

Universitäts- und Landesbibliothek Tirol

Encyklopaedie der Naturwissenschaften

Optik

Winkelman, Adolph

1894

Chemische Wirkungen des Lichtes

Chemische Wirkungen des Lichtes.

Die durch das Licht veranlassten chemischen Veränderungen bezeichnet man als photochemische Prozesse; damit das Licht eine chemische Wirkung ausübe, muss es absorbiert werden. Weil in vielen Fällen die am stärksten brechbaren Strahlen sich durch eine starke chemische Wirkung auszeichnen, werden diese häufig speciell als die »chemisch wirksamen Strahlen« bezeichnet im Gegensatz zu den übrigen Strahlen, denen diese Eigenschaft abgehen soll. Diese Unterscheidung ist aber unzulässig, weil alle Strahlen im Stande sind, photochemische Prozesse zu veranlassen. Da die Wirkung durch die Absorption bedingt ist, so hängt eben diese Wirkung nicht allein von der Natur der Strahlen sondern ebenso von der Natur des Körpers ab, auf den die Strahlen wirken sollen. — Durch die neuern Untersuchungen von H. W. VOGEL¹⁾ und J. M. EDER²⁾ ist festgestellt, dass ausser der Absorption des lichtempfindlichen Körpers selbst auch die Absorption von beigemengten Stoffen für den photochemischen Process von grosser Wichtigkeit werden kann. Die Silberverbindungen von Chlor, Brom und Jod, die als solche für die gelben und rothen Strahlen fast unempfindlich sind, können durch beigemengte Stoffe, die die genannten Strahlen absorbiren, viel lichtempfindlicher gemacht werden; man nennt solche Körper, welche die Lichtempfindlichkeit zu steigern vermögen, Sensibilisatoren; durch Zusatz von Eosin, Erythrosin, Naphtolblau, Cyanin, Coerulein kann man photographische Platten für Grün, Gelb, Roth und sogar Ultraroth empfindlich machen.

Die Wirkung des Lichtes auf die Körper kann sich in verschiedener Weise äussern; das Licht kann hervorbringen 1) Verbindung, 2) Zersetzung, 3) Molekularveränderungen.

1) **Verbindung.** Chlor und Wasserstoff vereinigen sich im Licht zu Chlorwasserstoffsäure, während sie im Dunkeln getrennt bleiben. Bei Einwirkung von direktem Sonnenlicht erfolgt die Verbindung so heftig, dass Explosion eintritt; je schwächer das wirksame Licht ist, um so langsamer vereinigen sich die beiden Gase³⁾. Sobald Chlor vom Licht bestrahlt wird, tritt das Bestreben, sich mit Wasserstoff zu verbinden, so stark auf, dass es oft Wasserstoff aus andern Verbindungen ausscheidet, um sich selbst damit zu verbinden. Chlorwasser wird deshalb unter Einwirkung von Licht in Salzsäure und Sauerstoff zersetzt. Auch Bromwasser wird zersetzt, aber viel langsamer als Chlorwasser⁴⁾; Jodwasser wird dagegen durch das Licht nicht chemisch verändert.

2) **Zersetzung.** Zu den chemischen Zersetzungen, welche das Licht bewirkt, sind die schon genannten (Chlorwasser und Bromwasser) zu rechnen. Aus wässerigen Lösungen von Jodkalium, Jodcadmium und Jodlithium wird bei Gegenwart von Säuren — Salzsäure und Schwefelsäure sind wirksamer als organische Säuren — durch die Einwirkung des Lichtes Jod frei. —

1) H. W. VOGEL, POGG. Ann. 153, pag. 218. 1874; die Photographie farbiger Gegenstände, Berlin bei Oppenheim 1885.

2) J. M. EDER, Wiener Ber. 90. 1884; 92. 1885; 94. 1886.

3) Es ist übrigens zu bemerken, dass, wenn die beiden Gase trocken sind, bei wenig intensiven Lichtquellen überhaupt keine Vereinigung derselben eintritt. Vergl. die später angegebene Beobachtungen von PRINGSHEIM.

4) J. M. EDER. Wiener Ber. 92. 1885.

