II. Ueber die chemische Wirkung des Lichts auf Chlorknallgas; von E. Pringsheim.

(Hierzu Taf. III Fig. 4—9.)

Die photochemischen Eigenschaften des Chlorknallgases erregen das Interesse des Physikers aus mannichfachen Gründen. Einmal ist es die Frage, in welchem Maasse bei der Salzsäurebildung die der Lichtbewegung entnommene Kraft zu chemischer Arbeit Verwendung findet, sodann darf man hoffen, durch das Studium dieser Erscheinungen eine Anschauung über den Mechanismus der Lichtabsorption und der chemischen Umsetzung in Gasen zu gewinnen, und endlich haben sich bei der bisherigen Untersuchung dieses Gegenstandes Thatfachen gefunden, welche sehr eigenthümlicher fast räthselhafter Natur sind.

I. Optische und chemische Extinction der Strahlen.

§ 1. Ueber den Antheil des Lichts an der zur chemischen Umsetzung nöthigen Arbeit stellen Bunsen und Roscoe in ihren classischen „Photochemischen Untersuchungen“¹⁾ die Frage auf, „ob bei dem Acte der photochemischen Verbindung eine Arbeit geleistet werde, für welche eine äquivalente Menge Licht verschwindet, oder ob es sich dabei gleichsam nur um eine Auslösung handle, welche durch die chemischen Strahlen ohne merklichen Lichtverbrauch vermittelt wird.“²⁾

Diese Frage bedarf einer näheren Erläuterung. Denn die im Chlorknallgas gemischten Chlor- und Wasserstoffmoleculé besitzen eine grosse chemische Verwandtschaft zu einander und werden nur durch irgend eine unbekannte Ursache verhindert, derselben zu folgen. Wird dieses Hinderniss durch das Licht beseitigt, so bewirkt die Verwandtschaftskraft die chemische Verbindung der vorher getrennten Theilchen, und zu dieser Verbindung ist gar keine äussere Arbeit nöthig, im Gegentheil, es wird dabei eine

1) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **96**. p. 373. 1855; **100**. p. 43 u. p. 481. 1857; **101**. p. 235. 1857; **108**. p. 193. 1859; **117**. p. 529. 1862.

2) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. **101**. p. 235. 1857.

grosse Wärmemenge frei, also Arbeit gewonnen. In diesem Sinne ist es ganz unzweifelhaft, dass die Lichtwirkung in einer Auslösung der zwischen dem Chlor und dem Wasserstoff wirkenden Verwandtschaftskräfte besteht, und es fragt sich nur, in welcher Weise diese Auslösung vor sich geht; ob wir den Zustand des Gasgemisches als einen labilen zu betrachten haben, wobei eine verschwindend kleine Kraft genügt, das bestehende Gleichgewicht zu stören und ein anderes, stabileres herzustellen; oder ob zur Auslösung der Affinität zwischen je einem Chlor- und einem Wasserstoffmolecul eine bestimmte Arbeit erforderlich ist, für welche eine äquivalente Lichtmenge verschwindet.

Dies ist der Sinn der von Bunsen und Roscoe gestellten Frage.

§ 2. Zur Entscheidung dieser Frage haben Bunsen und Roscoe die Lichtmenge, welche von einer Schicht trocknen Chlors absorbirt wird, verglichen mit derjenigen Lichtmenge, welche dieselbe Chlorschicht absorbirt, wenn das Chlor mit einem gleichen Volumen Wasserstoff gemischt ist, und die photochemische Wirkung eintritt.

Ihr Gedankengang dabei war folgender: Das Chlor absorbirt, wenn es nicht mit Wasserstoff gemischt ist, gemäss seinen optischen Eigenschaften einen quantitativ und qualitativ bestimmten Theil des auffallenden Lichtes, und dieses absorbirte Licht verwandelt sich in eine äquivalente Wärmemenge¹⁾; dieser Vorgang heisst die optische Extinction des Lichtes im Chlor. Wenn nun das Chlor mit Wasserstoff gemischt ist, und bei der Bestrahlung die photochemische Action eintritt, so wird das im Chlorknallgas enthaltene Chlor gemäss seinen optischen Eigenschaften dieselbe Lichtmenge absorbiren, als wenn es für sich allein bestände, und diese Lichtmenge wird sich auch in diesem Falle in die äquivalente Wärmemenge umsetzen; d. h. die optische Extinction des Chlorknallgases wird gleich derjenigen des in ihm enthaltenen Chlors sein. Wenn nun zur Bildung der Salzsäure eine chemische Arbeit durch das Licht geleistet

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 235.

Ann. d. Phys. u. Chem. N. F. XXXII.

werden muss, so muss ausser dem durch optische Extinction im Chlorknallgas ausgelöschten Licht noch eine zweite Lichtmenge verschwinden, welche diese chemische Arbeit hervorbringt und ihr daher äquivalent ist¹⁾; die Absorption dieser zweiten, zur chemischen Arbeit verwendeten Lichtmenge heisst chemische Extinction des Lichtes. Wenn daher die chemische Action mit einer wirklichen Arbeit verbunden ist, so muss die chemische Extinction einen messbaren Werth erreichen, und es muss die gesammte Extinction im Chlorknallgas, welche gleich der optischen plus der chemischen ist, grösser sein als die Extinction im Chlor, welche allein in der optischen besteht. Umgekehrt: wenn sich die gesammte Extinction im Chlorknallgas grösser zeigt als im Chlor, so ist dadurch bewiesen, dass bei der photochemischen Action eine Arbeit geleistet wird, für welche eine äquivalente Menge Licht verschwindet; und wenn die Extinction im Chlorknallgas gleich der im Chlor ist, so ist der Beweis geführt, dass die Lichtwirkung nur in einer Auslösung ohne merklichen Lichtverbrauch besteht.²⁾ Nun haben Bunsen und Roscoe thatsächlich gefunden, dass die Extinction im Chlorknallgas bedeutend grösser ist als im Chlor, und haben daraus den Schluss gezogen, dass das Licht bei der Salzsäurebildung eine messbare chemische Arbeit zu leisten hat.

§ 3. Gegen diese Schlussfolgerung lässt sich Folgendes einwenden: Das im reinen Chlor (durch optische Extinction) absorbirte Licht verwandelt sich allerdings in Wärme, d. h. die durch die Lichtabsorption vermehrte Molecularbewegung macht sich als Temperaturerhöhung geltend; aber wenn das Chlor mit Wasserstoff gemischt ist, so ist der Fall ein ganz anderer; dann ist es durchaus nicht nöthig, dass die von den Chlormoleculen (optisch) absorbirte Lichtmenge lediglich als Wärme zur Geltung kommt, sondern es ist sehr wohl denkbar, ja sogar sehr wahrscheinlich, dass sie ganz oder theilweise zu chemischer Arbeit verwendet wird. Allerdings ist eine blosse Temperatursteigerung von der Grösse der durch

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 259.

2) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 234.

das absorbirte Licht hervorgebrachten nicht im Stande, ohne Hülfe des Lichtes eine chemische Veränderung des Gasgemisches hervorzurufen, und Bunsen und Roscoe haben sogar gezeigt, dass die Lichtwirkung innerhalb des Temperaturintervalls von 18 bis 26° C. qualitativ und quantitativ nicht merklich verschieden ist.¹⁾ Aber die Wirkung der Lichtabsorption besteht nicht in einer blossen Temperatursteigerung, sondern dieselbe ist eine Form der Energiezuführung, und bei einer solchen kommt es sehr wesentlich auf die Art und Weise an, wie die Energie dem Gase zugeführt wird.

Entweder kann die von aussen mitgetheilte Energie die Molecularbewegung des Gases ändern, woraus dann indirect auch eine Steigerung der Atombewegung entsteht, oder sie kann direct auf die Atombewegung wirken und dadurch indirect eine Steigerung der Molecularbewegung hervorbringen, oder sie kann gleichzeitig die Molecular- und die Atombewegung direct beschleunigen. Im allgemeinen wird wohl in Wirklichkeit der dritte Fall eintreten, und nur selten wird sich der Vorgang den im ersten und zweiten Fall beschriebenen Grenzen nähern.

Bei der Energiezuführung durch Wärmeleitung scheint im wesentlichen die Moleculargeschwindigkeit geändert zu werden; dann da die Wärmeleitung nur von der Temperaturdifferenz abhängt, und die Temperatur — wenigstens bei Gasen — nur von der molecularen Energie bestimmt wird, so ist anzunehmen, dass sich dabei hauptsächlich die molecularen Energien auszugleichen suchen.²⁾

Anders scheint es sich in unserem Falle, bei der Energieübertragung durch Lichtabsorption, zu verhalten. Hier kommt es für die chemische Wirkung sehr wesentlich auf die Wellenlänge des activen Lichtes an, nur Wellen von bestimmter Schwingungszahl werden absorbirt, und nur das absorbirte Licht bringt chemische Wirkungen hervor. Da sich nun die Molecüle in einer ganz wirren und unregelmässigen Weise zu bewegen scheinen, während die Atome vermuthlich

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 88.

2) Vgl. Stephan, Wien. Ber. 2. Abthl. p. 74. 1875; Boltzmann, Pogg. Ann. 157. p. 457 ff. 1876.

Schwingungsbewegungen ausführen¹⁾, so ist es sehr wahrscheinlich, dass die von der Schwingungsdauer abhängige chemische Wirkung des Lichtes durch directe Uebertragung der Energie an die Atome hervorgerufen wird. Daraus ergibt sich von selbst, dass diese Energie zunächst zur Vergrößerung der Disgregation benutzt wird, und entweder direct eine Dissociation hervorbringen oder bei den nächsten Zusammenstößen der Molecüle einen Austausch von Atomen verursachen kann.

Nun besteht allerdings für jedes Gas ein bestimmtes, constantes Verhältniss zwischen Atom- und Molecularenergie, bei einer plötzlichen einseitigen Störung dieses Verhältnisses durch Lichtabsorption stellt sich der Gleichgewichtszustand aber nicht plötzlich von selbst wieder her, sondern erst durch Vermittelung der Zusammenstöße. Vor (oder auch bei) diesen Zusammenstößen kann jedoch die den Atomen direct zugeführte Energie vor dem Ausgleich sehr wohl zu anderen Zwecken verbraucht werden, so in unserem Falle zu chemischer Veränderung, in anderen Fällen vielleicht auch zur Hervorbringung der Fluorescenz, Phosphorescenz oder electrischer Erscheinungen.

Demnach scheint mir die einfachste Ansicht über die Wirkungsweise des Lichtes auf Chlorknallgas die zu sein, dass dasjenige Licht, welches in den Chlormolecülen (optisch) absorbiert wird, und welches, wenn kein Wasserstoff vorhanden wäre, lediglich als Wärme zum Vorschein käme, bei Anwesenheit des Wasserstoffes die chemische Veränderung hervorbringt und die dazu nöthige Kraft, wenn es überhaupt dazu einer Kraft bedarf, hergibt. Jedenfalls ist es nicht erlaubt, von vorn herein die Annahme zu machen, dass diese (optisch) absorbirte Lichtmenge auch im Chlorknallgas lediglich eine Temperaturerhöhung hervorbringen könne und deshalb ausser dieser optischen Lichtextinction noch eine andere, chemische, zu postuliren.

Ueberhaupt ist diese Unterscheidung schon von vorn-

1) Vgl. Maxwell, *Theory of Heat*, London 1877. p. 326. Stokes, *Pogg. Ann. Ergbd.* 4. p. 325. 1854.

herein keine glückliche und kann leicht zu unklaren Vorstellungen Anlass geben. Denn die Fähigkeit eines Körpers, bestimmte Strahlen in bestimmter Menge zu absorbiren, ist eine seiner optischen Eigenschaften und als solche eine Function seines physikalischen und chemischen Zustandes. Insofern ist jede Extinction, da sie eine Beziehung zum Lichte enthält, eine optische, und ebenso kann man eine jede Extinction, da sie von dem chemischen Zustande des Körpers abhängt, eine chemische nennen. Wenn nun Bunsen und Roscoe den Namen chemische Extinction deshalb gewählt haben, weil das durch diese Extinction absorbirte Licht sich in chemische Energie verwandelt, so müsste man die andere Extinction nicht als optische bezeichnen, sondern als thermische, weil sich das auf diese Weise ausgelöschte Licht angenommenermassen in Wärme verwandeln soll. Eine solche Unterscheidung in thermische und chemische Extinction wäre zwar an sich nicht unerlaubt, würde aber gar keinen Nutzen gewähren, so lange uns jede Möglichkeit fehlt, experimentell festzustellen, welcher Theil des absorbirten Lichtes die chemische Arbeit leistet und welcher als Wärme Verwendung findet.

