auseinander gesetzt habe. Dafs nur *geringe Mengen* der an den Enden der Spirale und in den Condensatorbelegen angehäuften Elektricitäten durch die *Spirale rückläufig* sich ausgleichen, hat seinen Grund darin, dafs der Spiraldraht sehr dünn ist und eine Länge von mehreren Tausend Fufs hat, und überdies der Condensatorfunken den Uebergang der Elektricitäten durch den Trennungsraum einleitet, ganz so, wie der Funken einer Leydener Flasche den galvanischen Batteriestrom zwischen Kohlenspitzen einleitet, ohne dafs diese sich vorher berührt haben. Dagegen geht bei unserem Volta-Inductions-Apparate die Entladung des Condensators und der Magnetisirungsspirale grösstentheils *nicht durch den Trennungsraum* der Contactspitzen, wie auch der Augenschein lehrt, — sondern wegen des dicken Querschnitts und der Kürze von nur 50 Fufs der Spirale *rückläufig durch diese selbst*; wodurch der in der Spirale steckende Eisenkern denn auch ganz *kräftig* umgekehrt magnetisirt wird. Diese Magnetisirung, richtig benutzt, gewährt, wie ich oben zu zeigen versucht habe, ein schönes Mittel, den Inductions-Apparat zu verstärken.

II. *Photochemische Untersuchungen;* *von Dr. R. Bunsen und Dr. H. E. Roscoe.*

Erste Abhandlung.

Photochemische Maafsbestimmungen, die auf mehr als eine Schätzung Anspruch machen sollen, sind mit Schwierigkeiten so erheblicher Art verbunden, dafs man bisher noch auf jede Einsicht in die Gesetze der chemischen Wirkungen des Lichtes hat Verzicht leisten müssen.

Eine Arbeit über diesen Gegenstand, welche unsere Thätigkeit fast zwei Jahre lang in Anspruch genommen hat, veranlafste uns gleich anfangs, die Einwirkung des

Lichtes auf wässrige Lösungen von Jod, Brom und Chlor, sowohl für sich, als auch bei Gegenwart wasserstoffhaltiger organischer Substanzen, mit besonderer Sorgfalt zu verfolgen. Obgleich diese unsere ersten Versuche nicht für die Oeffentlichkeit bestimmt, sondern nur zu unserer eigenen Belehrung in der Absicht angestellt worden sind, einen Ausgangspunkt zur Lösung der uns vorgesetzten Aufgabe zu gewinnen, so sehen wir uns demungeachtet zu deren Publication durch eine seitdem von Hrn. Dr. Wittwer in diesen Ann. Bd. 94, S. 597 erschienene auf denselben Gegenstand bezügliche Arbeit veranlaßt. Die experimentellen und theoretischen Resultate, welche Hr. Wittwer in dieser Arbeit mittheilt, stehen nämlich mit den unserigen in einem völlig unlösbaren Widerspruche. Wir haben daher durch Wiederholung seiner Versuche eine Lösung dieses Widerspruchs zu finden versucht. Da indessen unser Bemühen in dieser Beziehung ein vergebliches gewesen ist, so müssen wir uns darauf beschränken, dem Leser durch die gewissenhafteste Mittheilung aller Einzelheiten unserer Versuche ein eigenes Urtheil in dieser Angelegenheit zu ermöglichen.

Hr. Wittwer ist bei seinen Untersuchungen von den chemischen Veränderungen ausgegangen, welche das Chlorwasser unter dem Einflusse des Lichtes erleidet. Der Werth seiner Maafsbestimmungen hängt daher vorzugsweise von der Schärfe und Sicherheit der Methode ab, durch welche der Chlorgehalt des Wassers bestimmt wurde. Er hat sich dazu des alten Verfahrens mit einer durch Indig gefärbten Lösung von arseniger Säure bedient, das bekanntlich schon an sich, besonders aber bei verdünnten Chlorlösungen, unsichere Resultate giebt und längst durch bessere Methoden verdrängt ist. Wir haben daher bei allen unsern Versuchen das viel schärfere und zuverlässigere Verfahren der jodometrischen Titrirung benutzt, welches selbst noch bei den größten Verdünnungen des Chlorwassers eine Genauigkeit zuläßt, wie sie nur bei wenigen andern analytischen Bestimmungen erreichbar ist.

Die Lösung von Jod in chemisch reinem Jodkalium, welche zu fast allen unsern Versuchen gedient hat, wurde mit gereinigtem, bei ungefähr 300° C. getrockneten sauren chromsauren Kali titirt, wobei sich folgende Werthe ergaben ¹⁾:

	Versuch 1.	Versuch 2.	Versuch 3.
A	0,0808	0,0725	0,1257
n	2	2	3
t	174,0	173,6	173,0
t ₁	58,3	85,0	62,2
α	0,0007138	0,0007077	0,0007043.

Ein Burettengrad enthielt daher im Mittel aus diesen drei Versuchen $\alpha = 0,0007086$ Grm. Jod. Um diesen Mittelwerth noch genauer zu erhalten, wurde die Jodlösung noch mit einer concentrirteren zu einer andern Zeit und mit andern Materialien bereiteten Titirflüssigkeit verglichen, deren Mittelwerth von α nach den folgenden Versuchen 0,002416 Grm. betrug:

	Versuch 1.	Versuch 2.	Versuch 3.
A	0,1755	0,1596	0,2029
n	4	3	4
t	61,1	59,2	59,0
t ₁	58,2	7,9	22,1
α	0,002412	0,002407	0,002428.

Ein gleiches Maafs gehörig verdünnter schwefliger Säure erforderte von der letzten Jodlösung 42,1 und von der ersteren 144,0 Burettengrade. Daraus folgt der oben direct gleich 0,0007086 Grm. gefundene Werth von α zu 0,0007063 Grm. Das Mittel aus diesen beiden Zahlen 0,0007075 wurde dem grössten Theile unserer Titirungen zu Grunde gelegt.