Besonders hervorragend ist die zersetzende Kraft des Lichtes für die Vegetation; die von den Pflanzen aus der Atmosphäre absorbierte Kohlensäure wird durch die Einwirkung des Lichtes in Kohlenstoff und Sauerstoff zerlegt; ersterer verbleibt der Pflanze und dient zum Aufbau neuer pflanzlicher Theile, letzterer wird von den Pflanzen wieder an die Atmosphäre abgegeben. Diese Kohlensäurezersetzung wird, wie schon JNGENHOUS und SENNEBIER gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts beobachtet haben, nur durch grüne Pflanzentheile bewirkt; die grüingefärbte Substanz der Blätter, das Chlorophyll, ist die Masse, in der die photochemische Wirkung stattfindet¹⁾.

Viele Metallverbindungen werden durch das Licht zersetzt; besonders wichtig sind in dieser Beziehung speciell für die Photographie die Silberverbindungen (Ag J, Ag Br, Ag Cl), welche durch das Licht geschwärzt werden²⁾.

3) Molekularveränderungen. Unter den Molekularveränderungen, welche das Licht hervorzubringen im Stande ist, spielen in neuerer Zeit speciell diejenigen eine besondere Rolle, welche sich bei dem Selen zeigen. Die Sonnenstrahlen verwandeln fein vertheiltes amorphes Selen in krystallinisches. Das krystallinische Selen verändert unter Einwirkung von Lichtstrahlen sein Vermögen die Electricität zu leiten³⁾, und zwar leitet es bei Beleuchtung besser als im Dunkeln⁴⁾. Auf dieser Eigenschaft beruht das von BELL construirte Photophon, welches geeignet ist, mit Hilfe von Lichtstrahlen die menschliche Sprache in grössere Entfernungen zu übertragen. Eine dünne Platte aus krystallinischem Selen wird nebst einem Telephon in den Schliessungskreis einer galvanischen Batterie eingeschaltet. An der entfernten Station ist ein ebener biegsamer Spiegel aufgestellt, der die auf ihn fallenden Lichtstrahlen durch Reflexion auf die Selenplatte wirft. Spricht man von der Rückseite gegen den Spiegel, so tritt eine wechselnde Biegung des Spiegels ein, er wird bald convex, concav oder eben; hierdurch wird die Intensität des auf die Selenplatte fallenden Lichtes in gleicher Periode geändert und in Folge der dadurch eintretenden Widerstandsänderung der Selenplatte wird die Stromstärke der Batterie den gleichen periodischen Schwankungen unterliegen; die letzteren bedingen endlich periodische Bewegungen der Telephonplatte, welche gehört werden.

Ausser den Molekularveränderungen des Selens mögen noch folgende Erwähnung finden: weisser Phosphor wird im Sonnenlichte roth, Zinnober wird im Lichte schwarz.

Messungen der chemischen Lichtwirkung.

1) Apparate. Um die Gesetze der photochemischen Wirkung zu ermitteln, sind verschiedene Apparate benutzt worden, die man Actinometer nennt. Die Einwirkung des Lichtes auf ein Gemenge von Chlor und Wasserstoff wurde zuerst von DRAPER⁵⁾ zur Construction eines Apparates verwendet, der aber, wie

¹⁾ Genauere Darstellungen des Vorganges finden sich in den botanischen Lehrbüchern.

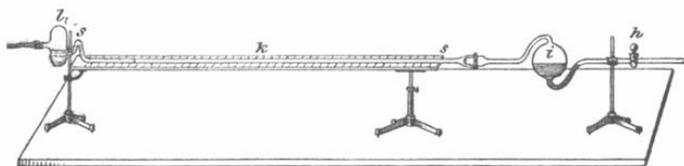
²⁾ Eine ausführliche Zusammenstellung nebst Literaturangaben findet man in EDER, Die chemischen Wirkungen des Lichtes. 2. Aufl. Halle 1891.

³⁾ SALE, POGG. Ann. 150, pag. 333. W. SIEMENS, Berl. Ber. 1876, 1877. Gesammelte Abhandl. I, pag. 270, 290.

⁴⁾ Indessen ist durch HESEUS (EXNER Rep. 20, pag. 490. 1884) und KALISCHER (WIED. Ann. 32, pag. 108. 1887) nachgewiesen, dass unter bestimmten Bedingungen das Minimum der Leitungsfähigkeit des Selens nicht im Dunkeln liegt.