§ 4. Wenn nun durch das in den Chlormoleculen absorbirte Licht die chemische Wirkung eingeleitet ist, so gehen jetzt im Chlorknallgas verwickelte chemische Umsetzungen vor sich, deren Gang noch keineswegs aufgeklärt ist, und bei denen sich, wie weiter unten nachgewiesen wird, höchstwahrscheinlich Zwischenproducte bilden, deren Absorptionscoëfficient für Licht ein anderer ist, als der des reinen Chlorknallgases, und die also die von Bunsen und Roscoe gefundene „chemische Extinction“ hervorrufen können. Demnach müssen wir diese „chemische Extinction“ nicht als Ursache, sondern als eine Folge der chemischen Veränderung auffassen.

Aus dieser Betrachtung geht hervor, dass das Vorhandensein der „chemischen Extinction“ kein Kriterium dafür sein kann, ob bei der chemischen Action eine Arbeit durch das Licht geleistet wird oder nicht; denn diese Extinction würde in gleicher Weise eintreten können, wenn die chemi-

sche Wirkung ohne merklichen Lichtverbrauch vor sich ginge. Im ersten Falle würde nur ein Theil des durch „optische Extinction“ absorbirten Lichtes direct in Wärme übergehen, während ein anderer, messbarer Theil zunächst in chemische Arbeit verwandelt werden würde, um erst nach der dadurch ermöglichten Vereinigung von Wasserstoff und Chlor zu Salzsäure wieder in Form von Wärme zu erscheinen, und ebenso würde sich von dem infolge der chemischen Veränderung absorbirten Lichte ein Theil in Wärme, ein Theil in chemische Arbeit umsetzen; im zweiten Falle, wo zur chemischen Umsetzung nur eine verschwindend kleine Kraft nöthig wäre, würde sich das gesammte durch „optische Extinction“ absorbirte Licht direct in Wärme verwandeln, und ebenso würde auch das infolge der chemischen Action absorbirte Licht vollständig in Wärme übergehen. In beiden Fällen aber würde die „chemische Extinction“ als Folge der durch die „optische“ hervorgebrachten chemischen Veränderung eintreten. Daher ist auf dem von Bunsen und Roscoe eingeschlagenen Wege keine Antwort auf die Frage zu finden, „ob bei dem Acte der photochemischen Verbindung eine Arbeit geleistet werde, für welche eine äquivalente Menge Licht verschwindet, oder ob es sich dabei gleichsam nur um eine Auslösung handle, welche durch die chemischen Strahlen ohne merklichen Lichtverbrauch vermittelt wird.“

§ 5. Dagegen scheint mir diese Frage auf einem anderen Wege schon beantwortet zu sein, ehe sie noch ausdrücklich aufgestellt ist, nämlich durch den von Bunsen und Roscoe zu einem ganz anderen Zwecke gelieferten Nachweis, dass die chemische Wirkung proportional der Lichtintensität ist.¹⁾ Denn wenn es sich um die Auslösung eines labilen Gleichgewichtszustandes handelte, müsste die Grösse der Wirkung unabhängig sein von dem sie einleitenden Anstosse. In unserem Falle der langsamen Salzsäurebildung durch Bestrahlung ist aber die gebildete Salzsäuremenge proportional der Lichtintensität, mithin ist die Zahl der sich chemisch verbinden-

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 81.

den Theilchen proportional der Menge des absorbirten Lichts. Wir müssen uns aus diesem Grunde den Vorgang so vorstellen, dass zur Vereinigung eines jeden Theilchens Chlor mit einem Theilchen Wasserstoff zunächst eine ganz bestimmte chemische Arbeit durch das Licht geleistet werden muss, ehe diese Vereinigung unter Wirkung der zwischen den beiden Elementen bestehenden Affinitätskräfte vor sich gehen kann. Das Licht, welches diese Arbeit leistet, muss natürlich als Licht verschwinden, d. h. absorbirt werden, aber es ist durchaus nicht nöthig, dass zum Zwecke der chemischen Action Licht absorbirt wird, welches in den im Chlorknallgas enthaltenen Chlormoleculen nicht absorbirt werden würde, wenn kein Wasserstoff vorhanden wäre.

Demnach bleibt in Bezug auf die Lichtabsorption im Chlorknallgas hauptsächlich die Frage näher zu untersuchen, welchen Ursachen die Steigerung des Extinctionscoëfficienten während der chemischen Action zuzuschreiben ist. Da diese Steigerung nur in einer Zustandsänderung des Gasgemisches ihren Grund haben kann, so müssen wir die Veränderungen, welche das Gas infolge der Lichtwirkung erleidet, d. h. die bei der Salzsäurebildung im Chlorknallgas auftretenden physikalischen und chemischen Vorgänge einer genaueren Beobachtung unterziehen. Dabei zeigt sich eine sehr auffällige Erscheinung, welche Bunsen und Roscoe mit dem Namen „photochemische Induction“ belegt haben.

II. Die photochemische Induction.

§ 6. „Lässt man die von einer constanten Lichtquelle ausgehenden chemischen Strahlen durch ein Wasserstoffchlorgemisch fallen, das frisch bereitet ist oder nach schon stattgehabter Bestrahlung längere Zeit im Dunklen sich selbst überlassen blieb, so findet in dem ersten Augenblicke der Insolation keine bemerkbare Salzsäurebildung statt. Erst nach Verlauf einiger Zeit tritt eine schwache Wirkung ein, die sich während einer ziemlich langen Dauer stetig bis zu einem constant bleibenden Maximum steigert.“¹⁾

1) Bunsen u. Roscoe, Pogg. Ann. 100. p. 483. 1857.

Diese merkwürdige Erscheinung schreiben Bunsen und Roscoe einem unbekannten Verbindungswiderstande zu, der erst überwunden werden muss, ehe der chemische Vorgang eintreten kann. Den „Act, durch welchen dieser Verbindungswiderstand verringert, mithin der Zustand einer grösseren Verbindungsfähigkeit herbeigeführt wird,“ nennen sie chemische Induction, und zwar in unserem Falle, wo dieser Widerstand durch Lichtwirkung zerstört wird, photochemische Induction.

Als erstes für die photochemische Induction geltendes Gesetz fanden Bunsen und Roscoe, dass dieselbe um so mehr verzögert wird, je länger unter sonst gleichen Umständen die durchstrahlte Gassäule ist.¹⁾ In Uebereinstimmung hiermit konnte ich in einem Falle bei einer durchstrahlten Schicht von 128 mm beobachten, dass die erste messbare Wirkung der Bestrahlung erst nach 20 Minuten eintrat.

§ 7. Mein Apparat war ganz analog dem von Bunsen und Roscoe benutzten²⁾; der bequemerem Orientiren wegen will ich mich jedoch nicht damit begnügen, die Abweichungen von dem älteren Apparate anzugeben, sondern will eine kurze Beschreibung der von mir benutzten Einrichtung liefern. In ein zur electrolytischen Bereitung des Chlorknallgases dienendes Glasgefäss *a* (Fig. 4) war mit Hülfe eines Schliffes *s* oben ein Glasrohr r_1 vertical eingesetzt, welches dann in ein horizontales Rohr r_2 überging. Dieses lief in ein U-förmig gebogenes verticales Rohr r_3 aus, welches zu vier kleinen Kugeln *bb'* ausgeblasen war. Daran schloss sich wieder ein horizontales Rohr r_4 mit einem Glashahn *h*, und dann ein verticales Rohr r_5 , das U-förmig umgebogen war und das Insulationsgefäss *J* trug, welchem bei den verschiedenen Versuchen eine verschiedene Gestalt gegeben wurde. An *J* war oben eine horizontale, etwa 0,5 m lange Capillarröhre *c* angeschmolzen, die in ein cylindrisches Glasgefäss *d* mündete, dessen oberer Theil in eine Glasröhre r_6 überging.

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 488.

2) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 51.

Diese war durch den geschlossenen Fensterladen und das Fenster des Zimmers hindurchgeführt und stand durch einen Kautschukschlauch mit einem, im Freien aufgestellten, mit Holzkohle und ungelöschtem Kalk gefüllten Condensationsgefäß in Verbindung. An das Rohr r_2 war ein verticales, U-förmig gebogenes Glasrohr r_7 T-förmig angesetzt, ging dann in ein horizontales gegen r_2 senkrechtes Rohr r_8 über, das einen Glashahn h_2 trug, und mündete ausserhalb des Fensters mittelst eines Kautschukschlauchs in ein zweites Condensationsgefäß.

Der Schliff s und die Schliffstücke der Hähne h_1 und h_2 trugen kleine trichterförmige Ansätze, die mit Wasser gefüllt wurden, um einen vollkommeneren Abschluss des eingeschlossenen Gases von der äusseren Luft zu erzielen. Kautschukverbindungen befanden sich an dem Apparate nur zwei, eine unmittelbar hinter dem Hahne h_2 , die andere hinter dem Gefässe d , sonst war der ganze Apparat vom Schliffe s bis hinter d fest zusammengeschmolzen. Daher stand das Gas in keinem wesentlichen Theile des Apparates mit Kautschuk in Verbindung und war mithin vor jeder Verunreinigung geschützt. Die im Anfang geübte Vorsicht, nicht vulkanisirten Kautschuk zu benutzen, erwies sich als überflüssig, da der vulkanisirte Kautschuk sich viel besser hält und vom Chlor nur langsam angegriffen wird, sobald man dafür sorgt, dass die durch ihn zu verbindenden Glasröhren gerade abgeschnitten sind und sich im Kautschuk berühren.

Das Gefäß a bestand aus einer Kugel von etwa 6 cm Durchmesser, woran sich unten ein cylindrischer Ansatz von 4 cm Höhe und 4 cm Durchmesser befand, in den die beiden Electroden von unten eingeführt waren. Diese bestanden aus annähernd cylindrischen Stückchen von reinem Iridium im Gewichte von zusammen 6,2 g. Die Verbindung mit der äusseren Leitung war durch Platindrähte hergestellt, welche unten mit Klemmschrauben versehen waren, während ihr oberes Ende um das Iridium herumgewunden und ausserdem durch eine Anzahl feiner möglichst fest angezogener und im Feuer stark angepresster Platindrähte umwickelt war. Zum Schutze gegen das nascirende Chlor wurde der ganze im Inneren des Ge-

fässes *a* liegende Theil der Electroden mit einem Ueberzug von schwer schmelzbarem Glase so versehen, dass nur das obere Ende des Iridiums aus der Glashülle hervorsah.

Die Kugeln *bb'*, welche zum Waschen des Chlors dienten, waren zur Hälfte mit Wasser gefüllt, ebenso das Gefäss *J*. Auch in *d* befand sich eine Wasserschicht, deren Niveau etwa 1 cm über der Capillarröhre *c* stand, sodass diese stets durch einen Wasserfaden gegen *d* hin abgeschlossen war.

Die Füllung des Apparates geschah ganz in der von Bunsen und Roscoe angegebenen Weise¹⁾ und dauerte je nach den Dimensionen des angewandten Insolationsgefässes und der Menge des darin enthaltenen Wassers 4 bis 8 Tage.

Zur Beobachtung wird der Hahn *h*₁ geschlossen, sodass das Gasvolumen in *J* vollständig abgeschlossen ist. Wird dann in *J* durch Bestrahlung Salzsäure gebildet, so wird dieselbe sofort von dem im Insolationsgefäss befindlichen Wasser absorbiert, dadurch entsteht eine Volumenverminderung des Gases, es dringt Wasser von dem Gefäss *d* in das Capillarrohr *c* ein, der Wasserindex in *c* rückt gegen *J* hin vor. Das Volumen des in das Rohr *c* eingedrungenen Wassers gibt also direct die gebildete Salzsäuremenge an. Da die Capillarröhre auf einer in Millimeter getheilten Papierscala lag, die durch eine entfernt stehende, abgeblendete kleine Petroleumlampe beleuchtet wurde, so konnte man die in das Capillarrohr eingedrungene Wassermenge, mithin auch das Volumen der gebildeten Salzsäure in Theilen dieser allerdings willkürlichen Scala messen. Der Nullpunkt der Papierscala lag bei *d*, sodass die Zahlen gegen *J* hin wuchsen. Die unten angegebenen Zahlen sind in Einheiten dieser Scala ausgedrückt.