In ähnlicher Weise haben wir uns durch Versuche, die wir hier übergehen zu können glauben, überzeugt, dafs

1) Ann. der Chemie und Pharm. Bd. 86, S. 281. Bei diesen und bei allen folgenden Versuchen wurde es niemals versäumt, die Luft aus dem Titirkölbchen durch etwas kohlensaures Natron vor dem Erhitzen auszutreiben.

die Jodflüssigkeit während der Dauer eines ganzen Jahres keine Veränderungen erleidet, welche die Schärfe der Versuche hätten beeinträchtigen können. Die in der vorgeschriebenen Verdünnung zu unsern Titirungen verwandte schweflige Säure kann nicht zu Irrthümern Veranlassung geben, da es im Principe der von uns befolgten Methode liegt, daß eine langsame Veränderung dieser Säureflüssigkeit ohne wesentlichen Einfluß auf die Genauigkeit der Resultate bleibt ¹⁾).

Obwohl sich die allgemeine jodometrische Methode bereits in zahlreichen Untersuchungen bewährt hat, so dürfte es doch nicht überflüssig seyn, hier noch an einigen Beispielen zu zeigen, welche Genauigkeit namentlich bei Chlorbestimmungen dadurch erreicht werden kann.

0,2529 Grm. reines saures chromsaures Kali wurden mit Salzsäure gekocht und das abgeschiedene Chlor in Jodkaliumlösung ohne Verlust aufgefangen. Die Titirung der Lösung gab $n=5$; $t=62,0$; $t_1=51,5$; $\alpha=0,002504$. Diese Werthe entsprechen 0,18089 Grm. Chlor; die dem zugesetzten Salze aequivalente Menge Chlor beträgt 0,18091 Grm. Wir führen noch eine nach der jodometrischen Methode ausgeführte Dichtigkeitsbestimmung des Chlorgases an, welche uns Hr. Dr. Landolt mitgetheilt hat: Durch eine auf beiden Seiten ausgezogene Glasröhre wurde so lange ein Strom trockenen reinen Chlorgases geleitet, bis alle atmosphärische Luft verdrängt war. Die an ihren Enden mit Caoutschouc-röhrchen versehene Röhre wurde darauf, nachdem Temperatur und Barometerstand notirt war,

- 1) Wir betrachten diese Eigenthümlichkeit unserer Methode als den größten Vorzug derselben und können uns nicht damit einverstanden erklären, wenn Mohr (Ann. der Chem. und Pharm. Bd. 93, Heft 1) diesen Vorzug aufgiebt, indem er aus Bequemlichkeitsrücksichten die Methode nach dem alten Titirverfahren wieder umformt. Nicht minder unzulässig ist der an derselben Stelle gemachte Vorschlag, Chlorlösungen sogleich, ohne vorherigen Zusatz von Jodkalium zu titiren. Man erhält dadurch ein vollkommen fehlerhaftes Resultat, wie man es oft auch erhält, wenn man die Jodausscheidungen nicht, wie es die Methode vorschreibt, für sich, sondern in gemengten Flüssigkeiten vornimmt.

verschlossen, unter einer Jodkaliumlösung geöffnet und das ausgeschiedene Jod titirt.

Der Versuch gab:

Inhalt der Glasröhre 31,050 Cub.C.

Temperatur des Gases 22°,7 C.

Barometerstand bei 25°,4 C. 0^{mm},7567

$n = 2$; $t = 31,9$; $t' = 0,3$; $\alpha = 0,005069$

28,439 Cub. C. Chlor von 0° und 0,76 Druck wiegen demnach 0,08997 Grm.

Das aus diesen Daten berechnete specifische Gewicht des Chlors beträgt daher 2,446; das aus dem Atomgewicht berechnete 2,449.

Diese und viele andere im Verlaufe unserer Arbeit mitgetheilte Versuche zeigen, daß die jodometrische Chlorbestimmung von den Fehlerquellen frei ist, welche man bekanntlich bei dem von Hrn. Wittwer befolgten älteren Gay-Lussac'schen Verfahren zu befürchten hat.

Aber ganz abgesehen von den Fehlern einer übelgewählten Methode liegt eine Quelle noch viel größerer Irrthümer in der Vernachlässigung der störenden Einflüsse, welche aus den Erscheinungen der Gas-Absorption und -Diffusion hervorgehen. Hr. Wittwer glaubt sich vor diesen Einflüssen schon dadurch gesichert zu haben, daß er nur solche Chlorklösungen zu seiner arsenikalischen Titirflüssigkeit tropfte, welche auf 1000 Gewichtstheile Wasser nicht mehr als 1 bis 4 Theile Chlor enthielten. Durch den einfachsten Versuch würde er sich indessen leicht haben überzeugen können, daß man auf diesem Wege auch nicht einmal annähernd genaue Resultate erhalten kann, da auch Chlorklösungen von der angegebenen Verdünnung in ähnlicher Weise den Absorptions- und Diffusions-Erscheinungen unterworfen sind wie concentrirtere.

Welchen Verlusten an Chlor man bei dem Ausgießen solcher Lösungen ausgesetzt ist, mögen folgende Versuche zeigen.

Versuch I. Ein kleines 9,834 Cub. C. fassendes Fläschchen mit gut schließendem Glasstöpsel wurde mit Chlor-

wasser angefüllt, und rasch in eine Jodkaliumlösung entleert. Die Titrirung gab $n=2$; $t=107,3$; $t'=99,6$; $\alpha=0,0005952$. Diefs entspricht 1,945 Grm. Chlor in 1000 Wasser. Derselbe Versuch nur mit dem Unterschiede wiederholt, dafs das Chlorwasser, wie es bei den Titrirungen des Hrn. Wittwer geschah, eingetropft wurde, gab: $n=1$; $t=107,2$; $t_1=1,4$; $\alpha=0,0005952$; oder in 1000 Grm. Flüssigkeit 1,790 Grm. Chlor.

Versuch II. Dasselbe Flüssigkeitsvolumen wie früher rasch eingegossen gab: $n=1$; $t=107,3$; $t_1=1,3$; $\alpha=0,0005952$; oder 1,792 Grm. Chlor in 1000 Wasser; eingetropft wurde erhalten: $n=1$; $t=107,3$; $t_1=10,8$; $\alpha=0,0005952$; oder 1,633 Chlor in 1000 Th. Wasser.