⁵⁾ DRAPER, Phil. Mag. 23, pag. 401. 1843.

BUNSEN und ROSCOE nachwiesen, verschiedene Mängel besitzt, die eine genaue Bestimmung der photometrischen Wirkung nicht zulassen. Die beiden zuletzt genannten Forscher construirten dann einen neuen Apparat, welcher gleichfalls auf der Lichtempfindlichkeit eines Gemenges von Chlor und Wasserstoff beruht, aber nicht die beim DRAPER'schen Apparat erkannten Fehler besitzt. Um ein Gemenge von gleichen Volumtheilen Chlor und Wasserstoff zu erhalten, — die genaue Zusammensetzung nach gleichen Volumtheilen ist wegen der hierdurch bedingten Lichtempfindlichkeit von grosser Wichtigkeit — wurde von BUNSEN und ROSCOE reine Salzsäure zwischen Kohlenelektroden der Elektrolyse unterworfen und das so entwickelte Gasgemenge wurde längere Zeit (6—8 Tage) durch den Apparat geführt, der in Fig. 440 abgebildet ist¹⁾.



(Ph. 440.)

Das Gefäss *i* dient als Insulationsgefäss; es hat nur wenige Millimeter Dicke. Rechts von *i* befindet sich der Hahn *h*, links das Schliffstück *s*, welches ein Scalenrohr *k* aufnimmt; letzteres mündet in ein weiteres Gefäss *l*. Das Gefäss *l* ebenso wie ein Theil des Gefässes *i* sind mit Wasser gefüllt. Beim Durchleiten des Chlorknallgases sättigt sich das Wasser allmählich mit demselben, dann wird der Hahn *h* geschlossen. Fällt Licht auf *i*, so wird Salzsäure gebildet, die von dem Wasser in *i* absorbirt wird; in Folge der Volumverminderung des Chlorknallgases bewegt sich der Wasserfaden in dem Scalenrohr von *l* nach *i* und aus der Grösse der Verschiebung lässt sich die Menge des verschwundenen Chlorknallgases und daraus die wirksame Lichtmenge bestimmen.

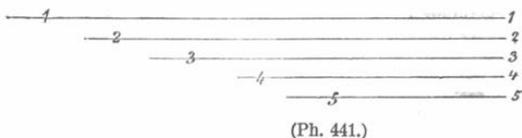
Ausser dem eben beschriebenen Actinometer haben BUNSEN und ROSCOE für bestimmte Zwecke noch ein anderes benutzt, welches auf der photographischen Wirkung des Lichtes beruht²⁾. Sie verwendeten Chlorsilberpapier, welches durch das Licht geschwärzt wird und zwar um so intensiver, je grösser die Lichtstärke und je länger die Dauer der Beleuchtung ist. Um eine genau bestimmte Abstufung der Schwärzung zu haben, benutzten die beiden Forscher ein Pendel, das an seinem Ende ein dünnes, geschwärztes Glimmerblatt besass; dieses konnte durch die Schwingung des Pendels über einen in einer Metallfläche befindlichen schmalen Schlitz hin und her geschoben werden. Unterhalb des Schlitzes befand sich das lichtempfindliche Papier, dessen einzelne Punkte durch jede Pendelschwingung eine bestimmte aus der Schwingungsdauer und der Amplitude des Pendels zu berechnende Zeit der Lichtwirkung ausgesetzt waren. Man erhielt auf diese Weise einen Streifen, dessen Schwärzung von einem Ende zum andern stetig abnahm. Ferner zeigten BUNSEN und ROSCOE, wie sich ein photographisches Normalpapier von stets gleicher Empfindlichkeit und eine Normalchwärzung von stets gleichbleibender Beschaffenheit herstellen liess; mit diesen Hilfsmitteln war es möglich, die chemische Wirkung bestimmter Lichteffecte, die zu verschiedenen Zeiten nur kurze Zeit wirksam gewesen waren, mit

1) BUNSEN und ROSCOE, POGG. Ann. 100, pag. 43. 1857.

2) BUNSEN und ROSCOE, POGG. Ann. 117, pag. 531. 1862.

einander zu vergleichen. Speciell für die Untersuchung der chemischen Wirkungen des Himmels- und Sonnenlichtes wurde die eben beschriebene Vorrichtung benutzt.

