verhältnisse, wenn nur ein gewisses Quantum von Chlor zu activieren, also von Arbeit zu leisten wäre, was den Fall des im Durchstrahlungscylinder ruhenden feuchten Chlors repräsentieren würde.

Nachdem ich den Cylinder mit Chlor und Wasserdampf der Tension 0·135 gefüllt, in ruhendem Zustande, durch Hähne abgesperrt, das Gas zuerst 16 Stunden (Versuchsreihe X *a*) und dann noch eine ganze Nacht (Versuchsreihe X *b*) ununterbrochen mit Auerlicht beleuchtet hatte und darauf die Zunahmen (auch bei ruhendem Gas) bestimmte, erhielt ich im grünen Lichte größere Zunahmen als im Dunkeln.

Versuchsreihe X. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte		Im Dunkeln	
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>a</i>	<i>b</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·21	0·19	0·19	0·15
Nach der 2. Stunde.....	0·34	0·31	0·25	0·19

Daraus geht hervor, dass das Chlor im feuchten Zustande durch anhaltende Belichtung so verändert zu werden scheint, dass es dann, gewissermaßen »ermüdet«, die Fähigkeit verliert, die activierende Kraft des Lichtes zu schwächen.

Nach allen diesen Erfahrungen stellte sich das Bedürfnis ein, die Wirkung des Lichtes auf die Silberspiralen bei Anwendung von trockenem Chlor als Lichtfilter zu wiederholen, und so weiteres Versuchsmaterial zu sammeln. Bei diesen Controlversuchen (Versuchsreihe XI) wichen die Resultate merkwürdigerweise von den früheren, unter den gleichen Umständen gefundenen, insoferne ab, als sich diesmal im Dunkeln nicht mehr die kleineren, sondern im Gegentheile die größeren Zunahmen einstellten, ob ich nun die Trockenschiffchen im Durchstrahlungscylinder mit concentrirter Schwefelsäure (Versuch *a* bis *c*) oder mit Phosphorpentoxyd (Versuch *d* bis *g*) gefüllt

hatte, ob das Chlor während des Versuches mit dem Phosphor-  
 pentoxyd in Berührung kam (Versuch *d, f* und *g*), oder schon  
 vorher längere Zeit in Ruhe damit getrocknet wurde (Versuch *e*),  
 und ob schließlich schon gebrauchte und wieder gereinigte  
 (Versuch *a* bis *e, g*) oder ganz frische Spiralenpaare (Versuch *f*)  
 zur Verwendung kamen. Erst als ich dieses, auf die best-  
 mögliche Art getrocknete Chlor unausgesetzt 24, 36 und 48  
 Stunden belichtet hatte und dann als Lichtfilter benützte (Ver-  
 suchsreihe XII, *a, b, c*), traten im Lichte die gesteigerten  
 Zunahmen wieder auf.

Versuchsreihe XI. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte (Filter trockenes Cl)						
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·11	0·17	0·11	0·16	0·13	0·17	0·16
Nach der 2. Stunde.....	0·11	0·25	0·11	0·17	0·17	0·24	0·16
	Im Dunkeln						
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·16	0·22	0·13	0·16	0·13	0·22	0·20
Nach der 2. Stunde.....	0·28	0·36	0·21	0·19	0·20	0·29	0·23

Versuchsreihe XII. Lichtquelle Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten.

	Im grünen Lichte			Im Dunkeln		
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
Nach der 1. Stunde.....	0·16	0·24	0·16	0·17	0·18	0·13
Nach der 2. Stunde.....	0·21	0·31	0·21	0·22	0·24	0·19