Versuch III. Beim raschen Eingiefsen wurde erhalten: $n=1$; $t=148,3$; $t_1=56,9$; $\alpha=0,0007075$; was 1,838 pro Mille Chlor entspricht; beim Eintropfen derselben Flüssigkeitsmenge ergab sich: $n=1$; $t=148,3$; $t_1=67,0$; $\alpha=0,0007075$; oder 1,635 pro Mille Chlor.

Versuch IV. Bei dem raschen Eingiefsen wurde gefunden: $n=1$; $t=148,2$; $t_1=62,0$; $\alpha=0,0007075$, oder 1,733 pro Mille Chlor; beim Eintropfen desselben Flüssigkeitsvolumens erhielten wir: $n=1$; $t=148,2$; $t_1=68,6$; $\alpha=0,0007075$; oder 1,601 pro Mille Chlor.

Die erste der nachstehenden Columnen giebt den Chlorgehalt nach dem raschen Eingiefsen, die zweite nach dem Eintropfen in eine Jodkaliumlösung, die dritte den beim Eintropfen stattgehabten Chlorverlust in Procenten.

I.	II.	III.
1,945	1,789	8,0
1,792	1,633	8,9
1,738	1,635	11,1
1,733	1,601	7,6

Der Chlorverlust beim Austropfen beträgt daher im Mittel ungefähr 9 Proc. Erwägt man, dafs das rasche Ausgiefsen aus dem Maafsfläschchen ebenfalls mit einem Chlorverlust verbunden seyn mufste, und dafs ein grofser Theil der Versuche des Hrn. Wittwer mit noch concentrirte-

ren Lösungen, als wir sie anwandten, ausgeführt sind, so wird man den Fehler, welcher durch die Art der Titirungen von Hrn. Wittwer begangen wurde, auf kaum weniger als durchschnittlich 9 Proc. vom Chlorgehalt des angewandten Chlorwassers anschlagen müssen.

Sehen wir nun, in welchem Verhältniß diese Fehlerquelle zu der Genauigkeit steht, welche die S. 599 der citirten Abhandlung zusammengestellten Versuche darbieten. Wir haben, um diese Vergleichung zu erleichtern, in der nachstehenden ersten Columne die procentischen Chlorverluste zusammengestellt, welche Hr. Wittwer bei der Insolation seiner Chlorklösungen beobachtete, und in der zweiten die Verluste, welche seiner Theorie zufolge hätten beobachtet werden müssen, wenn die Versuche mit gar keinen Fehlern behaftet gewesen wären.

Durch Insolation bewirkter Chlorverlust in Procenten vom ursprünglichen Chlorgehalt der angewandten Lösungen.

I.	II.	I.	II.	I.	II.	I.	II.
28,1	28,1	41,2	41,2	8,9	8,9	9,9	9,9
27,9	28,1	42,6	41,2	7,8	8,9	12,4	9,9
27,4	28,1	40,9	41,2	8,0	8,9	10,9	9,9
27,3	27,3	10,4	10,4	33,6	33,6		
28,4	27,3	11,5	10,4	35,0	33,6		
25,7	27,3	10,4	10,4	35,4	33,6		

Es ist eben nachgewiesen worden, daß sich der allein durch Chlordiffusion bewirkte Fehler auf durchschnittlich 9 Einheiten der vorstehenden Zahlen belaufen kann, also bei einigen Versuchen auf mehr als den ganzen Zahlenwerth, aus welchen die Theorie abgeleitet wird! Ist es unter solchen Umständen schwer begreiflich, wie Hr. Wittwer überhaupt eine so fehlerhafte Methode befolgen mochte, so wird es vollkommen räthselhaft, wie er dadurch zu einer Uebereinstimmung gelangte, die sich bei einem mittleren Beobachtungsfehler von 9 Procent nicht ein einziges Mal bis zu einer Unsicherheit von 1 Procent erstreckt.

Wir führen noch ein Beispiel an, welches beweist, wie wenig Hr. Wittwer diese aus der Diffusion entspringenden Fehler gekannt und vermieden hat. Seite 608 der Abhandlung heisst es: »Wohl zu berücksichtigen ist die Einwirkung des Chlors auf Wasserdampf. Wenn das Wasser die Luftform annehmen soll, mufs bekanntlich 1 Grm. 550 Wärmeeinheiten aufnehmen; aber seine Bestandtheile hängen nun um diese Wärme weniger zusammen und wenn nun noch Chlor im Lichte darauf einwirkt, so geht die Zersetzung rascher vor sich, als bei tropfbar flüssigem Wasser.«

Wir finden als Beweis für diese Ansicht folgende Versuche angeführt.

Drei Fläschchen wurden das erste vollständig, das zweite zu $\frac{1}{2}$, das dritte zu $\frac{1}{4}$ mit Wasser von 3,720 Promille Chorgehalt angefüllt, und einer gleichen Einwirkung des Lichtes ausgesetzt. Das erste verlor 17,07, das zweite 32,00 und das dritte 48,47 Procent. — Hr. Wittwer, der diese Differenzen ohne Weiteres einer in Folge der latenten Wärme des Wasserdampfes veränderten Verwandtschaft zuschreibt, hat nicht daran gedacht, dafs zwischen dem Chlor des Wassers und zwischen dem darüber befindlichen Stickstoff und Sauerstoff ein Austausch stattfinden mufs, und dafs nach dem Gesetze der Gasabsorption der dadurch im Wasser bewirkte Chlorverlust um so gröfser ausfällt, je mehr das Volumen der Luft gegen das des Wassers wächst. — Wir haben seinen Versuch wiederholt nur mit dem Unterschiede, dafs wir die wohlverschlossenen Fläschchen mit Luft und Chlorwasser bei völligem Ausschlufs des Lichtes sich selbst überliessen. Schon nach Verlauf von 4 Stunden zeigte sich, wie aus der nachstehenden Tabelle ersichtlich ist, ein solcher Einflufs der diffusiven Absorption, dafs man annehmen mufs, Hr. Wittwer habe bei seinen Versuchen viel mehr diese als die Wirkungen des Lichtes gemessen.

Tabelle 1.