Als Lichtquelle diente bei allen mit Lampenlicht ausgeführten Versuchen eine Petroleumlampe mit Flachbrenner, deren Wärmewirkung durch eine 4 cm dicke Wasserschicht, die das Licht durchstrahlen musste, vollständig aufgehoben

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 45.

wurde. Durch eine Linse wurde auf einem unmittelbar vor dem Insulationsgefäss befindlichen doppelten Metallschirm ein Bild der Flamme so entworfen, dass nur die von dem mittleren, am ruhigsten brennenden Theile derselben ausgehenden Strahlen durch eine Oeffnung des Schirms auf das Insulationsgefäss fielen. Das gesammte Glas des Apparates war von aussen durch Lack geschwärzt und mit schwarzer Watte umhüllt, nur derjenige Theil des Insulationsgefässes, welcher das zu bestrahlende Gas enthielt, blieb durchsichtig, war aber durch geeignete Schutzvorrichtungen gegen Luftströmungen und fremde Strahlung geschützt; die Petroleumlampe befand sich in einem nur mit Luftlöchern und einer Oeffnung für das austretende Licht versehenen schwarzen Pappschornstein.

§ 8. Bei dem oben erwähnten Versuche bestand das Gefäss *J* aus einer 128 mm langen Glasröhre von 20 mm Durchmesser, die durch zwei aufgeschliffene, mit Hülfe eines Messinggestänges fest angedrückte Glasplatten geschlossen war. Das Licht der Petroleumlampe ging durch eine grüne Glasplatte hindurch, die von den sichtbaren Strahlen das äusserste Violett und das äusserste Roth vollständig absorbirte, alle übrigen Farben des Spectrums sehr geschwächt hindurchliess.

Der Verlauf des Versuches ergibt sich aus der folgenden Tabelle:

Versuch A.

Zeit in Minuten	Gebildete Salzsäure	Zeit	Salzsäure	Zeit	Salzsäure
1	0	12	0	23	3
2	0	13	0	24	4,5
3	0	14	0	25	5
4	0	15	0	26	3
5	0	16	0	27	2
6	0	17	0	28	2
7	0	18	0	29	5
8	0	19	0	30	10
9	0	20	1	31	14
10	0	21	2	32	22
11	0	22	2,5	33	24*

Der * bedeutet, dass von der betreffenden Stelle ab die Wirkung constant ist.

Auch über die Abnahme der Induction bei der Verdunkelung habe ich einige mit denen von Bunsen und Roscoe¹⁾ gut übereinstimmende Versuche gemacht. Das dabei benutzte Insulationsgefäss war vor der Lampe zu einer Kugel von 80 mm Durchmesser aufgeblasen und dann bis zu einer Tiefe von 3 mm zusammengedrückt.

Es ergab sich:

Versuchsreihe B.

Zeit in Minuten	Nr. 1. Nicht- inducirtes Gas	Nr. 2. Inducirtes Gas 30 Min. verdunkelt	Nr. 3. Inducirtes Gas 15 Min. verdunkelt	Nr. 4. Inducirtes Gas 6 Min. verdunkelt	Nr. 5. Inducirtes Gas 5 Min. verdunkelt	Mittel aus Nr. 1 u. 2
1	0	0	0	0	0	0
2	0	0	1	1	5	0
3	0	0	1	5	5	0
4	0	1	1	6*	6*	0,5
5	0	1	4	—	—	0,5
6	0	1	6*	—	—	0,5
7	0	7	—	—	—	3,5
8	5	5	—	—	—	5
9	4	5	—	—	—	4,5
10	6*	6*	—	—	—	6*

Bei dieser Versuchsreihe war das Licht der Petroleumlampe durch ein hellrothes Glas gedämpft, welches alle Strahlen des sichtbaren Spectrums geschwächt hindurchliess, das violette Ende jedoch in höherem Grade absorbirte als das rothe.

Ferner haben Bunsen und Roscoe Versuche angestellt, um die Abhängigkeit der Inductionsdauer von der Lichtstärke festzustellen, und sind dabei zu dem Resultate gekommen, dass die Zeit der Bestrahlung, welche erforderlich ist, um die erste Wirkung hervorzubringen, mit wachsender Lichtstärke abnimmt, und zwar in einem grösseren Verhältniss, als es der Zunahme der Lichtstärke entspricht.²⁾

1) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 493.

2) Bunsen u. Roscoe, l. c. p. 490 f.

§ 9. Wenn man eine Erklärung für die photochemische Induction sucht, so kommt es zunächst darauf an, festzustellen, ob diese Erscheinung einer speciellen Wirkung des Lichtes zugeschrieben werden muss, oder ob sie ein rein chemischer Vorgang ist.

Um diese Frage zu prüfen, schien es mir wichtig, zu untersuchen, ob der Verlauf der Induction abhängig ist von der Wellenlänge des wirkenden Lichtes, oder ob er nur von der photochemischen Intensität desselben bestimmt wird. Zu diesem Zwecke suchte ich durch Anwendung verschiedener farbiger Gläser als Absorptionsmittel aus dem weissen Lampenlicht verschiedenfarbige Lichtquellen herzustellen, und untersuchte den Verlauf der Induction, welche das durch diese verschiedenen Gläser hindurchgegangene Licht der Petroleumlampe hervorbrachte. Dabei fand sich stets, dass der grösseren chemischen Intensität des Lichtes auch die kürzere Inductionsdauer entsprach; denn je grösser die nach Ablauf der Induction eintretende constante Salzsäurebildung war, desto kürzer war die Zeit, die bis zum Eintreten dieses stationären Zustandes verlief. Um jedoch direct nachzuweisen, dass bei zwei verschiedenfarbigen Lichtquellen von gleicher chemischer Intensität auch der Verlauf der Induction derselbe ist, stellte ich mir zwei Flüssigkeiten von möglichst verschiedener Farbe her, suchte dieselben so abzugleichen, dass das von beiden durchgelassene Licht der Petroleumlampe dieselbe Intensität zeigte, d. h. die gleiche Wirkung auf das Chlorknallgasphotometer ausübte, wenn die Induction ihr Maximum erreicht hatte, und untersuchte dann den Verlauf, welchen die Induction unter dem Einflusse des von beiden hindurchgelassenen Lichtes nahm.

Es gelang mir, zwei solche Flüssigkeiten herzustellen, deren photochemische Absorption man durch passende Wahl der Concentration der Lösung genau gleich machen konnte. Die eine Flüssigkeit war eine Jodlösung in Schwefelkohlenstoff, die zweite eine Lösung von Berliner Blau in destillirtem Wasser; beide Lösungen befanden sich in Glasflaschen, deren Wände nahezu plan waren. Die Jodlösung hatte eine dunkelrothe Farbe und liess von sichtbaren Strahlen nur das

äusserste Roth des Spectrums hindurch, welches auf das Chlorknallgas wirkungslos ist, während die blaue Lösung einen Theil der violetten und fast die gesammten blauen und grünen Strahlen des Spectrums hindurchliess, welche eine ziemlich erhebliche chemische Wirkung besitzen. Daher kann man von vornherein annehmen, dass das von den beiden Lösungen durchgelassene Licht auch in seinen chemisch wirksamen Strahlen eine grosse Verschiedenheit der Zusammensetzung besitzt, und diese Annahme wurde durch den Versuch bestätigt, welcher zeigte, dass dasselbe Licht, das nach seinem Durchgang durch je eine dieser Lösungen in dem Knallgasphotometer eine Wirkung von 40 Scalentheilen in der Minute hervorbrachte, absolut keine Salzsäurebildung in demselben zu erzeugen vermochte, wenn es beide Lösungen nacheinander passirt hatte. Also werden alle wirksamen Strahlen, welche die eine Lösung durchlässt, in der anderen absorbiert.

Diese Versuche wurden mit einem vor der Lampe geblasenen und plattgedrückten, annähernd cylindrischen Insulationsgefäss von 8 cm Durchmesser und 2 cm Tiefe vorgenommen. Dasselbe war zum Schutze gegen Luftströmungen und zur Vermeidung von Temperaturschwankungen von einem mit Wasser gefüllten Zinkkasten umgeben, der eine Spiegelglasscheibe zum Durchlassen des Lichtes besass. Die Beobachtungen wurden in folgender Weise angestellt; zunächst wurde die Induction auf ein Maximum gebracht, während eine der beiden Lösungen als Absorptionsmittel diente, darauf wurde das Insulationsgefäss 15 Minuten lang beschattet und der Verlauf der Induction bei Anwendung der ersten Lösung untersucht. Dann folgte eine wieder 15 Minuten dauernde Beschattung des Insulationsgefässes und darauf die Untersuchung der Induction mit der zweiten Lösung, worauf der erste Versuch wiederholt wurde.

Dabei ergaben sich folgende Resultate:

Versuchsreihe C.

Zeit in Minuten	Nr. 1a	Nr. 2a	Nr. 1b	Nr. 2b	1	2
	Blaue Lösung	Rothe Lösung	Blaue Lösung	Rothe Lösung	Mittel aus 1a und 1b. Blaue Lös.	Mittel aus 2a und 2b Rothe Lös.
1	0	1	0	1	0	1
2	3	4	4	3	3,5	3,5
3	5	6	3	5	4	5,5
4	15	11	22	12	18,5	11,5
5	27	24	27	24	27	24
6	36	35	34	34	35	34,5
7	38	40*	36	37	37	38,5
8	40*	40	40*	40*	40*	40*
9	40	40	40	40	40	40

Dieselben Versuche wurden darauf mit stärker concentrirten Lösungen vorgenommen, um eine längere Inductions-
dauer beobachten zu können.

Dabei ergab sich die

Versuchsreihe D.

Zeit in Minuten	Nr. 2a	Nr. 1	Nr. 2b	2
	Rothe Lösung	Blaue Lösung	Rothe Lösung	Mittel aus 2a u. 2b Rothe Lösung
1	0	0	0	0
2	0	0	0	0
3	1	2	1	1
4	5	5	5	5
5	9	9	10	9,5
6	14	14	16	15
7	22	23	23	22,5
8	26*	26*	26*	26*

Diese Versuche zeigen eine so gute Uebereinstimmung im Verlaufe der Induction bei Anwendung verschiedenfarbigen Lichtes, dass wir den Satz als bewiesen annehmen können:

Der Verlauf der photochemischen Induction ist unabhängig von der Farbe und nur abhängig von der chemischen Intensität des wirkenden Lichtes.

Durch diesen Satz wird es sehr wahrscheinlich, dass die photochemische Induction nicht in einer Eigenthümlichkeit

der Lichtwirkung, sondern in der Natur des im Chlorknallgas eintretenden chemischen Processes begründet ist.

§ 10. Bei diesem chemischen Processe sind 3 Phasen zu unterscheiden. In der ersten Phase findet keine Salzsäurebildung statt, es ist keine Veränderung des Gases zu beobachten; die Dauer dieser Phase variirt je nach der Versuchsanordnung von einem kleinen Bruchtheil einer Secunde bis zu 20 Minuten (vgl. Versuch A). In der zweiten Phase tritt zunächst eine geringe Salzsäurebildung auf, die mit der Zeit allmählich bis zu einem Maximum zunimmt. (In Versuch A erstreckt sich diese Phase von der 20. bis zur 32. Minute). Die erste und zweite Phase zusammen bilden die Periode der Induction. Die dritte Phase ist durch einen stationären Zustand charakterisirt, wobei in jeder Zeiteinheit die gleiche Menge Salzsäure gebildet wird. (Der Beginn dieser dritten Phase ist in unseren Tabellen durch den * bezeichnet).

Das grösste Interesse bietet die erste Phase dar. Obwohl in ihr keine Salzsäurebildung und mit Hülfe der bisher angewandten Methoden überhaupt keine Veränderung des Gasgemisches zu beobachten ist, so muss doch während dieser Zeit eine Veränderung mit dem Gase vorgehen; denn dasselbe erwirbt im Laufe dieser Periode eine Eigenschaft, die es vorher nicht besessen hat, nämlich die Fähigkeit, bei fortgesetzter Bestrahlung Salzsäure zu bilden. Wäre das Gas während der ersten Phase wirklich unverändert geblieben, so könnte es unmöglich nach Ablauf derselben eine grössere Neigung zur Salzsäurebildung, also veränderte chemische Eigenschaften, zeigen, als vor Beginn der Bestrahlung.

Welcher Art kann nun diese Veränderung sein? Sie kann nur bestehen in einer Veränderung der Atombewegung oder der Atomanordnung in den Molecülen.