Ein sehr einfaches Actinometer ist von H. VOGEL¹⁾ angegeben. Dasselbe besteht 1) aus einer halbdurchsichtigen Papierscala, deren Durchsichtigkeit von einem Ende zum andern gradweise (nicht stetig) abnimmt, 2) aus einem lichtempfindlichen Chromatpapier, welches unter dieser Scala dem Licht exponirt wird. Um die Scale zu erhalten, schichtet man eine Anzahl völlig gleicher transparenter Blätter terrassenförmig übereinander, wie die Fig. 441 zeigt.



(Ph. 441.)

Unter dieser Scala wird das lichtempfindliche Chromatpapier gelegt, welches sich durch die Einwirkung des Lichtes braun färbt. Ist das Produkt aus Belichtungsdauer und Lichtstärke nur klein, so wird das Licht nur an der Stelle auf dem Chromatpapier eine Wirkung ausüben, welche unter einem Blatt liegt, diejenigen Stellen dagegen, welche unter zwei oder mehr als zwei Blättern liegen, werden keine Veränderungen zeigen. Je grösser also das Produkt aus Lichtstärke und Belichtungsdauer ist, um so weiter nach dem dickeren Ende der Scala hin wird das Chromatpapier die Wirkung des Lichtes anzeigen. Um die Grenze der Lichtwirkung leichter zu erkennen, sind auf der Scala schwarze Zahlen und Zeichen aufgedruckt; diese lassen das Licht nicht durch und werden daher, wenn das Chromatpapier ringsum afficirt ist, weiss auf braunem Grunde sichtbar²⁾.

2) Gesetze. a) BUNSEN und ROSCOE bewiesen durch eine grosse Reihe von Beobachtungen³⁾ mit Hilfe des Pendelapparates, dass das Produkt aus Lichtintensität und Beleuchtungsdauer gleiche Schwärzung auf dem Chlorsilberpapier hervorbringt, dass also der photochemische Effect gleich dem Produkt aus Intensität und Zeitdauer ist.

b) Ebenso wie für die optische Wirkung gilt auch für die photochemische Wirkung des Lichtes der Satz, dass die durch eine absorbirende Substanz durchgehende Lichtmenge J der auffallenden J_0 proportional ist, gleichgültig, welche Grösse die Intensität selbst hat. Es wirkte das Licht einer Lampenflamme aus verschiedenen Entfernungen auf das Insulationsgefäss und, nachdem die Intensität J_0 gemessen war, wurde ein mit Chlor gefüllter Cylinder, der durch parallele Spiegelglaswände geschlossen war, in den Gang der Lichtstrahlen eingeschaltet und dann die Intensität J gemessen. Das Resultat war folgendes⁴⁾:

1) H. VOGEL, POGG. Ann. 34, pag. 146. 1868.

2) ROSCOE hat später (POGG. Ann. 151, pag. 268. 1874) ein selbstregistrirendes Instrument beschrieben. Eine ausführliche Darstellung der zahlreichen Instrumente findet man in EDER, Die chemischen Wirkungen des Lichtes. Halle a. S. 1891.

3) BUNSEN und ROSCOE, POGG. Ann. 117, pag. 536. 1862.

4) BUNSEN und ROSCOE, POGG. Ann. 101, pag. 237. 1857.

No. der Versuche	1	2	3	4	5	6	7	8	
\mathcal{I}_0	13·52	13·20	12·85	13·51	7·21	8·34	12·39	12·84	
\mathcal{I}	3·63	3·63	3·79	3·79	2·11	2·44	3·69	3·69	
Verhältniss $\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}_0}$.	0·267	0·275	0·295	0·281	0·293	0·293	0·298	0·287	Mittel 0·286
Abweichung } vom Mittel }	-0·019	-0·011	+0·009	-0·005	+0·007	+0·007	+0·012	+0·001	

Wie man sieht, sind die Verhältnisse $\frac{\mathcal{I}}{\mathcal{I}_0}$ sehr nahe einander gleich. Es lässt sich aus dieser Thatsache leicht die Absorption als Function der durchstrahlten Schichtdicke ableiten.