	Vol.	n	t_1	t	Chlor in 1000 Th.
Fläschchen ganz gefüllt	18,83	5	132,0	133,2	4,718
„ $\frac{1}{2}$ „	26,28	6	112,0	133,0	4,343
„ $\frac{1}{4}$ „	11,42	2	12,5	129,0	3,576
„ $\frac{1}{4}$ „	10,00	2	38,0	128,7	3,650

Die Fläschchen wurden 4 Stunden nach der Füllung geprüft. Der Jodgehalt eines Burettengrades betrug $\alpha = 0,0005952$.

Das zur Hälfte gefüllte Fläschchen verlor daher von seinem Chlorgehalt nach vierstündigem Verweilen im Dunkeln 8 Proc., die zu $\frac{1}{4}$ gefüllten 22,6 und 24,2 Proc.

Man könnte vielleicht den Grund für diesen so bedeutenden Chlorverlust in der größeren Concentration der angewandten Lösungen suchen. Wir haben daher noch einige Versuche mit verdünnteren Lösungen angestellt, aber auch bei diesen ergab sich ein ähnliches Resultat.

Tabelle 2.

Im Dunkeln 4 Stunden aufbewahrt; $\alpha = 0,0005952$.

	Vol.	n	t	t_1	Chlor in 1000 Th.
Fläschchen ganz gefüllt	18,83	1	189,0	18,8	1,503
„ $\frac{1}{2}$ „	23,80	2	189,0	170,8	1,448
„ $\frac{1}{4}$ „	10,20	1	189,0	106,0	1,353

Tabelle 3.

Im Dunkeln 15 Stunden aufbewahrt; $\alpha = 0,0005952$.

	Vol.	n	t	t_1	Chlor in 1000 Th.
Fläschchen ganz gefüllt	18,83	1	182,0	15,0	1,475
„ $\frac{1}{2}$ „	29,55	2	182,0	119,3	1,377
„ $\frac{1}{4}$ „	10,60	1	181,0	106,0	1,177
„ $\frac{1}{4}$ „	12,15	1	183,8	98,0	1,174

Die zur Hälfte gefüllten Fläschchen verloren daher 3,66 und 6,64, die zu $\frac{1}{4}$ gefüllten 9,98, 20,2 und 20,4 Procent ihres Chlorgehalts. Nimmt man hinzu, daß Hr. Wittwer bei dem Eintropfen seines Chlorwassers in die Titirflüssigkeit noch einen weiteren Verlust an Chlor erhalten mußte, so wird man schon von vorn herein über den Zuverlässigkeitsgrad seiner Versuche ein Urtheil fällen können.

Wir haben uns von diesen groben durch Gasaustausch herbeigeführten Fehlern dadurch unabhängig gemacht, daß wir die Insolation in hermetisch verschlossenen Glasröhren bewirkten und in den Röhren das Volumen der Luft gegen das des Chlorwassers verschwindend klein anwendeten. Von ein und derselben möglichst reinen und fehlerfreien 18 Millim. weiten Glasröhre wurden gleich lange Stücke auf beiden Seiten zu feinen Spitzen ausgezogen. Alle diese Röhrchen senkten wir darauf mit ihrer Spitze bis auf den Boden des die wohlgemischte im Dunkeln bereitete Chlorklösung enthaltenden Gefäßes langsam ein. Das vom Boden aus emporsteigende Chlorwasser kommt dabei kaum einige Sekunden und ohne alle Schwankungen mit dem Luftinhalt der Röhre in Berührung. Nachdem wir die obere aus der Flüssigkeit hervorragende ausgezogene Spitze mit einem Wachskügelchen verschlossen, wurde die ganze Röhre aus dem Wasser entfernt und mittelst des Löthrohrs auf beiden Seiten hermetisch verschlossen, wobei nur eine ganz kleine Luftblase über der Flüssigkeit blieb, um das Zerspringen der Röhre bei einem eintretenden Temperaturwechsel zu verhüten. Die vor dem Versuch gewogene Röhre wurde nach der Füllung sammt den abgeschmolzenen Röhrenden bei Kerzenlicht gewogen. Die Differenz beider Wägungen gab das Gewicht des in der Röhre enthaltenen Chlorwassers. Da das letztere bei dieser Art der Füllung kaum einige Sekunden lang mit einer nur 2,5 Quadratcentimeter großen nicht schwankenden Oberfläche die Luft berührt und dann sogleich durch einen hermetischen Verschluss vor jedem weiteren Zutritt derselben geschützt bleibt, so ist man vor den störenden Einflüssen der Diffusion vollkommen ge-

schützt. Um auch später bei der Titrirung diese Fehlerquelle zu vermeiden, wurde die untere Spitze des senkrecht gehaltenen Röhrchens unter Jodkaliumlösung abgebrochen und darauf die obere ebenfalls geöffnet, wodurch die Chlorklösung zu der Jodkaliumflüssigkeit floß, ohne mit der äußeren Luft in Berührung zu kommen. Das Chlorwasser, welches an den Röhrenwänden hängen bleibt, und die kleine Menge Chlor, welche davon im Innern der Röhre abdunsten kann, läßt sich leicht durch Ausschwenken des Röhrchens mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung noch gewinnen. Das Gewicht des Chlors c , welches dem ausgeschiedenen Jod äquivalent ist, ergibt sich dann nach dem von einem von uns in Liebig's Annalen Bd. 86 S. 272 beschriebenen Verfahren mit Hilfe der Formel $c = \frac{Cl}{J} a(nt - t_1)$.