Die erstere Annahme widerlegt sich durch die lange Dauer der ersten Inductionsphase; wir haben gesehen, dass unter günstigen Umständen von Eintritt der Bestrahlung bis zur ersten merklichen Salzsäurebildung 20 volle Minuten vergehen können. Eine gesteigerte Atombewegung braucht sich allerdings, wie schon oben (§ 3) erörtert wurde, nicht

momentan so auszugleichen, dass die Gesamtenergie des Gases sich nach dem demselben zukommenden constanten Verhältniss auf die Atom- und Molecularenergie vertheilt, sondern dieser Ausgleich geht erst allmählich mit Hülfe der Zusammenstösse vor sich. Aber bei der Häufigkeit dieser Zusammenstösse und nach allem, was wir über die Fortpflanzung des Druckes und der Wärme in Gasen wissen, ist es vollständig ausgeschlossen, dass eine gesteigerte Atombewegung nach Ablauf von 20 Minuten noch als solche vorhanden ist, ohne in dieser Zeit mit Hülfe der Zusammenstösse die entsprechende vermehrte Molecularbewegung, also eine Temperaturerhöhung hervorgebracht zu haben. Umgekehrt müsste derselbe Effect, welchen eine vor 20 Minuten stattgehabte Bestrahlung hervorruft, auch durch eine entsprechende Temperaturerhöhung, bei welcher dieselbe Steigerung der Atomenergie eintritt, erreicht werden. Dass dies nun nicht der Fall ist, zeigen die schon oben (§ 3) erwähnten Versuche von Bunsen und Roscoe, wonach der Verlauf der Induction zwischen 18 und 26° C. von der Temperatur vollständig unabhängig ist.

Da also die Annahme einer durch das Licht gesteigerten Atombewegung nicht im Stande ist, die Erscheinung der photochemischen Induction während der ersten Phase zu erklären, so müssen wir annehmen, dass dieselbe thatsächlich in einer Veränderung der Atomanordnung besteht, d. h. dass in der ersten Inductionsphase eine directe chemische Umsetzung des Chlorknallgases eintritt.

Und in der That ist es mir gelungen, eine Thatsache zu constatiren, welche mit fast absoluter Sicherheit auf eine solche chemische Umsetzung hinweist.

§ 11. Auf die in Rede stehende Erscheinung wurde ich bei Anwendung einer neuen Beobachtungsmethode geführt, mit deren Hülfe ich den Verlauf der Induction bei starken Lichtquellen untersuchte. Die in den oben mitgetheilten Versuchen angewendete Methode nämlich leidet an mehreren Mängeln. Zunächst ist sie auf die Benutzung verhältnissmässig schwacher Lichtquellen beschränkt, da man nur bei diesen die Lichtwirkung während einer längeren Dauer der

Bestrahlung verfolgen kann. Stärkere Lichtquellen, bei denen sich das Maximum der Induction sehr schnell herstellt, sind bei dieser Beobachtungsmethode ausgeschlossen, weil hier der rapide Verlauf der Induction es nicht ermöglicht, dieselbe in verschiedenen Stadien zu beobachten.

Ausserdem hat diese Beobachtungsmethode noch einen anderen Nachtheil. Bei der Bildung der Chlorwasserstoffsäure tritt nämlich eine ziemlich bedeutende Wärmemenge auf, welche zunächst das Gasgemisch erwärmen und eine Volumenvermehrung desselben hervorrufen muss. Eine einfache Rechnung erlaubt uns, die Grösse dieser Volumenzunahme für die Einheit der gebildeten Salzsäure annähernd zu bestimmen. Das gesammte Gasgemenge möge das Volumen n haben, die Volumeneinheit wiege a g. Nach Thomsen¹⁾ ist die Bildungswärme eines Moleculargewichtes Salzsäure:

$$(\text{HCl}) = 22000 \text{ Cal.}$$

Also erzeugt die Bildung von einer Volumeneinheit oder a g HCl eine Wärmemenge von:

$$\frac{22000 a}{36,5} \text{ Cal.}$$

Sei nun die specifische Wärme des Gasgemenges bei constantem Druck c_p , so ist die obige Wärmemenge im Stande, die na g des Gemenges um:

$$\frac{22000 a}{36,5 n \cdot a \cdot c_p} = \frac{22000^0}{36,5 n \cdot c_p}$$

zu erwärmen.

Nun sei der Ausdehnungscoëfficient des Chlorknallgases α , so dehnen sich die n Volumeneinheiten desselben bei der Temperaturerhöhung von:

$$\frac{22000^0}{36,5 n \cdot c_p} \text{ aus um } \frac{22000 a}{36,5 c_p} \text{ Volumeneinheiten.}$$

Die specifische Wärme einer Gewichtseinheit Chlor ist 0,12, die der Gewichtseinheit Wasserstoff 3,41. Nun besteht eine Gewichtseinheit Chlorknallgas aus 35,5 Theilen Chlor und 1 Theil Wasserstoff, mithin müssen wir setzen:

$$c_p = \frac{35,5 \cdot 0,12 + 3,41}{36,5} = 0,21.$$

1) Thomsen, Thermochemische Untersuchungen. Leipzig 1882. p. 18.

Nehmen wir ferner als Ausdehnungscoefficienten des Chlorknallgases an $\alpha = 0,00366$, so ergibt sich die Ausdehnung des Gasgemenges bei Bildung einer Volumeneinheit Salzsäure gleich 10,5; d. h.:

Jedes Volumen Salzsäure, das gebildet wird, ist im Stande, durch seine Bildungswärme das Gasgemenge um mehr als das Zehnfache des zur Salzsäurebildung verbrauchten Volumens auszudehnen.

Aus dieser grossen Ausdehnung bei der chemischen Umsetzung des Chlorknallgases erklären sich die dabei auftretenden Explosionserscheinungen.

In Uebereinstimmung hiermit kann man an unserem Apparate bei Anwendung einer starken Lichtquelle in den ersten Augenblicken der Bestrahlung eine sehr beträchtliche Volumenvermehrung beobachten. So konnte man bei dem in den zuletzt beschriebenen Versuchen angewandten Insulationsgefässe durch eine etwa 2 Secunden dauernde Bestrahlung mit dem weissen, nur durch die Wasserschicht hindurchgegangenen Lichte der Petroleumlampe eine Volumenvermehrung hervorbringen, welche ein Zurückweichen des Wasserindex um nahezu 200 Scalentheile zur Folge hatte. Diese selbe Erscheinung muss, wenn auch in geringerem Maasse, auch bei bedeutend schwächerer Lichtintensität eintreten, und sie kann möglicher Weise im Stande sein, im Beginn der Wirkung die durch die Salzsäureabsorption hervorgebrachte Volumenverringering zu verdecken, und somit störend auf die Beobachtung der Inductionerscheinungen zu wirken.

Ferner ist zu bedenken, dass die Absorption der Salzsäure im Wasser eine, wenn auch sehr kurze Zeit in Anspruch nimmt, weshalb man bei der bis jetzt befolgten Beobachtungsmethode niemals sicher ist, dass die in einem bestimmten Theile der Beobachtungszeit gemessene Volumenabnahme auch wirklich die Menge der in dieser selben Zeit gebildeten Salzsäure angibt. Erst nach Beendigung der Beobachtungen und nach Verdunkelung des Insulationsgefässes kann man mit Sicherheit behaupten, dass während der ganzen Dauer der Bestrahlung eine bestimmte Salzsäuremenge gebildet

worden ist, die sich eben als Differenz des vorher und des nachher vorhandenen Gasvolumens ergibt.

§ 12. Aus diesen Gründen verliess ich die alte Beobachtungsmethode, um zu einer neuen überzugehen, welche darin besteht, die Wirkung starker Lichtquellen bei möglichst kurzer Dauer der Bestrahlung zu untersuchen. Diese momentane Dauer der Bestrahlung suchte ich zuerst dadurch zu erreichen, dass ich einen in der Mitte mit einer Oeffnung versehenen Pappschirm zwischen der Petroleumlampe und dem Insulationsgefäss so herabfallen liess, dass nur während der Dauer des Falles das Licht durch die Oeffnung des Schirms zu dem Insulationsgefäss gelangen konnte. Dabei ergab sich das Resultat, dass der Index des Capillarrohres im Moment der Bestrahlung plötzlich nach der Seite der abnehmenden Zahlen hin ausschlug, um ebenso schnell in seine ursprüngliche Lage zurückzukehren; es fand also eine plötzliche Volumenvermehrung des Gases statt, die jedoch sehr schnell wieder verschwand. In der folgenden Tabelle ist in der ersten Horizontalreihe der erste Ausschlag des Index, in der zweiten die bei der Bestrahlung gebildete Salzsäuremenge in Theilen der willkürlichen Scala des Capillarrohres angegeben. Die Zahlen der ersten Horizontalreihe geben also die Grösse der ersten plötzlichen Volumvermehrung, die der zweiten die dauernde Volumenabnahme des Gases an. Die einzelnen Beobachtungen wurden in Pausen von je 2 Minuten vorgenommen, um die Induction zu vermeiden.

Versuchsreihe E.

	I.								
Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	Mittel
Erster Ausschlag	3	2	2	2	2	2	2	2	2,1
Gebildete Salzsäure	0	0	0	0	0	0	0	0	0

Es zeigt sich also zunächst, dass selbst bei dem intensiven weissen Licht der Petroleumlampe, welches schon in der ersten Minute eine so grosse Salzsäuremenge zu bilden im Stande ist, dass der Wasserindex die ganze 500 Scalentheile betragende Capillarröhre durchläuft, die chemische

Wirkung einer gewissen Zeit bis zu ihrem Eintreten bedarf, dass also auch hier eine Induction stattfindet und im ersten Momente der Bestrahlung keine Salzsäure gebildet wird.

Es muss aber möglich sein, bei derselben plötzlichen Bestrahlung eine messbare Salzsäurebildung zu erzielen, wenn man das Gas vorher in den Zustand höherer Induction versetzt. Zu diesem Zwecke wurde der Versuch in der Weise angestellt, dass man das Gas zunächst durch das Licht der Lampe stark inducirte, darauf wiederum beschattete und dann die momentane Bestrahlung eintreten liess, sobald der Index zur Ruhe gekommen war. Dabei ergab sich die

Versuchsreihe F.

I.				
Nr.	1	2	3	Mittel
Erster Ausschlag	2	3	1	2
Gebildete Salzsäure	2	1	1	1,3

Eine Wiederholung dieser Versuche an einem späteren Tage ergab die

Versuchsreihe E.

II.												
Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	Mittel
Erster Ausschlag	2	3	1	2	2	1	3	3	3	2	2	2,2
Gebildete Salzsäure	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

und

Versuchsreihe F.

II.						
Nr.	1	2	3	4	5	Mittel
Erster Ausschlag	1	3	2	2	2	2
Gebildete Salzsäure	1	1	1	1	1	1

Bei diesen Versuchen war es höchst auffallend, dass der erste Ausschlag bei dem nicht inducirten Gase fast genau ebenso gross, jedenfalls nicht kleiner war, als bei dem inducirten, während im ersten Falle die gebildete Salzsäuremenge Null, im zweiten mehr als einen Scalentheil betrug.

Dass die Zahlen der ersten Horizontalreihe einer jeden Tabelle nicht genau übereinstimmen, hat seinen Grund wohl weniger in Fehlern des Capillarrohres, als vielmehr in der

ungleichen Dauer der einzelnen Bestrahlungen, da der Fallmechanismus ein sehr primitiver war und unregelmässig functionirte. Ausserdem waren die bei dieser Versuchsanordnung erzielten Ausschläge so klein, dass es wünschenswerth schien, eine stärkere Lichtquelle anzuwenden. Gleichzeitig war ich bestrebt, die Dauer der Bestrahlung so kurz als möglich zu gestalten, um die Versuche in der reinsten Form anstellen zu können.

§ 13. Ich ging daher dazu über, als Lichtquellen die Entladungsfunken von Leydener Flaschen zu benutzen, deren Dauer fast als momentan anzusehen ist, und deren Intensität man durch Vergrösserung der Flaschenzahl beliebig steigern konnte.

Bei diesen Versuchen war die innere Belegung i (Fig. 5) der Leydener Batterie B mit der äusseren a durch eine Leitung verbunden, in welche ein Funkenmikrometer M eingeschaltet war. Die Leydener Batterie wurde durch eine von einem Gehülfen gedrehte Influenzmaschine geladen, deren einer Pol P fortdauernd mit der inneren Belegung verbunden war, während der andere Pol P' ebenso wie die äussere Belegung der Batterie zur Erde abgeleitet wurde. Sobald also die Spannung genügend war, um den Luftwiderstand zwischen den beiden Kugeln des Funkenmikrometers zu überwinden, sprang zwischen ihnen ein Funke über. Um die Bedingungen der Entladung bei den verschiedenen aufeinanderfolgenden Funken möglichst gleich zu machen, wurden die Kugeln des Mikrometers fast vollständig mit Schellack überzogen, sodass nur an den inneren, einander zugewandten Seiten der Kugeln je eine kleine blanke Metallfläche frei blieb, woran der Funke überspringen musste.