Da es mir bei allen diesen Versuchen aber hauptsächlich  
 darauf ankam, den Unterschied in der Wirkung des trockenen  
 und feuchten Chlorgases als Lichtfilter nachzuweisen, stellte  
 ich bei der nun folgenden XIII. Versuchsreihe vor jedes Spiralen-  
 paar je einen Durchstrahlungscylinder, die in ihren Dimensionen  
 genau übereinstimmten, und je einen Auerbrenner als Licht-  
 quelle. Den wie früher getrockneten Chlorstrom theilte ich in  
 zwei Theile, die durch einen Hahn voneinander getrennt werden  
 konnten, und von denen der eine ein U-Rohr mit Porzellan-  
 schrot und Schwefelsäure passierte und in dem einen Cylinder

mit dem in den Schiffchen befindlichen Phosphorpentoxyd in Berührung kam, während der andere durch einen Thurm mit befeuchteten Porzellanscherben streichen musste, um dann im zweiten Durchstrahlungscyliner durch das Wasser in den Schiffchen noch befeuchtet zu werden. Die beiden Stromtheile traten dann in einer gemeinschaftlichen Woulff'schen Flasche unter concentrirter Schwefelsäure aus. Die beiderseitige Stromgeschwindigkeit wurde hier durch Verschieben der Ableitungsröhren reguliert und gleich gehalten.

Versuchsreihe XIII. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare im grünen Lichte in Procenten bei

	feuchtem Cl-Filter					trockenem Cl-Filter				
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
Nach der 1. Stunde	0·12	0·11	0·07	0·17	—	0·14	0·15	0·10	0·18	—
Nach der 2. Stunde	0·22	0·14	0·16	0·17	0·13	0·21	0·23	0·16	0·22	0·22

Aus den angeführten Zahlen geht ein Unterschied in den Wirkungen der zwei verschiedenen Lichtsorten insoferne hervor, als die Zunahmen der Spiralenpaare bei dem durch trockenes Chlor filtrierten Lichte größer und constanter waren, während sie bei dem durch feuchtes Chlor filtrierten kleiner ausfielen und mehr oder weniger variierten, mag nun das Gas während des Versuches durch den Cylinder geströmt sein oder sich darin in Ruhe befunden haben (Versuch *d*). Diese Verschiedenheit ist umso auffallender, als bei der optischen Untersuchung des Lichtes, das durch trockenes oder feuchtes Chlor gegangen war, die beiden Spectra vollkommen übereinstimmend gefunden wurden.

Um diesen Unterschied eventuell noch deutlicher zu sehen, mischte ich dem feuchten Chlorstrom, bevor er in den Durchstrahlungscyliner gelangte, kleine Mengen von Wasserstoff bei. Infolge der Überlegung, dass das Licht vielleicht eine größere Arbeit zu leisten hätte, wenn es die Wasserstoffmoleküle in Wasserstoffatome, als wie wenn es den Wasserdampf in Wasserstoff- und Hydroxylgruppen zerlegt, um Salzsäure zu bilden, war die Anstellung dieser Versuche (Versuchsreihe XIV) gerechtfertigt. Der Apparat erfuhr dabei bloß

die Abänderung, dass der zum Cylinder mit feuchtem Chlor gehende Stromtheil in einer durch Überkleben mit Zinnfolie vor Licht geschützten Woulff'schen Flasche mit Wasserstoff gemischt wurde, den ich in einem Bunsen'schen Entwicklungsapparate durch einen Strom, der in der Minute  $0.1 \text{ cm}^3$  Wasserstoff lieferte, erzeugte. Nachdem das Gemisch von Chlor und Wasserstoff den Durchstrahlungscylinder passiert hatte, gelangte es in den von Prof. Emich beschriebenen »Apparat zur Messung der Geschwindigkeit von Gasströmen«,<sup>1</sup> so dass ich bei jedem Versuche das Verhältnis von Wasserstoff zu Chlor und die Änderung desselben während eines Versuches kannte. Im Maximum mischte ich  $1.0\%$ , im Minimum  $0.3\%$  Wasserstoff dem Chlore bei.