Nach diesen Erörterungen wenden wir uns zu der kritischen Beleuchtung der Wittwer'schen Arbeit selbst. Den Ausgangspunkt und die Basis aller darin enthaltenen Schlüsse bildet der S. 598 aufgestellte Satz:

Bei gleicher Beleuchtung ist die gebildete Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional. — Schon vom theoretischen Standpunkte aus erscheint die Annahme einer solchen Proportionalität im höchsten Grade unwahrscheinlich. Sie würde die weitere Annahme voraussetzen, daß die chemische Anziehung, welche das Chlor auf den Wasserstoff des Wassers ausübt, unabhängig von den chemischen Anziehungen der übrigen bei der Zersetzung schon vorhandenen oder noch gebildeten Körper wirkt, während doch die alltägliche Erfahrung in der Chemie lehrt, daß die Verwandtschaft als die Resultante der Anziehungen betrachtet werden muß, welche nicht nur von den sich verbindenden, sondern zugleich von sämtlichen die chemische Action zunächst umgebenden Moleculen ausgeht, und daß mit der relativen Menge und substantziellen Verschiedenheit dieser Molecule die Größe der chemischen Anziehung nach uns noch völlig unbekannten Gesetzen veränderlich ist. Der

Stickstoff im isolirten Zustande ist gewiß einer der indifferentesten Körper, und doch reicht die bloße Gegenwart desselben hin, die Verwandtschaft des Sauerstoffs zum Wasserstoff so weit zu verändern, daß diese beiden Gase auf eine ganz veränderte Entzündungstemperatur erhitzt werden müssen, um sich zu Wasser zu vereinigen. Ganz ähnliche Erscheinungen bieten alle Gase bei ihrer Vermischung dar. Die zahllosen Vorgänge, die wir unter dem Namen der Katalyse zusammenzufassen pflegen, sind nur specielle, leichter für uns erkennbare Fälle dieser allgemeinen Wirkungsweise der Verwandtschaft. Solchen Erscheinungen gegenüber wird man daher schon von vorn herein nicht erwarten können, daß die wasserzersetzende Kraft des Chlors durch die relativ veränderliche Masse des vorhandenen Wassers und durch die chemische Wechselwirkung desselben mit dem Chlor und den bei der Zersetzung neu gebildeten Sauerstoff und Chlorwasserstoff keine Aenderung erleiden sollte. Hr. Wittwer hat diesen Einflüssen auf die chemische Verwandtschaft so wenig Rechnung getragen, *daß er sogar die Anwesenheit von Salzsäure für indifferent erklärt, indem er ausdrücklich angiebt, sich durch wiederholte Versuche von dieser Indifferenz überzeugt zu haben.* Folgende Thatsachen werden zur Genüge darthun, wie weit diese Behauptung von der Wahrheit abliegt. Das durch Elektrolyse aus concentrirter Salzsäure zwischen Platten von chemisch reiner Kohle erhaltene Knallgas besteht, wie einer von uns gezeigt hat, genau aus gleichen Volumen Chlor und Wasserstoff. Wird dasselbe unter den nöthigen Vorsichtsmaßregeln durch Waschen mit Wasser von jeder Spur Salzsäure und durch Chlorcalcium von Wasserdampf befreit, so ist die gegenseitige Verwandtschaft der Gase so groß, daß sie sich bisweilen noch in Mengen von 50 bis 60 Cub. C. selbst an trüben Tagen in diffusum Zimmerlicht mit Explosion entzünden. Dasselbe Gasgemenge über wässriger, mäßig concentrirter Salzsäure aufgefangen, verbindet sich nur schwierig und kann den directen Sonnenstrahlen ohne alle Gefahr einer Explosion ausgesetzt werden. Wir haben

hier also einen Fall, wo die Schwächung der Verbindungsfähigkeit des Chlors unter dem Einflusse der Salzsäure durch den einfachsten Versuch auf die augenfälligste Weise nachgewiesen werden kann. Dafs durch Chlor auch bei der Wasserzersetzung die Verwandtschaft durch die Rückwirkung der gebildeten Salzsäure verändert wird, ist nicht schwieriger zu erweisen. Wir haben vor beinahe zwei Jahren eine ungefähr ein Gramm Wasser enthaltende Glasröhre von 82,3 Cub. C. Inhalt mit chemisch reinem Chlorgas gefüllt und vor der Lampe hermetisch verschlossen. Nachdem diese Röhre länger als 20 Monate an einem den directen Sonnenstrahlen den ganzen Tag über zugänglichen Orte der Einwirkung des Lichtes ausgesetzt war, ohne dafs die Färbung des Gases eine bemerkbare Veränderung erlitt, wurde sie unter einer mäfsig concentrirten Kalilösung geöffnet. Der von der Lösung nicht absorbirbare Gasrückstand betrug nur 2,4 Procent von dem Volumen des angewandten Chlors. Man kann daraus schliessen, dafs die Verwandtschaft des letzteren zum Wasserstoff verschwindend klein wird, sobald eine gewisse Menge Salzsäure gebildet ist. Aus den nachfolgenden numerischen Daten läfst sich entnehmen, wie grofs dieser rückwirkende Einflufs der Salzsäure auf die wasserzersetzende Kraft des Chlors ist.

Tabelle 4.

1 Stunde im directen Sonnenlicht.

$\alpha = 0,0007075$	Reines Chlorwasser.		Chlorwasser mit 10 Proc. Salzsäure.	
	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
	gram	gram	gram	gram
Gew. des Wassers	27,057	29,373	27,463	28,601
t	150,5	135,7	133,2	135,7
t_1	11,4	95,4	24,6	22,6
n	1	1	1	1
Chlor in 1000 Wasser	1,017	0,271	0,782	0,782
Von 100 Chlor verschwinden	0	73,4	0	0

Tabelle 5.

6 Stunden 40 Minuten, bei abwechselnd diffusum und directem Sonnenlicht bestrahlt.

	Reines Chlorwasser.		Chlorwasser mit 10 Proc. Salzsäure.	
$\alpha = 0,0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gew. des VVassers	gram 29,001	gram 27,832	gram 27,463	gram 29,378
t	133,3	8,4	133,2	132,5
t_1	115,0	7,8	24,6	17,8
n	2	1	1	1
Chlor in 1000 VVasser	1,0338	0,00426	0,7820	0,7720
Von 100 Th. Chlor verschwinden	0	99,6	0	1,3

Tabelle 6.

1 Stunde im diffusen und dann 30 Minuten im directen Sonnenlicht.

	Reines Chlorwasser.		Chlorwasser mit 3 Proc. Salzsäure.	
$\alpha = 0,0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gew. des VVassers	gram 29,831	gram 29,484	gram 28,560	gram 29,804
t	108,8	107,1	108,7	107,1
t_1	62,0	102,0	92,0	77,2
n	3	3	3	3
Chlor in 1000 VVasser	1,753	1,471	1,621	1,620
Von 100 Th. Chlor verschwinden	0	16,1	0	0

Tabelle 7.