Das Funkenmikrometer war dem Insolationsgefäss gegenüber in einer Entfernung von ca. 35 cm aufgestellt; die Funkenlänge variierte bei den verschiedenen Versuchen zwischen 6 und 12 mm. Sobald ein Funke sich gebildet hatte, wurde die Influenzmaschine ausser Thätigkeit gesetzt und bis zur nächsten Beobachtung eine Pause von 2 Minuten gemacht.

Dabei ergab sich die

Versuchsreihe E.

III.						
Nr.	1	2	3	4	5	Mittel
Erster Ausschlag	6	8	4	6	5	5,8
Gebildete Salzsäure	0	1	0	1	1	0,6

Ferner wurde das Gasgemenge mit Hülfe der Petroleumlampe inducirt, darauf beschattet und die Wirkung eines electrischen Funkens beobachtet, welchen man überspringen liess, sobald der Wasserindex zur Ruhe gekommen war.

Dabei ergab sich die

Versuchsreihe F.

III.			
Nr.	1	2	Mittel
Erster Ausschlag	4	4	4
Gebildete Salzsäure	5	5	5

Mithin werden auch bei dieser noch viel kürzeren Bestrahlungszeit und bedeutend grösseren Lichtintensität die vorigen Resultate vollkommen bestätigt.

§ 14. Um den Verlauf der Induction bei schneller Aufeinanderfolge momentaner Bestrahlungen zu untersuchen, wurde abwechselnd die Wirkung von 1, 2 und 3 Funken beobachtet, die man in möglichst kurzen Intervallen hintereinander zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers überspringen liess. Um die bei einem jeden Versuche erzeugte Induction des Gases bis zum Beginn der nächsten Beobachtung wieder aufzuheben, genügte nach den Versuchen mit 1, 2 und 3 Schlägen eine Pause von resp. 1, 3 und 6 Minuten. Bei den Versuchen mit zwei und mehr hintereinanderfolgenden Funken konnte nicht die chemische Wirkung eines jeden einzelnen Schlages, sondern nur die gesammte im Laufe des betreffenden Versuchs gebildete Salzsäuremenge gemessen werden, da der Wasserindex des Capillarrohres noch infolge einer electrischen Entladung in Bewegung war, wenn schon der neue Schlag erfolgte. Dagegen konnte man die plötzliche Ausdehnung des Gases bei jedem einzelnen Schlage beobachten, da dieselbe fast momentan vor sich geht, während die durch Absorption der gebildeten Salzsäure eintre-

tende Volumenverminderung eine verhältnissmässig sehr langsame Bewegung des Index zur Folge hat. Man sieht daher bei diesen Versuchen den Index infolge der Absorption der entstandenen Salzsäure ziemlich stetig in Richtung der wachsenden Zahlen sich bewegen, aber im Momente einer jeden electrischen Entladung einen plötzlichen Sprung nach den abnehmenden Zahlen hin und fast ebenso schnell wieder zurück machen.

Die bei diesen Versuchen gefundenen Zahlenwerthe sind in nachfolgenden Tabellen enthalten:

Versuchsreihe G.

I.									II.								
1 Schlag			2 Schläge			3 Schläge			1 Schlag			2 Schläge			3 Schläge		
Nr.	Erster Aus-schlag	HCl	Nr.	Erster Aus-schlag	HCl	Nr.	Erster Aus-schlag	HCl	Nr.	Erster Aus-schlag	HCl	Nr.	Erster Aus-schlag	HCl	Nr.	Erster Aus-schlag	HCl
1.	6	0	6.	5	3	10.	5	8	1.	3	0	4.	4	2	7.	?	6
2.	8	1		5			5		2.	3	0		4			?	
3.	4	0	7.	6	3		5	5	3.	4	0	5.	3	2		?	
4.	6	1		6		11.	5	5					3		8.	?	6
5.	5	1	8.	6	4		5					6.	3	2		?	
				5		12.	4	11					3			?	
			9.	5	3		4									?	
				5			5									?	
Mitt.	5,8	0,6		5,5	3,2		4,7	8		3,3	0		3,3	2		?	6
				5,5			4,7						3,3			?	
							5									?	

Aus den Mittelwerthen der Tabelle G können wir auf die durch jeden von drei aufeinander folgenden Funken gebildete Salzsäuremenge schliessen und erhalten so als

Gang der Induction.

	I.			II.		
	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3
Salzsäure	0,6	2,6	4,8	0	2	4

Analoge Versuche wurden später mit einem anderen Capillarrohr angestellt, dessen Durchmesser 2 mm betrug

und etwa doppelt so gross war, als der des alten; gleichzeitig wurde die Intensität und Länge der Funken bei Anwendung vier grosser Leydener Flaschen bedeutend vergrössert.

Es ergab sich die

Versuchsreihe G.

III.									IV.								
1 Schlag			2 Schläge			3 Schläge			1 Schlag			2 Schläge			3 Schläge		
Nr.	Erster Aus-schlag	HCl	Nr.	Erster Aus-schlag	HCl	Nr.	Erster Aus-schlag	HCl	Nr.	Erster Aus-schlag	HCl	Nr.	Erster Aus-schlag	HCl	Nr.	Erster Aus-schlag	HCl
1.	3	4	12.	2	12	17.	2	18	1.	1	2	14.	1	9	20.	2	18
2.	2	4		2			2		2.	1	4		1		3	2	
3.	1	4	13.	2	10		1		3.	1	3,5	15.	1	12		2	
4.	2	5		2		18.	2	17	4.	2	2,5		2		21.	1	23
5.	2	4	14.	2	11		2		5.	1	2	16.	2	10		2	
6.	2	4		2			2		6.	1	4		1	9,5	22.	2	16
7.	2	5	15.	2	10	19.	1	15	7.	2	2	17.	1			2	
8.	2	5		1	9		2		8.	1	4	18.	2	10		2	
9.	2	5	16.	2		20.	1	15	9.	1	3		1,5			2	
10.	1	5					2		10.	1	3	19.	1	10			
11.	2	5							11.	1	4		2				
									12.	1	5						
									13.	1,5	5						
Mitt.	1,9	4,5		1,9	10,4		1,7	16,2		1,2	3,4		1,4	10,1		2	19
				1,9			1,7						1,4			2	
							1,7									2	

Daraus folgt als

Gang der Induction.

	III.			IV.		
	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3
Salzsäure	4,5	5,9	5,8	3,4	6,7	8,9

Durch Beobachtung der Wirkung von 1 bis 4 rasch aufeinander folgender Funken fand sich die

Versuchsreihe H.

I.								II.								
1 Schlag		2 Schläge		3 Schläge		4 Schläge		1 Schlag		2 Schläge		3 Schläge		4 Schläge		
Erster Aus-schlag	HCl	Erster Aus-schlag	HCl	Erster Aus-schlag	HCl	Erster Aus-schlag	HCl	Erster Aus-schlag	HCl	Erster Aus-schlag	HCl	Erster Aus-schlag	HCl	Erster Aus-schlag	HCl	
1	3	2	12	2	19	2	27	2	6	2	13	2	21	2	39	
0,5	3	2		2		2		2	5	2		2		2		
2	6	1	10	2		2		2	5	1	10	1,5	3			
		1		2		2		2	5	2		2	1			
		2		2	16	2		2	5	2		2	2			
		2	11	2		2		2	5	1	12	1	2			
				2		2		2	5	2		2	2			
				2	17	2		2	5	1	13	2	2			
									5,5	2		1	2			
										2		1	2			
										2		2	2			
										1		2	2			
										2		2	2			
										2		2	2			
										2		2	2			
										2		2	2			
Mittel	1,2	4	1,7	11	2	17,3	2	26,5	2	5,2	1,7	13,1	1,8	25,2	2	39,5

Hieraus ergibt sich als

Gang der Induction.

	I.				II.			
	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3	Schlag 4	Schlag 1	Schlag 2	Schlag 3	Schlag 4
Salzsäure	4	7	6,3	9,2	5,2	7,9	12,1	14,3

Bei allen diesen Versuchen variierte die Zwischenzeit zwischen je zwei aufeinanderfolgenden Funken von 2 bis 10 Secunden, ohne dass es möglich gewesen wäre, in jedem Versuche diese Zeit genau gleichmässig zu gestalten oder zu messen. Ebenso ist auch die Intensität und Dauer der einzelnen Funken in jedem Versuche nicht als genau gleich anzunehmen, da diese Dinge von zu vielen veränderlichen äusseren Umständen abhängen. Durch diese Aenderungen sind wohl die nicht ganz unerheblichen Abweichungen in den einzelnen Versuchsreihen entstanden.

Den Gang der Induction durch eine Reihe momentaner Bestrahlungen habe ich auch noch auf eine andere Weise

festzustellen gesucht, indem ich eine Anzahl electricischer Funken in Zwischenpausen von je einer halben Minute aufeinander folgen liess und die durch einen jeden von ihm gebildete Salzsäuremenge beobachtete.

Dabei fand sich die

Versuchsreihe J.

	I.	II.	III.
Durch Schlag	Gebildete Salzsäure	Gebildete Salzsäure	Gebildete Salzsäure
1	5	2	5
2	7	6	9
3	9	10	12
4	7	14	13
5	10	15	14
6	11	15	16
7	12	16	16
8	13	21	—
9	—	20	—

Aus diesen Beobachtungen ergibt sich, dass man das Chlorknallgas durch eine Reihe einzelner momentaner Bestrahlungen in ganz derselben Weise induciren kann, wie durch stetige Bestrahlung.

§ 15. Aber noch ein anderer, wichtiger Schluss ist aus den vorstehenden Beobachtungen zu ziehen. Betrachten wir die Versuchsreihen E bis H, so sehen wir, dass der erste Ausschlag bei jeder einzelnen Reihe, und so lange keine Aenderung in der Lichtquelle eintritt, auch in zwei aufeinanderfolgenden Reihen, fast denselben Werth hat, jedenfalls bei steigender Induction keine Zunahme zeigt.

So ergibt sich für den ersten Ausschlag in dem Versuche E III, wo die durch jeden Funken gebildete Salzsäuremenge 0,6 Scalentheile beträgt, die Zahl 5, 8, und in F III, wo bei derselben Lichtintensität wegen vorgeschrittener Induction die Salzsäuremenge 5 durch jeden Funken gebildet wurde, ist der erste Ausschlag nicht nur nicht grösser, sondern im Mittel sogar kleiner als vorher, nämlich gleich 4. Ebenso sehen wir in den Versuchsreihen G und H, dass der erste Ausschlag auch bei 3 und 4 aufeinanderfolgenden Schlägen stets denselben Werth hat, obwohl bei dem ersten

Schlage z. B. in H II die Salzsäuremenge 5,2, bei dem vierten Funken aber 14,3 gebildet wird. Also: die Grösse des ersten Ausschlages ist unabhängig von der Menge der gebildeten Salzsäure, unabhängig von dem Stande der Induction.

Es ist daher nicht möglich, die plötzliche Volumenvermehrung im Momente der Bestrahlung als eine Folge der bei der Salzsäurebildung auftretenden Wärme zu betrachten. Denn die bei der chemischen Umsetzung gebildete Wärmemenge muss mit der erzeugten Salzsäuremenge proportional wachsen, und wenn auch wegen des mit zunehmender Temperatur wachsenden Wärmeverlustes durch Leitung die durch die Wärme erzeugte Ausdehnung der gebildeten Salzsäure nicht vollständig proportional zu sein braucht, so muss sie doch eine starke Abhängigkeit von ihr zeigen. Der von uns beobachtete erste Ausschlag aber erweist sich als vollständig unabhängig von der erzeugten Salzsäuremenge, kann also nicht als eine durch die Bildungswärme derselben hervorbrachte Ausdehnung aufgefasst werden. Ueberhaupt weist schon der rapide Verlauf der ganzen Erscheinung, besonders das sehr schnelle und plötzliche Zurückgehen des Wasserindex nach dem ersten Ausschlage darauf hin, dass wir es nicht mit einer Wärmeausdehnung zu thun haben, welche bei so geringen Temperaturdifferenzen nur allmählich wieder verschwindet.