Versuchsreihe XIV. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare im grünen Lichte in Procenten bei

	feuchtem (Cl+H) Filter					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Nach der 1. Stunde.....	0.14	0.09	0.10	0.13	0.14	0.13
Nach der 2. Stunde.....	0.28	0.12	0.17	—	—	—

  

	trockenem Cl-Filter					
	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
Nach der 1. Stunde.....	0.26	0.24	0.23	0.20	0.18	0.17
Nach der 2. Stunde.....	0.35	0.29	0.32	—	—	—

Gehalt des Cl-Stromes an H während der einzelnen Versuche in Procenten.

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>
1. Stunde	0.33–1.00	0.32–0.35	0.60–0.60	0.38–0.40	0.33–0.50	0.66–1.00
2. Stunde	0.50–1.00	0.40–0.60	0.57–0.70	—	—	—

Bei Versuch *d–f* ließ ich das filtrierte Licht nur eine Stunde einwirken, da ja durchwegs schon nach dieser ersten Stunde die Differenzen in der Zunahme deutlich zu sehen waren.

Durch alle diese Untersuchungen glaube ich eine genügend große Summe von Material gesammelt zu haben, auf Grund

<sup>1</sup> Monatshefte für Chemie, XIX (1898), 307.

dessen man mit einem sehr hohen Grade von Wahrscheinlichkeit einen Unterschied in den Wirkungen des feuchten und trockenen Chlorstromes als Lichtfilter behaupten kann.

Schließlich stellte ich noch eine Versuchsreihe (XV) an, bei der das Auerlicht durch die Durchstrahlungscylinder mit trockener, respective feuchter Luft in Ruhe hindurch die Spiralenpaare traf. Dadurch konnte das Fehlen jedweden Einflusses der Glaswände sowohl, wie auch der Feuchtigkeit auf die Zunahmen der Silbernetzrollen im weißen Lichte festgestellt werden.

Versuchsreihe XV. Lichtquelle beiderseits Auerbrenner.

Zunahme der Spiralenpaare in Procenten bei

	feuchtem Luftfilter	trockenem Luftfilter
Nach der 1. Stunde . . . .	0·16	0·18
Nach der 2. Stunde . . . .	0·22	0·22

### 3. Versuche mit Röntgenstrahlen.

Behufs Ausführung dieser Versuche wurden die Holzkästchen, in denen sich die U-Röhren mit den Silberspiralen befinden, einerseits mit Aluminium-, anderseits mit Bleiblech überzogen und mit der Erde leitend verbunden. Die Röntgenstrahlen erzeugte ich in einer Röhre von Ernecke durch ein Inductorium von 25 *cm* Schlagweite, mit Wehnelt-Unterbrecher. Gegen ein Dutzend Versuche, während welcher die Durchstrahlung des Aluminiumblechkästchens mit dem Bariumplatinacyanürschirm stets geprüft wurde, ergaben Resultate, die absolut keine Constanz aufwiesen. Daher muss angenommen werden, dass die Röntgenstrahlen auf die Reaction zwischen Chlor und Silber keinen nachweisbaren Einfluss ausüben.

Das Ergebnis der vorstehenden Untersuchungen lässt sich, wie folgt, kurz zusammenfassen:

1. Rothes Licht übt keinen fördernden Einfluss auf das Entstehen von Chlorsilber aus, während blaues und violettes

die Bildung desselben begünstigt, obwohl hiebei auch der Reductionsprocess ein gesteigerter ist.

2. Licht, durch eine genügend dicke Chlorschicht filtriert, verhält sich im allgemeinen wie rothes.

3. Zwischen den Wirkungen von Licht, das einerseits durch trockenes, anderseits durch feuchtes Chlor filtriert wird, besteht aber ein wesentlicher Unterschied insoferne, als das erstere die activierende Kraft des weißen Lichtes nicht oder nur wenig, das letztere hingegen in bedeutender Weise schwächt.

4. Dieser Unterschied kann durch Beimengen kleiner Quantitäten von Wasserstoff zum feuchten Chlor noch vergrößert werden.

5. Röntgenstrahlen verhalten sich gegenüber Chlor und Silber so gut wie indifferent.

Ähnliche Versuche mit Brom und Silber sind im Zuge.

---