1 Stunde im diffusen und dann 30 Minuten im directen Sonnenlicht.

	Reines Chlorwasser.		Chlorwasser mit 3 Proc. Salzsäure.	
$\alpha = 0,0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gew. des VVassers	gram 29,781	gram 32,131	gram 27,185	gram 31,761
t	108,6	107,1	108,6	107,0
t_1	85,4	97,0	1,0	87,2
n	2	2	1	2
Chlor in 100 VVasser	0,875	0,721	0,783	0,789
Von 100 Th. Chlor verschwinden	0	17,6	0	- 0,9

Nach Tabelle No. 4 verlor daher eine Chlorlösung, die für sich eine Stunde lang dem directen Sonnenlicht ausgesetzt war, 73,4 Procent Chlor. Dieselbe Lösung mit 10 Procent Salzsäure erlitt unter denselben Umständen nicht die mindeste Veränderung. Nach Tabelle No. 5 verlor eine Chlorlösung für sich gegen $6\frac{1}{2}$ Stunden abwechselnd dem directen und diffusen Sonnenlicht ausgesetzt 99,6 Procent, also nahezu ihren ganzen Chlorgehalt. Bei einem Gehalt von 10 Proc. Salzsäure verschwanden bei derselben Bestrahlung nur 1,3 Procent. Nach Tabelle No. 6 und No. 7 verlor Chlorwasser für sich eine Stunde dem diffusen und 30 Minuten dem directen Sonnenlicht ausgesetzt 16,1 bis 17,6 Procent Chlor; mit drei Procent Salzsäure derselben Bestrahlung unterworfen, verminderte die Lösung ihren Chlorgehalt gar nicht. Wir führen zur weiteren Bestätigung der fraglichen Thatsache nur noch einen unserer älteren Versuche an, welcher beweist, dafs auch die zersetzende Kraft, welche Brom auf alkoholhaltiges Wasser ausübt, bei Gegenwart von Bromwasserstoffsäure verändert wird.

Tabelle 8.

Alkoholisches Bromwasser.			Dasselbe mit $\frac{1}{2}$ bis $\frac{3}{4}$ Proc. Bromwasserstoffsäure.			
$\alpha = 0,00225993$	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.
No. des Versuchs	1	2	3	4	5	6
Dauer der Insolation	0	30'	0	30'	45'	60'
Gew. des Wassers in Grm.	200	200	200	200	200	200
t	47,0	46,2	47,0	46,2	46,2	44,4
t_1	19,4	32,8	19,4	21,5	24,0	21,7
n	1	1	1	1	1	1
Brom in 100 Th. Wasser	1,965	0,954	1,966	1,759	1,581	1,617

Die unterste Horizontalspalte der Tabelle zeigt, dafs in der säurefreien Bromflüssigkeit nach 30 Minuten langer Insolation 51,5 Procent Brom verschwunden waren, während dieselbe nicht einmal 1 Procent Bromwasserstoff enthaltende Flüssigkeit durch gleichzeitige Insolation in der-

selben Zeit 10,5 Procent und in der doppelten Zeit nur 17,75 Procent Brom verlor.

Nach allen diesen Versuchen kann es nicht dem mindesten Zweifel unterliegen, *dafs die bei der Wasserzer-
setzung durch Chlor gebildete Salzsäure eine sehr bedeutende
Rückwirkung auf die Verwandtschaft des Chlors zum Was-
serstoff ausübt.*

Welche Umstände Hrn. Wittwer, der sogar mit Salzsäure versetzte Chlorkalklösungen zu absoluten Maafsbestimmungen der chemischen Strahlen anzuwenden empfiehlt, diese Thatsache haben übersehen lassen, vermögen wir nicht anzugeben, da kein einziger seiner »wiederholt angestellten« diesen Gegenstand betreffenden Versuche in der Abhandlung speciell mitgetheilt wird.

Aber räthselhafter und unerklärlicher noch müssen Hrn. Wittwer's Fundamental-Versuche selbst erscheinen. Denn man begreift nicht wohl, wie eine mit einem mittleren Fehler von mindestens 9 Procent behaftete Beobachtungsmethode Zahlenwerthe liefern konnte, deren Unsicherheit die Grenzen der Wägungsfehler kaum erreicht, und wie diese Zahlenwerthe im genauesten Einklange stehen mit einer Hypothese, welche auf die Zersetzung des Chlorwassers, wie unsere Versuche zeigen werden, gar keine Anwendung findet.

Die Theorie des Hrn. Wittwer geht nämlich von der Voraussetzung aus, dafs wässrige Chlorklösungen von beliebigem Chlorgehalt bei gleicher Bestrahlung einen gleichen Bruchtheil ihres ursprünglichen Chlorgehalts verlieren, mit der Beschränkung jedoch, dafs die durchstrahlte Chlorwasserschicht eine gewisse Dicke nicht überschreitet. Um dieser Beschränkung ebenfalls zu genügen, haben wir bei den nachstehenden tabellarisch zusammengestellten Versuchen zur Insolation des Chlorwassers hermetisch verschlossene Glasröhren von dünnem klarem Glase angewandt, deren Durchmesser nur 20,0 Millim. betrug, und daher geringer war als der Durchmesser der von Hrn. Wittwer bei seinen Versuchen benutzten Stöpselgläser. Trotz dem zeigt sich bei unseren Versuchen auch nicht einmal eine Annäherung

an das von Hrn. Wittwer angenommene Gesetz. Statt des von der Theorie geforderten *gleichen* procentischen Chlorverlusts finden wir folgenden:

Nach Tabelle No. 9	11,94	und	15,7	Procent
„ „ „ 10	43,0	„	37,5	„
„ „ „ 11	45,9	„	53,6	und 40,4 Procent
„ „ „ 12	68,6	„	75,3	„ 62,8 „
„ „ „ 13	81,8	„	88,2	„ 77,9 „
„ „ „ 14	73,3	„	58,7	Procent.

Tabelle 9.

Reines Chlorwasser 69 Stunden von hellem diffusum Sonnenlicht bestrahlt.