§ 16. Wenn demnach die plötzliche Volumenzunahme des Chlorknallgases im Moment der Bestrahlung nicht von der bei der Salzsäurebildung erzeugten Wärme herrührt, worin kann sie sonst ihren Ursprung haben? Eine Möglichkeit, gegen welche allerdings der am Ende des vorigen Paragraphen angeführte Grund ebenfalls spricht, wäre die, dass wir es mit einer Erwärmung zu thun haben, welche unmittelbar durch die im Chlor absorbirten Lichtstrahlen hervorgebracht wird. Budde hat nämlich die Beobachtung gemacht, dass das Chlor sich im Licht beträchtlich ausdehnt¹⁾ und hat diese Ausdehnung zunächst einer Dissociation der Chlormole-

1) Budde, Pogg. Ann. 144. p. 213. 1871.

cüle zuschreiben wollen. Als er jedoch später fand¹⁾, dass die Ausdehnung mit einer nicht unerheblichen Temperaturerhöhung verbunden ist, und dass auch das Brom dieselbe Erscheinung zeigt, so wandte er sich der Erklärung zu, dass die Volumenvergrößerung eine directe Wärmewirkung der im Chlor absorbirten blauen und violetten Strahlen sei. Um zu prüfen, ob unsere Volumenvermehrung etwa mit der von Budde gefundenen Erscheinung identisch sei, wiederholte ich zunächst die Budde'schen Versuche an einem nach Art des Leslie'schen Differenzialthermometers eingerichteten Gefässe. Zwei mit Hähnen h und h' (Fig. 6) geschlossene, aus je 2 Kugeln ab , $a'b'$ von je 8, resp. 5 cm Durchmesser bestehende Glasgefässe waren durch ein 2 mm weites, 50 cm langes, zweimal umgebogenes Capillarrohr verbunden. Die Gefässe wurden mit concentrirter Schwefelsäure oder mit destillirtem Wasser beschickt, sodass die Flüssigkeit die Capillarröhre vollständig und die Kugeln b und b' bis zur Hälfte erfüllte. Um die Kugel a mit Chlor zu füllen, wurde der Apparat so schräg aufgestellt, dass die Flüssigkeit fast vollständig nach b hinüberfloss, und sodann wurde durch den Hahn h ein Glasrohr hindurchgeführt, das möglichst tief in die Flüssigkeit eintauchte, und durch welches das auf die gewöhnliche Art erzeugte und gereinigte Chlor hindurchstrich; die Kugel a' blieb mit atmosphärischer Luft gefüllt. Stellte man den so vorbereiteten Apparat bei geschlossenen Hähnen wieder so auf, dass die Kugeln a und a' sich in gleicher Höhe befanden, nachdem man in das Capillarrohr durch geeignetes Schütteln eine Chlorblase i als Index eingeführt hatte, und bestrahlte a und a' gleichmässig mit Sonnenlicht, während b und b' vor Licht geschützt waren, so bewegte sich der Chlorindex in der Capillarröhre sehr schnell nach b' hin. Das Chlor dehnte sich also im Licht viel stärker aus als die Luft. Jedoch war der Apparat gegen schwächere Lichtquellen sehr unempfindlich, und auch die stärksten Funken der Leydener Batterie vermochten keine Volumenvermehrung des Chlors hervorzubringen, selbst wenn die Ku-

1) Budde, Pogg. Ann. Ergbd. 6. p. 477. 1873.

gel *b* vollständig vor der Bestrahlung geschützt und die Kugel *a* nur wenige Centimeter von dem Funkenmikrometer entfernt war.

Schon aus diesen Versuchen geht zur Genüge hervor, dass die von Budde beobachtete Lichtwirkung keineswegs mit der von uns am Chlorknallgas gefundenen identisch ist. Bis zur Gewissheit kann man dies dadurch beweisen, dass die geringste Beimengung von atmosphärischer Luft oder von Sauerstoff, welche die Budde'schen Versuche gar nicht stört, die oben beschriebene plötzliche Volumenvermehrung des Chlorknallgases sofort vernichtet. Ueberhaupt ist dieser erste Ausschlag mit der chemischen Wirkung unzertrennlich verbunden; sobald das Gas im Photometer durch irgend eine beabsichtigte oder unbeabsichtigte Verunreinigung photochemisch unempfindlich wird, d. h. keine oder nur sehr wenig Salzsäure zu bilden vermag, hört der erste Ausschlag vollständig auf.

§ 17. Da sich also keine andere Erklärung dieser Erscheinung als stichhaltig erweist, so bleibt nichts anderes übrig als die Annahme, dass im Momente der Bestrahlung die Zahl der Gasmoleküle, und daher das Volumen des Gases eine Vermehrung erfährt. Eine Aenderung der Molekülzahl aber ist identisch mit einer chemischen Veränderung des Gasgemisches, und wir haben also in dem Auftreten des ersten Ausschlages einen Beweis dafür, dass in dem Gasgemisch während der ersten Inductionsphase thatsächlich eine chemische Veränderung vor sich geht.

Die Volumenzunahme verschwindet fast ebenso schnell, wie sie gekommen ist, mithin ist dieser Zustand des Gases, in welchem die Zahl seiner Moleküle grösser ist als vorher, nur ein Zwischenstadium von momentaner Dauer, unmittelbar darauf setzen sich die Atome wieder zu derselben Zahl von Molekülen zusammen wie vorher. Zu derselben Zahl, aber nicht zu denselben Molekülen; denn die Bestrahlung hat in der ersten Inductionsphase eine chemische Veränderung hervorgebracht, da ja nachher das Gas zur Salzsäurebildung unter Bedingungen fähig ist, unter denen es vorher nicht im

Stande war, Salzsäure zu erzeugen (vgl. § 10). Also findet bei der Bestrahlung zunächst eine Umlagerung der Molecüle statt, und die plötzlich eintretende und ebenso plötzlich wieder verschwindende Volumenzunahme, die wir beobachten, ist hervorgebracht durch eine Dissociation der Atome, die während des chemischen Umsatzes eintritt.

Wir haben also hier den ersten Fall vor uns, wo man die als Vorbedingung der chemischen Umsetzung theoretisch vorausgesetzte Dissociation thatsächlich beobachten kann.

Jetzt wird die Thätigkeit des Lichtes bei dem chemischen Processe klarer. Die den Atomen durch das absorbierte Licht zugeführte Energie bringt (vermuthlich bei den Zusammenstößen der Molecüle) eine Dissociation hervor, infolge deren eine Umlagerung der Atome eintritt; dabei bleibt zwar die Anzahl der Molecüle dieselbe wie vorher, aber die Anordnung der Atome zu Molecülen ist eine neue; mit anderen Worten: Durch die Wirkung des Lichtes wird eine Zwischensubstanz gebildet, aus welcher dann später Salzsäure entsteht. Diese Bildung der Zwischensubstanz geschieht ohne Aenderung der Molecülzahl; nur im Momente der chemischen Umsetzung tritt eine Dissociation ein, die als schnell vorübergehende Volumenvermehrung beobachtet wird.

§ 18. Ehe wir der Frage nach der Natur dieser Zwischensubstanz näher treten, wollen wir noch eine andere Untersuchung anstellen. Wenn der erste Ausschlag von der Dissociation herrührt, so wird die Grösse dieses Ausschlages proportional sein der Anzahl der zersetzten Atome, also auch der Anzahl der daraus entstehenden Molecüle der neuen Verbindung. Diese neue Verbindung wird durch die Wirkung des Lichtes hervorgebracht; da nach vollendeter Induction die Salzsäurebildung proportional der Lichtintensität ist, so liegt die Frage nahe, ob auch schon während der ersten Phase der Induction die chemische Umsetzung, d. h. die Bildung der Zwischensubstanz proportional ist der Intensität des Lichtes. Wir müssen daher untersuchen, ob die diese

chemische Umsetzung begleitende Dissociation, d. h. der erste Ausschlag der Lichtintensität proportional ist.

Zu diesem Zwecke wurde die Leydener Batterie und das Funkenmikrometer auf einen beweglichen Wagen gestellt und die Verbindung der Batterie mit der Electrisirmaschine durch bewegliche Drähte vermittelt, sodass man die Entfernung der Funken von dem Insulationsgefässe in gewissen Grenzen beliebig variiren konnte, ohne dass in der electrischen Leitung eine Veränderung eintrat, welche die Intensität der Funken von einer Stellung zur anderen hätte ändern können. Die Entfernungen des Funkenmikrometers von dem Insulationsgefässe wurden so gewählt, dass sie sich wie die Quadratwurzeln der Zahlen 1, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{3}$ und $\frac{1}{4}$ verhielten, und zwar betrugen sie 70, 49,49, 40,41 und 35 cm. Die Intensitäten des auf das Chlorknallgasphotometer fallenden Lichts verhielten sich demnach wie 1:2:3:4. Die betreffenden Punkte waren durch Stecknadeln fixirt, die in einem senkrecht zur Vorderfläche des Insulationsgefässes über dasselbe hinweg gespannten horizontalen Faden befestigt waren. Ein dünner Faden, an welchem ein Loth hing, wurde nun jedesmal an der betreffenden Nadel über den festen Faden geschlungen, und der Wagen mit den electrischen Apparaten so verschoben, dass der Lothfaden in der Mitte zwischen den Kugeln des Funkenmikrometers herabhing.

Dabei ergab sich die

Versuchsreihe K.

	I.			II.			III.			IV.			
Lichtintensität	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3	4
Erster Ausschlag	3	7	10	11	18	40	14	30	42	9	16	25	30
" "	4	8	11	12	20	33	14	31	45	8	17	25	32
" "	—	—	—	—	—	29	16	33	42	9	—	—	32
" "	—	—	—	—	—	32	—	—	—	—	—	—	35
Mittel	3,5	7,5	10,5	11,5	19	33,5	14,7	31,3	43	8,7	16,5	25	32,2
berechnet	—	7,0	10,5	—	23	34,5	—	29,4	44,1	—	17,4	26,1	34,8

Versuchsreihe K.

	V.				VI.				VII.			
Lichtintensität	1	2	3	4	1	2	3	4	1	2	3	4
Erster Ausschlag	10,5	19,5	33	37	11	24	31	40	10	18	24	43
" "	10,5	21	33	40	12	21	28	46	10	20	27	41
" "	10	22	28	39	12	21	29	46	10	20	27	42
" "	—	—	30	—	—	—	—	—	—	—	—	—
Mittel	10,3	20,8	31	38,7	11,7	22	29,3	44	10	19,3	26	42
berechnet	—	20,6	30,9	41,2	—	23,4	35,1	46,8	—	20	30	40

Die als Lichtintensitäten angegebenen Zahlen 1, 2, 3 und 4 beziehen sich blos auf das Verhältniss der Lichtstärke in einer Versuchsreihe, die absoluten Intensitäten sind in den verschiedenen Reihen je nach der Beschaffenheit der Atmosphäre an den betreffenden Tagen, nach der Zahl der angewandten Leydener Flaschen und der Grösse der benutzten Funken sehr verschieden. Die letzte Horizontalreihe der Tabellen ist aus dem für die Intensität 1 gefundenen Ausschlage unter der Voraussetzung berechnet, dass der Ausschlag der Lichtintensität proportional ist. Wenn die beobachteten Zahlen von den so berechneten auch im einzelnen manche Abweichungen zeigen und auch untereinander nicht sehr gut übereinstimmen, so ist dies nicht zu verwundern, da die Intensität der Funken trotz aller Vorsichtsmassregeln niemals völlig constant ist und mit der Feuchtigkeit der die Kugeln des Mikrometers umgebenden Luft, sowie besonders stark mit der zufälligen Anwesenheit von Staubtheilchen in derselben variirt. Jedoch zeigen die beobachteten Zahlen im Mittel eine so nahe Uebereinstimmung mit den berechneten, und die Abweichungen sind nach beiden Seiten so gleichmässig vertheilt, dass wir die Proportionalität zwischen der Lichtintensität und der Grösse des ersten Ausschlages als erwiesen annehmen können. Somit wäre die Annahme bestätigt, dass die Menge der während der ersten Inductionsphase gebildeten Zwischensubstanz proportional ist der Intensität der wirkenden Lichtes.

§ 19. Was wir bis jetzt über die mit dem Chlorknallgas in der ersten Inductionsphase vorgehende Veränderung in

Erfahrung gebracht haben, ist Folgendes: Die Veränderung des Gasgemisches ist eine chemische, es bildet sich eine neue, im reinen, nicht inducirten Chlorknallgas nicht vorhandene chemische Verbindung; dieselbe hat das gleiche Volumen wie das Gas, aus dem sie entstanden ist, sie ist keine Salzsäure, sonst würde sie vom Wasser absorbiert werden; im Momente der chemischen Umsetzung findet eine theilweise Dissociation der vorhandenen Gasmolecüle statt.

Gibt es nun eine Verbindung von H und Cl, welche die verlangten Eigenschaften besitzt? Wenn auch die einzige Verbindung von H und Cl, die wir kennen, nämlich HCl während der ersten Inductionsphase nicht gebildet werden kann, so wäre es immerhin denkbar, dass noch irgendwelche andere, ungesättigte und daher unbeständige Verbindungen von H und Cl existirten, welche bei unserem Phänomen als Zwischensubstanz auftreten könnten. Da jedoch sowohl H als Cl zweiatomige Elemente sind, so ist ausser HCl keine einheitliche Verbindung von ihnen denkbar, die dasselbe Volumen besitzt, wie das Chlorknallgas, woraus sie entstanden ist. Man müsste sich den Vorgang also etwa so vorstellen, dass aus 2 Molecülen H_2 und Cl_2 1 Molecül H_2Cl (oder vielleicht auch HCl_2) gebildet wird, und ein freies Atom Cl (resp. H) als Molecül bestehen bleibt. Dann müsste man annehmen, dass aus diesen beiden Molecülen bei fort dauern der Bestrahlung 2 Molecüle HCl entstehen, während sie sich im Dunkeln zu H_2 und Cl_2 zurückbilden. Wenn diese Vorstellungsweise auch nicht als vollständig unmöglich zu verwerfen ist, so scheint sie mir doch eine ausserordentlich geringe Wahrscheinlichkeit für sich zu haben, da wir schwerlich annehmen dürfen, dass diese unbeständigen Verbindungen und dissociirten Atome, von deren Anwesenheit die Induction abhängt, sich so lange in dem Gase erhalten sollten, als der Zustand der Induction nach Aufhören der Bestrahlung noch fort dauert.

Dagegen scheint eine andere Annahme mehr Wahrscheinlichkeit zu besitzen. Das Gasgemenge nämlich, welches zu unseren Versuchen dient, steht über Wasser, besteht also nicht aus einem Gemenge von trockenem H und Cl, sondern

enthält auch Wasserdampf. Nach den Versuchen nun, welche Dixon¹⁾, Traube²⁾, Müller-Erzbach³⁾, Horstmann⁴⁾ u. a. über die Abhängigkeit der Verbindungsfähigkeit verschiedener explosibler Gasgemische, besonders CO und O, H und O, N und O, von dem anwesenden Wasserdampf angestellt haben, lag es nahe, zu untersuchen, ob der Wasserdampf nicht auch bei dem vorliegenden chemischen Prozesse eine wesentliche Rolle spielt.

Zu diesem Zwecke wurde das Insolationsgefäß *J* und das Gefäß *d* (Fig. 4) statt mit Wasser mit möglichst concentrirter Salzsäure gefüllt, um die Spannung des Wasserdampfes und die Zahl der Wassermoleküle in dem Gasgemisch möglichst zu verringern. Nachdem einige Tage Chlorknallgas durch den Apparat geleitet worden war, wurden Beobachtungen angestellt, wobei als Lichtquelle das weisse, durch kein farbiges Absorptionsmittel geschwächte Licht der Petroleumlampe diente. Bei unseren früheren, mit der gleichen Lichtquelle angestellten Versuchen (vgl. § 12) war die Salzsäurebildung so stark, dass der Index in der ersten Minute die ganze über 500 mm betragende Länge des Capillarrohres *c* durchlief; jetzt aber fing nach wenigen Minuten der Induction eine ganz langsame Bewegung des Index an, welche nach einiger Zeit den constanten Werth von etwa 10 mm in der Minute annahm. Die Wirkung war also bis auf weniger als den 50. Theil geschwächt. Mehrfache Wiederholungen dieses Versuches mit neu gefülltem Apparat ergaben dasselbe Resultat.

Dass die langsame Bewegung des Index wirklich durch die verringerte photochemische Intensität des Gasgemisches verursacht war, und nicht etwa dadurch, dass die durch das

1) Dixon, Rep. of the Brit. Assoc. Swansea. 1880. p. 503; Proc. Roy. Soc. 37. p. 56. 1884; Journ. Chem. Soc. Lond. 1886. p. 94 u. 384; Beibl. 6. p. 267. 1882; 8. p. 788. 1884; 11. p. 3 f. 1887.

2) Traube, Chem. Ber. 18. p. 1877, 1887, 1890, 1894. 1885; Beibl. 10. p. 69. 1886.

3) Müller-Erzbach, Pogg. Ann. 136. p. 53. 1869; Chem. Ber. 18. p. 3239. 1885.

4) Horstmann, Chem. Ber. 10. p. 1626. 1877; 12. p. 64. 1879.

Licht gebildete gasförmige Salzsäure durch die flüssige Säure des Insolationsgefässes, da diese fast vollständig concentrirt war, nur langsam absorbirt werden konnte, ersahen wir daraus, dass nach erfolgter Verdunkelung des Insolationsgefässes die Bewegung des Index nach wenigen Secunden aufhörte und nur noch einige Millimeter betrug. Es wird also bei gleicher Lichtstärke in dem trocknen Gase viel weniger Salzsäure gebildet als in dem feuchten, über Wasser stehenden. Diese Unempfindlichkeit des Gasgemenges kann auch nicht einer etwaigen schädlichen Contactwirkung des bei dieser Anordnung im Chlorknallgas befindlichen Salzsäuredampfes zugeschrieben werden, da bei der Bildung von Salzsäure aus feuchtem Chlorknallgas in jedem Augenblicke eine viel grössere, noch nicht im Wasser absorbirte Menge gasförmiger Chlorwasserstoffsäure in dem Gasgemenge enthalten ist, als bei unserem Versuche.

§ 20. Nachdem sich so die günstige Wirkung des Wasserdampfes bei der langsamen Salzsäurebildung durch verhältnissmässig schwaches Licht unzweifelhaft gezeigt hatte, ging ich zu der Untersuchung über, ob auch bei der durch intensives Licht oder starke Erhitzung eintretende Explosion des Chlorknallgases die Anwesenheit des Wasserdampfes von Einfluss ist. Zu diesem Zwecke wurde bei dem genau so wie im letzten Versuche eingerichteten Apparate in das Glasrohr r_6 zwischen dem Gefässe d und dem Condensationsgefäss ein kleiner Glasapparat mit Kautschukverbindungen eingeschaltet, welcher aus einem geraden Glasrohr bestand, das zu zwei kleinen Kugeln a und b (Fig. 7 und 8) von 3 cm Durchmesser aufgeblasen und an drei Stellen 1, 2, 3 zu sehr feinen capillaren Röhrchen ausgezogen war. Das electrolytisch entwickelte Chlorknallgas durchströmte also zuerst unseren früheren Apparat (Fig. 5), dann den kleinen Kugelapparat (Fig. 8) und ging dann durch ein Glasrohr in das ausserhalb des Fensters stehende Condensationsgefäss über. Nachdem das Gas lange genug durch die Kugeln hindurchgeströmt war, wurde der Strom unterbrochen, zuerst die letzte, dann die erste Auszugstelle abgeschmolzen, und endlich wurden durch Abschmelzen der mittleren, fein ausgezogenen Röhre

die beiden Glaskugeln von einander getrennt. Die Glasröhre muss an den betreffenden Stellen sehr fein ausgezogen sein; denn das Abschmelzen muss mit einer möglichst wenig heissen Flamme sehr schnell erfolgen, sonst tritt Explosion ein. Als Schmelzlampe bewährte sich nach mehrfachen verunglückten Versuchen ein Bunsenbrenner, dessen obere Röhre abgeschraubt war, sodass das Gas in einer sehr kleinen, schwach leuchtenden Flamme direct aus der kleinen, in der unteren Röhre befindlichen Oeffnung in die freie Luft ausströmte.

Brachte man eine so gefüllte Kugel in Sonnenlicht, so explodirte sie mit nicht merklich geringerer Heftigkeit, wie eine mit ganz feuchtem Chlorknallgas gefüllte, und auch bei Erhitzung in einer Flamme trat sehr bald Explosion ein. Als ich aber zwischen das Gefäss *d* und den Kugelapparat noch eine mit Phosphorsäureanhydrid und Bimsstein gefüllte, etwa 80 cm lange, U-förmig gebogene Röhre einschaltete, um das Gas noch besser zu trocknen, so änderte sich die Erscheinung. Diffuses Tageslicht brachte gar keine oder nur eine sehr langsame, ohne jede explosionsartige Erscheinung vor sich gehende Umsetzung des Gases zu Salzsäure hervor; im directen Sonnenlicht erfolgte nach einigen Secunden der Induction eine ziemlich plötzliche Verbindung des Gasgemisches ohne Explosion, es war nur ein fahler Lichtschein in der Kugel und ein sehr schwaches knisterndes Geräusch zu bemerken. Nur in sehr starkem Sonnenlicht konnte in vereinzelt Fällen die Explosion hervorgebracht werden. Die langsame Bildung der Salzsäure bei schwachem Licht machte sich durch eine allmähliche Abnahme der Farbe des in der Kugel eingeschlossenen Gases geltend. Die Menge der gebildeten Salzsäure wurde dadurch constatirt, dass man die Kugel nach erfolgter Bestrahlung im Dunklen unter Wasser öffnete. Dasselbe schießt in die mit Salzsäure gefüllte Kugel wie in einen leeren Raum hinein, während es in einer mit Chlorknallgas gefüllten Kugel nur ganz allmählich wegen der langsamen Absorption des Chlors bis zur Hälfte ansteigt.

Die langsame und allmähliche Salzsäurebildung konnte aber auch bei feuchtem Gase unter Anwendung schwacher

Lichtquellen oder bei langsamem Erwärmen in einem Oelbade beobachtet werden, wo je nach der Zeitdauer der Licht- oder Wärmewirkung ein verschiedener Bruchtheil des in der Kugel enthaltenen Gases in Salzsäure umgewandelt wurde. Auch die Salzsäurebildung unter Lichtschein und schwachem Geräusch zeigte sich bei feuchtem Gase unter der Einwirkung von schwachem, diffusen Tageslicht.

In einer Flamme erhitzt, explodirte das trockene Gas etwas später, aber mit annähernd derselben Heftigkeit, wie das feuchte.

Die Erscheinungen des trockenen Chlorknallgases sind also ihrer Qualität nach dieselben, wie die des feuchten, sie unterscheiden sich nur dem Grade nach und verlangen zu derselben Wirkung eine weit grössere Lichtintensität, resp. eine grössere Erwärmung. Dasselbe scheint nach L. Meyer¹⁾ auch bei den anderen von der Anwesenheit des Wasserdampfes abhängigen Reactionen der Fall zu sein. Uebrigens hat Dixon bei der Verbindung von CO mit O, welche im feuchten Zustande unter Explosion vor sich geht, bei trockenem Gase ebenfalls einen durch das Gefäss gehenden Flammenschein beobachtet.²⁾

§. 21. Um das Verhalten des trockenen und feuchten Chlorknallgases besser vergleichbar zu machen, wurde folgende Versuchsanordnung eingeführt. Unser Apparat (Fig. 4) wurde hinter dem Hahne h_1 bei α abgeschnitten und nun mit einer Kautschukverbindung die in Fig. 8 abgebildeten Apparate angefügt. Bei α schloss sich zunächst ein U-förmig gebogenes, zu einer Kugel e von 5 cm Durchmesser aufgeblasenes Glasrohr an, an welches die U-förmige, mit Phosphorsäureanhydrid gefüllte Trockenröhre T_1 angeblasen war. Dann folgte, durch Kautschukverbindungen befestigt, der kleine in Fig. 9 noch einmal dargestellte Kugelapparat K_1 , darauf ein Röhrensystem r_9 , welches in seinem ersten verticalen Theil eine zweite mit Phosphorsäureanhydrid und Bimsstein gefüllte Trockenröhre T_2 und in der oberen U-förmigen

1) L. Meyer, Chem. Ber. **19**. p. 1099. 1886. Beibl. **10**. p. 589. 1886.

2) Dixon, Proc. of the Roy. Soc. Lond. **37**. p. 56. 1884.

Röhre eine Kugel f von 5 cm Durchmesser trug. Endlich war an dem freien Ende von r_9 durch Kautschukverbindungen der in Fig. 7 dargestellte Kugelapparat K_2 befestigt, und dann folgte das Rohr r_{10} , welches zu dem Condensationsgefäß führte. Die Kugel e wurde mit concentrirter Salzsäure, die Kugel f mit Wasser etwa bis zur Hälfte gefüllt.