$\alpha = 0,0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gewicht des Chlorwassers	32,786	27,879	29,781	28,142
t	144,5	145,5	108,6	145,0
t_1	9,0	81,0	85,4	40,0
n	2	2	2	1
Chlor in 1000 Th.	1,688	1,496	0,875	0,738
Von 100 Chlor verschwinden	0	11,94	0	15,7

Tabelle 10.

Reines Chlorwasser 168 Stunden diffusum Licht ausgesetzt.

$\alpha = 0,0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gewicht des Chlorwassers	27,199	25,685	30,525	27,570
t	136,8	135,2	136,2	135,2
t_1	25,0	1,3	3,0	60,0
n	2	1	1	1
Chlor in 1000 Th.	1,807	1,031	0,863	0,539
Von 100 Chlor verschwinden	0	43,0	0	37,5

Tabelle 11.

Reines Chlorwasser 1 Stunde im directen Sonnenlicht.

$\alpha = 0,0007075$	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.
Gewicht des Wvassers	24,070	25,158	27,020	27,156	27,537	21,379
t	110,0	109,8	109,0	109,8	109,8	109,8
t_1	5,5	36,0	79,5	43,4	27,9	71,9
n	3	2	2	1	1	1
Chlor in 1000 Th.	2,669	1,443	1,043	0,483	0,588	0,351
Von 100 Chlor verschw.	0	45,9	0	53,6	0	40,4

Tabelle 12.

Reines Chlorwasser 1 Stunde 30 Minuten im directen Sonnenlicht.

$\alpha = 0,0007075$	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.
Gew. des Chlorwassers	24,070	27,204	27,020	27,889	27,537	28,433
t	110,0	122,7	109,9	13,4	109,8	13,2
t_1	5,5	7,5	79,5	4,4	27,9	8,2
n	3	1	2	3	1	3
Chlor in 1000 Th.	2,669	0,837	1,027	0,254	0,588	0,218
Von 100 Chlor verschw.	0	68,6	0	75,3	0	62,8

Tabelle 13.

Reines Chlorwasser 2 Stunden im directen Sonnenlicht insolirt.

$\alpha = 0,0007075$	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.	Vor d. Insolat.	Nach d. Insolat.
Gew. des Chlorwassers	24,070	25,716	27,020	25,381	27,537	23,110
t	110,0	109,5	109,9	13,2	109,8	13,2
t_1	5,5	50,9	79,5	10,9	27,9	11,1
n	3	1	2	2	1	2
Chlor in 1000 Th.	2,669	0,451	1,027	0,121	0,588	0,131
Von 100 Chlor verschw.	0	81,8	0	88,2	0	77,9

Tabelle 14.

Reines Chlorwasser 1 Stunde 30 Minuten in directem Sonnenlicht insolirt.

$\alpha = 0,0007075$	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.	Vor der Insolation.	Nach der Insolation.
Gewicht des Chlorwassers	27,075	29,373	29,300	25,755
t	150,5	135,7	133,1	135,6
t_1	11,4	95,4	57,0	108,0
n	1	1	1	1
Chlor in 1000 Th.	1,017	0,271	0,514	0,212
Von 100 Chlor verschwinden	0	73,3	0	58,7

Gehen wir bei der Betrachtung dieser Versuche von der einfachsten Hypothese aus, daß die zersetzende Kraft des Lichtes der Dauer und Intensität der Bestrahlung einerseits, und der in der Raumeinheit vorhandenen Masse andererseits proportional ist, so würde aus diesen Versuchen hervorgehen, daß die Verwandtschaft des Chlors zum Was-

serstoff des Wassers mit der Abnahme des Chlorgehaltes der Flüssigkeit zuerst zunimmt, dann ein Maximum erreicht, und zuletzt wieder abnimmt. Dafs es an zahlreichen Analogien für eine solche Wirkungsweise der Verwandtschaft nicht fehlt, ist jedem Anfänger in der Chemie bekannt.

Obgleich es nach allen diesen Erörterungen fast überflüssig erscheinen mufs, Hrn. Wittwer's Versuchen noch weiter zu folgen, so haben wir doch die hoffnungslose Arbeit nicht gescheut, auch noch die in der Abhandlung Seite 600 und 601 mitgetheilten Versuche zu wiederholen.

Es leitete uns dabei nur die Absicht, kein Mittel unversucht zu lassen, das vielleicht auf eine Erklärung der hervorgehobenen Widersprüche führen könnte. Allein auch hier sind, wie vorauszusehen war, unsere Bemühungen fruchtlos geblieben. Zur weiteren Begründung seiner Behauptung, dafs bei gleicher Beleuchtung die gebildete Salzsäure der Stärke des Chlorwassers proportional sey, beweist nämlich Hr. Wittwer durch Versuche, die trotz der oben nachgewiesenen Fehlerquellen wiederum mit dem zu beweisenden Satze auf das Schärfste übereinstimmen, dafs die Aenderung des Chlorwassers dem Producte aus der Lichtquantität, der Chlorwasserstärke und der Zeit proportional sey. Zu diesem Zweck bestimmt er die Abnahme an Chlor, welche eine Chlorklösung erleidet, wenn sie 10, 20, 30, 40 etc. Minuten einer Bestrahlung von gleicher Intensität ausgesetzt bleibt, und findet aus S , der anfänglichen Stärke des Chlorwassers, und aus s , der späteren für die Zeit t bestimmten, mit Hülfe der Gleichung $J = \frac{2,3026}{t} (\log S - \log s)$ die Lichtstärke J wirklich für die stundenlange Dauer seiner Versuche bis auf Differenzen in der dritten Ziffer übereinstimmend; so wird z. B. S. 601 folgende Versuchsreihe mitgetheilt:

t .	s .	J .
10'	2,1659	0,11607
20'	1,9164	0,11923
30'	1,7279	0,11398
40'	1,5239	0,11690
50'	1,3660	0,11541.