Der kleine Apparat K_1 (Fig. 9) bestand aus einer 6 cm langen Glasröhre a von 2 cm lichter Weite, an welche eine 20 cm lange, etwa 1 cm weite Röhre b T-förmig angesetzt war. An die Enden des Rohres a waren 2 Kugeln c und d von 3 cm Durchmesser angeblasen, welche in eine 6 mm weite Glasröhre übergingen. Zu beiden Seiten der Kugeln war die Röhre an der Stelle 1, 2, 3 und 4 sehr fein ausgezogen. Bevor dieser Apparat in den Chlorknallgasapparat eingefügt wurde, wurde das Rohr a von b aus mit Phosphorsäureanhydrid nicht ganz bis zur Hälfte gefüllt und dann das Rohr b wenige Centimeter über a abgeschmolzen. Erst dann wurde der Apparat K_1 zwischen T_1 und T_2 eingefügt. Bei allen diesen Manipulationen wurde darauf geachtet, dass die Phosphorsäure in a blieb, und kein Theil des Pulvers in die Zwischenröhren oder die Kugeln eindrang.

Das in dem electrolytischen Gefäß a entwickelte und in den Kugeln bb' gewaschene Chlorknallgas wurde also zunächst in der Kugel e (Fig. 8) und darauf in dem Rohr T_1 getrocknet, durchströmte den Apparat K_1 , die zweite Trockenröhre T_2 , sättigte sich in der Kugel f mit Wasserdampf und strömte dann durch den Kugelapparat K_2 und das Rohr r_{10} in das Condensationsgefäß. Das Trockenrohr T_2 hatte den Zweck, den Uebergang des Wasserdampfes aus f nach K_1 zu verhindern. Nach genügend langer Durchströmung des Apparates wurden die ausgezogenen Stellen ausser 3 in der Reihenfolge 7, 5, 1, 4, 6, 2 abgeschmolzen, sodass man zwei Kugeln mit feuchtem Chlorknallgas und eine Kugel mit getrocknetem Gase besass. Die zweite Kugel d (Fig. 9) von K_1 blieb in Verbindung mit dem Rohr a , um das in ihr befindliche Gas durch die längere Berührung mit der Phosphorsäure womöglich noch stärker zu trocknen. Nun liess man alle Kugeln im Dunkeln mehrere Wochen liegen, schmolz

dann auch die Kugel *d* von dem Rohr *a* ab und setzte alle vier an einem Tage gewonnenen Kugeln demselben Tageslichte aus. Dabei ergaben sich genau dieselben Resultate, wie bei den oben (§ 20) mitgetheilten Versuchen, und zwischen den Kugeln *c* und *d* des Apparates *K*₂ zeigte sich kein Unterschied, obgleich die zweite bedeutend länger mit der Phosphorsäure in Berührung gewesen war, als die erste.

§ 22. Ueberblicken wir die oben mitgetheilten Beobachtungen noch einmal im Zusammenhange, so lehrt uns zunächst der in § 19 beschriebene Versuch, dass bei der langsamen Salzsäurebildung durch das Licht der Petroleumlampe schon ein oberflächliches Trocknen durch concentrirte Salzsäure genügt, um die photochemische Wirkung sehr erheblich, bis etwa auf $\frac{1}{50}$, abzuschwächen. Ebenso sehen wir bei stärker getrocknetem Gase die Differenz zwischen dem Verhalten von feuchtem und trockenem Chlorknallgas desto auffallender, je weniger intensiv die Lichtquelle ist: Bei diffusem Tageslicht von gewisser Stärke explodirt feuchtes Gas, trockenes bleibt unverändert, bei etwas grösserer Intensität, wo feuchtes Gas ebenfalls zur Explosion gelangt, verbindet sich das trockene unter Flammenschein und leisem Geräusch, im intensivsten Sonnenlicht endlich explodirt trockenes Gas ebenso wie das feuchte. Bei keinem unserer Versuche können wir behaupten, absolut trockenes Gas benutzt zu haben, da es wohl überhaupt unmöglich ist, ein Gas vollständig von Wasserdampf zu befreien. Aber die unvollkommene Entfernung des Wasserdampfes in unseren Versuchen genügte, um das Chlorknallgas gegen wenig intensive Lichtquellen vollständig unempfindlich zu machen. Wir können daher mit voller Bestimmtheit behaupten, dass die allmähliche chemische Umsetzung des Chlorknallgases unter Wirkung schwacher Lichtquellen, daher auch alle diejenigen Erscheinungen, welche Bunsen und Roscoe und ich selbst bei der Untersuchung der photochemischen Induction beobachtet haben, nur unter Mitwirkung des Wasserdampfes zu Stande kommen. Dagegen ist es möglich und sogar sehr wahrscheinlich, dass bei sehr starker Bestrahlung oder sehr grosser Erwärmung die Explosion auch bei absolut wasserfreiem Gase erfolgen würde;

denn bei der grossen Affinität zwischen H und Cl ist es nicht wohl denkbar, dass die Verbindung dieser Elemente bei genügend gesteigerter Atombewegung nicht direct vor sich gehen sollte.

Da wir nun früher gezeigt haben, dass bei der langsamen Salzsäurebildung zunächst eine Zwischensubstanz auftreten muss, da wir ferner gesehen haben, dass die Existenz einer lediglich aus H und Cl entstehenden Zwischensubstanz ausserordentlich unwahrscheinlich ist, und da es sich endlich herausgestellt hat, dass dieser chemische Process nur unter Mitwirkung des Wasserdampfes vor sich geht, so drängt sich von selbst die Ansicht auf, dass der Wasserdampf mit in die chemische Verbindung eingeht, dass die Zwischensubstanz ein Verbindungsproduct von H_2O mit Cl und H oder einem dieser beiden Elemente ist. Wir würden also etwa zu der Vorstellung gelangen, dass zunächst durch die Einwirkung des Lichtes (vermuthlich bei den Zusammenstössen mit Cl) der Wasserdampf zersetzt wird, dass dabei aus H, Cl und dem aus H_2O frei werdenden O eine neue Verbindung entsteht, welche dann bei fortdauernder Bestrahlung mit einem Theil des vorhandenen H HCl bildet, während der andere Theil des Wasserstoffes sich mit dem frei werdenden O wieder zu H_2O vereinigt. Dadurch wäre es erklärlich, wie selbst eine sehr geringe Menge Wasserdampf (streng genommen genügt ein einziges Molecül) die Umsetzung einer beliebigen Menge Chlorknallgas nach und nach vermitteln kann.

Diese Annahme ist um so wahrscheinlicher, als ja auch im Chlorwasser unter der Einwirkung des Lichts das allerdings flüssige H_2O von Cl zersetzt wird und sich dabei, wie Millon¹⁾ nachgewiesen hat, gleichzeitig eine der Chlorsäuren bildet. Denkbar wäre demnach für unseren Vorgang etwa folgende Umsetzung:

1) Vgl. Otto, Lehrb. d. anorgan. Chem. 3. Aufl. Braunschw. 1855. p. 365.

Aber es ist ebenso gut möglich, dass irgend eine andere Verbindung von H, Cl und O als Zwischensubstanz eintritt.

Ob es möglich ist, eine dieser Verbindungen in dem inducirten Gase wirklich nachzuweisen, muss einer chemischen Untersuchung überlassen bleiben, welche zu führen weder in meinen Wünschen, noch in meinen Kräften steht. Es genüge der Nachweis, dass eine solche Zwischensubstanz vorhanden sein muss, und dass die Veränderung des Chlorknallgases in der ersten Inductionsphase nicht physikalischer, sondern rein chemischer Natur ist.

§ 23. Die oben entwickelte Ansicht bedarf keiner besonderen Hypothese über die eigenartige Wirkung des Lichts auf die Atom- und Molecularbewegung des Chlorknallgases, sondern schliesst sich der gebräuchlichen Anschauungsweise über das Wesen der Lichtabsorption und der chemischen Umsetzung vollkommen an. Wird ein im Dunkeln entwickeltes Wasserstoffchlorgemisch dem Lichte ausgesetzt, so bringt das in den Chlormoleculen absorbirte Licht zunächst eine gesteigerte Atombewegung hervor. Bevor diese Zeit hat, mit Hülfe der Zusammenstösse die entsprechende Vergrösserung der Molecularenergie, d. h. die entsprechende Temperaturerhöhung hervorzubringen, bewirkt sie eine Vereinigung der Chloratome mit Bestandtheilen (in dem oben als möglich aufgestellten Schema mit dem Sauerstoff) der Wasserdampfmoleculé. Die Menge der so entstehenden Zwischensubstanz ist proportional der Intensität des wirkenden Lichtes. Dieser Process dauert so lange ungestört fort, bis eine gewisse Menge der Zwischensubstanz vorhanden ist. Wenn dies der Fall ist, so haben wir es mit einer complicirten chemischen Reaction zu thun, an welcher vier verschiedene Stoffe theilnehmen: Cl, H, H_2O und die Zwischensubstanz. Jetzt tritt infolge der Massenwirkung, welche die in genügender Menge angehäuften Zwischensubstanz ausübt, eine neue Reaction auf: es bildet sich die erste Salzsäure. Mit diesem Moment ist die erste Phase der Induction beendet, die zweite Phase beginnt. Zunächst wird in jedem Momente weniger von der Zwischensubstanz zur Bildung von HCl verbraucht, als durch das Licht neu entsteht, die Menge dieser Substanz, also auch

die Induction, befindet sich noch in dem Stadium der Zunahme. Je mehr aber von dem Zwischenstoffe vorhanden ist, desto mehr Salzsäure wird in jedem Augenblicke gebildet, und es wird daher nach einiger Zeit der Moment eintreten, wo in jeder Zeiteinheit die Menge der neugebildeten Zwischensubstanz gerade so gross ist, wie die Menge, welche zur Bildung der Salzsäure in der gleichen Zeit verwendet wird. In diesem Augenblicke hat die zweite Inductionsphase und mit ihr der Vorgang der Induction überhaupt ihr Ende erreicht, es beginnt der stationäre Zustand, in welchem die Salzsäurebildung gleich der Bildung der Zwischensubstanz, und daher beide dem wirkenden Lichte proportional sind.

Hört die Bestrahlung auf, so sinkt der Vorrath an Zwischensubstanz sehr schnell unter das Minimalmaass herab, bei welchem überhaupt noch Salzsäurebildung stattfindet, der übrige Theil zersetzt sich langsam zu H , Cl und H_2O , sodass sich nach einiger Zeit das ganze Gas wieder in dem ursprünglichen, nicht inducirten Zustand befindet. Diese langsame Zersetzung eines Theiles der Zwischensubstanz wird auch während des Vorganges der Induction und der Salzsäurebildung fortdauernd vor sich gehen und trägt auch seinerseits noch etwas zur Verlängerung der Inductionsdauer bei. Dies ist wohl auch die Ursache, warum die Dauer der Induction mit abnehmender Lichtstärke stärker zunimmt, als die Lichtintensität sich verringert, weil die Zurückbildung der Zwischensubstanz nur von dem absoluten Werth ihrer Menge abhängig ist, also bei geringerer Lichtstärke die Menge, die in jedem Augenblick zerstört wird, im Verhältniss zu der neu gebildeten einen grösseren Werth hat, als bei grösserer Lichtintensität.

Zum Schluss möchte ich den hauptsächlichsten Inhalt der obigen Arbeit in folgende Sätze zusammenfassen:

1) Der von Bunsen und Roscoe versuchte Nachweis dafür, dass bei der photochemischen Verbindung des Chlorknallgases durch das Licht eine Arbeit geleistet wird, für welche eine äquivalente Lichtmenge verschwindet, ist nicht

zutreffend. Vielmehr liegt der Beweis für jene Behauptung in der That Sache, dass die Menge der gebildeten Salzsäure der Lichtintensität proportional ist.

2) Die erste sichtbare Wirkung des Lichtes auf das Chlorknallgas besteht in einer plötzlich auftretenden und ebenso plötzlich wieder verschwindenden Volumenvermehrung des Gases, deren Grösse der Intensität des wirkenden Lichtes proportional, aber unabhängig ist von dem Stande der Induction und der Menge der gebildeten Salzsäure.

3) Diese plötzliche Volumenvermehrung wird hervorgerufen durch eine momentane Dissociation vorhandener Molecüle, die im Momente des chemischen Umsatzes vor sich geht.

4) Dabei wird zunächst noch keine Salzsäure gebildet, sondern eine Zwischensubstanz.

5) Die langsame Salzsäurebildung durch das Licht findet bloss bei feuchtem Chlorknallgas statt, trockenes Gas ist für nicht sehr intensives Licht unempfindlich.

6) Unter Einwirkung starker Lichtquellen oder grosser Erwärmung explodirt getrocknetes Chlorknallgas ebenso wie feuchtes.

7) Das Zwischenproduct, welches die photochemische Induction hervorruft, und dessen Annahme diese Erscheinung vollständig erklärt, entsteht höchst wahrscheinlich durch Zersetzung des Wasserdampfes.

Berlin, Phys. Inst., August 1887.