Die erste Columnne giebt die Zeit der Insolation t , die zweite s den Chlorgehalt in 1000 Theilen Chlorwasser, welches vor der Insolation $2,4324 = S$ Chlor in 1000 Theilen Wasser enthielt. Wir haben oben gezeigt, daß der mittlere Fehler, dem man bei dem Austropfen einer Chlorflüssigkeit durch Diffusion ausgesetzt ist, gegen 9 Proc. beträgt. Nehmen wir an, daß dieser Fehler um das Doppelte zu groß angenommen sey, daß er also statt 9 Proc. nur $4\frac{1}{2}$ Proc. betrage, so ist der Irrthum, welchen Hr. Wittwer bei einer seiner Beobachtungen z. B. bei der ersten ausgesetzt war, so groß, daß er statt der Zahl 0,11607 mit derselben Wahrscheinlichkeit die Zahl 0,16206 hätte erhalten können. Es läßt sich wohl denken, daß grobe Beobachtungsfehler, die stets in demselben Sinne wirken, eine gewisse Uebereinstimmung in gefundenen Zahlenwerthen herbeiführen können. Wie es aber möglich ist bei Größen, deren Unsicherheit in Folge einer fehlerhaften Versuchsmethode bis 40 Proc. steigen kann, in 15 Versuchen kein einziges Mal von den gefundenen Mittelzahlen eine Abweichung zu erhalten, die bis auf 5 Proc. steigt, das ist ein experimentelles Ergebniss, vor dem selbst die scharfsichtigste Conjecturalkritik verstummen muß. Um jedem Einflusse störender Nebenumstände zu begegnen, haben wir unsere Versuche ganz unter denselben äußeren Bedingungen ausgeführt, wie sie Hr. Wittwer bei den seinigen angiebt. Auch wir wählten zur Insolation die Mittagsstunden eines wolkenlosen Tages. Die Wahrscheinlichkeit, daß J bei unseren Beobachtungen constant blieb, ist viermal größer als bei Hrn. Wittwer's Versuchen, da wir die Insolation nach einem Systeme vorgenommen haben, welches für die Gleichheit der Bestrahlung J eine viermal kürzere Dauer fordert. Diefes Verfahren ist folgendes:

Nehmen wir an, es seyen fünf Chlorwasserproben derselben Lichtmenge während verschieden langer Dauer auszusetzen, z. B. die erste 18', die zweite zweimal 18', die dritte dreimal 18' u. s. f., so kann man sämtliche Proben

von ein und demselben Zeitpunkte an der Bestrahlung aussetzen und immer nach je 18' eine nach der anderen bedecken. Da die erste Probe nur bis zur 18ten Minute, die letzte dagegen bis zur 90sten bestrahlt wird, so bedarf man einer Lichtquelle, die 90' lang constant bleibt. Insolirt man dagegen, von einem gleichen Zeitpunkte anfangend, die erste Probe 3, die zweite 6, die dritte 9, die vierte 12, die fünfte 15 Minuten, und verfährt man nach je 18' wieder genau auf dieselbe Weise, so werden alle Proben nur einmal innerhalb je 18 Minuten gleichzeitig der Bestrahlung ausgesetzt. Man bewirkt daher auf diese Weise mit einer Lichtquelle, welche nur 18' constant zu seyn braucht, ganz dasselbe, was man mit einer 90' constant bleibenden erreicht haben würde.

Bei den nachstehenden Versuchen wurden fünf zugeschmolzene Glasröhren mit Chlorwasser, welches $0,2641 = S$ Proc. Chlor enthielt, nach dem oben angegebenen Systeme insolirt, so dafs die Bestrahlung von 18' aufwärts bis 90' dauerte. Der geforderten Bedingung eines constanten Werthes von J war daher genügt, wenn man die Veränderlichkeit der Bestrahlung in je 18 Minuten als unmerklich annimmt, während die beiden ersten Versuchsreihen des Hrn. Wittwer eine solche Unveränderlichkeit für die Dauer von 70' fordern.

Tabelle 15.

Dauer des Versuchs 1^h 30'. Reines Chlorwasser

$$\alpha = 0.0059018$$

Dauer der Insolation.	Nicht insolirt.	18' in Sonnenlicht.	36' in Sonnenlicht.	54' in Sonnenlicht.	72' in Sonnenlicht.	90' in Sonnenlicht.
Gewicht des Wassers	24,248	25,205	24,566	23,538	23,448	23,311
t	125,5	25,5	26,0	126,0	26,0	126,0
t_1	113,8	57,1	1,0	77,3	27,5	61,4
n	4	3	2	2	1	1
Chlor in 1000 Theile	2,641	2,090	1,685	1,224	0,693	0,457
Werth von J	0	0,0130	0,0125	0,0142	0,0186	0,0195

Aus der untersten Horizontalspalte der Tabelle, welche die aus den Versuchen berechneten Werthe von J enthält, ist ersichtlich, dafs die Formel auf Werthe für die Lichtintensität führt, die nichts weniger als gleich sind, sondern von 0,013 bis 0,019 variiren.

Fassen wir die Ergebnisse unserer Versuche zusammen, so glauben wir folgende Schlüsse daraus ziehen zu können:

1) Die bei der photochemischen Zersetzung des Chlorwassers gebildeten Producte üben eine Rückwirkung auf die Gröfse der ursprünglichen Verwandtschaft des Chlors aus.

2) Die wasserzersetzende Wirkung des Chlors ist aus diesem Grunde weder der Dauer, noch der Intensität der Bestrahlung, noch der Stärke des Chlorwassers proportional.

Da hier also die photochemische Wirkung des Lichtes von einer gleichzeitigen Veränderung der Verwandtschaft begleitet ist, die einem unbekannten Gesetze folgt, so würde es ein vollkommen fruchtloses Unternehmen seyn, das Gesetz der chemischen Wirkung des Lichtes aus der Insolation des Chlorwassers ableiten zu wollen. Wir haben daher auch schon seit länger als einem Jahre jeden Versuch dieser Art aufgegeben und zu einer anderen Methode unsere Zuflucht genommen, durch die es uns gelungen ist, eine Reihe sehr einfacher Beziehungen festzustellen, welche das Licht in seiner chemischen Wirkung darbietet. Auf das einfache Gesetz, welches diese merkwürdigen Beziehungen beherrscht, werden wir in unserer nächsten, diesen Gegenstand betreffenden, Abhandlung näher eingehen.

Heidelberg, den 16ten August 1855.