Die Intensität des auffallenden Lichtes sei J_0 ,
 die Intensität des durchgehenden Lichtes, wenn die Schichtdicke 1 passiert ist, sei J_1 ,
 " " " " " " " " 2 " " " J_2
 " " " " " " " " 3 " " " J_3
 .
 .
 " " " " " " " " d " " " J_d ,

so ist

$$\frac{J_0}{J_1} = \frac{J_1}{J_2} = \frac{J_2}{J_3} = \dots \dots \dots \frac{J_{d-1}}{J_d} = x,$$

daher

$$J_0 = x \cdot J_1 = x^2 \cdot J_2 = \dots \dots = x^d \cdot J_d.$$

Ist die Schichtdicke, durch welche die Intensität auf $\frac{1}{10}$ der auffallenden abgeschwächt wird, gleich $\frac{1}{\alpha}$, so ist

$$J_0 = x^{\frac{1}{\alpha}} \cdot \frac{J_0}{10} \quad \text{oder} \quad \log x = \alpha.$$

Hiermit folgt aus $J_0 = x^d \cdot J_d$

$$\alpha = \frac{1}{d} \cdot \log \frac{J_0}{J_d}.$$

Die Grösse α nennen BUNSEN und ROSCOE den Extinctionscoefficienten; derselbe wird mittelst der letzten Gleichung aus den Grössen J_0 , J_d und d bestimmt.

c) Optische und chemische Extinction. Lässt man Licht durch Chlorgas fallen, so wird ein nicht unbeträchtlicher Theil desselben absorbirt. Um den Extinctioncoefficienten zu erhalten, ist auf den Verlust des Lichtes Rücksicht zu nehmen, welcher durch die Reflexion der das Gas abschliessenden Wände veranlasst wird. BUNSEN und ROSCOE¹⁾ fanden so als Mittel aus mehreren Versuchen 0·00582 für α oder 171·7 für $\frac{1}{\alpha}$, wenn eine Lampenflamme als Lichtquelle benutzt wurde, d. h. geht das Licht der genannten Lichtquelle durch eine Chlorschicht (Druck 760 mm, Temperatur 0°) von 171·7 mm, so wird die Intensität auf 1/10 abgeschwächt. Ebenso untersuchten die beiden Forscher die Extinction, wenn dem Chlorgase verschiedene Mengen Luft, die für sich allein keine bemerkbare Extinction bei kurzer Schichtlänge ausübt, beigemischt waren; hier er-

¹⁾ BUNSEN und ROSCOE, POGG. Ann. 101, pag. 250. 1857.

gab sich bei Reduction auf 760 *mm* und 0° nahe der gleiche Werth wie früher, nämlich 174·3 für $\frac{1}{\alpha}$. Das Mittel ist $\frac{1}{\alpha} = 173\cdot3$; $\alpha = 0\cdot00577$.

Das Licht, welches das Chlor für sich allein absorbiert, dient nicht zur chemischen Wirkung, sondern zur Erwärmung des Gases; BUNSEN und ROSCOE nennen den soeben angegebenen Extinctionscoefficienten den optischen. »Wird kein Licht bei der photochemischen Action verbraucht, so muss der optische Extinctionscoefficient auch im durchstrahlten Chlorknallgase unverändert bleiben; geht dagegen ausser der optisch ausgelöschten auch noch eine der chemischen Action äquivalente Lichtmenge verloren«, so muss der Extinctionscoefficient im Chlorknallgase grösser sein. Im ersten Falle würde das Licht die chemischen Kräfte bloss auslösen, im letzteren eine Umsetzung in die bei der Verbindung des Wasserstoffs mit dem Chlor geleistete Arbeit erleiden.

Um den chemischen Extinctionscoefficienten α_1 im Chlorwasserstoffgemisch zu bestimmen, kann man nicht unmittelbar die Versuche so ausführen wie bei der Untersuchung des Chlor, weil eine photochemische Induction auftritt, eine Erscheinung, die wir unter d) besprechen werden. BUNSEN und ROSCOE haben deshalb den chemischen Extinctionscoefficienten aus den chemischen Wirkungen abgeleitet, welche von gleichen Lichtmengen in verschieden langen Schichten des Gasgemisches hervorgebracht werden. Die chemische Wirkung w ist direkt proportional der Intensität des Lichtes. Ist deshalb die Intensität an einer bestimmten Stelle, die um z vom Anfange entfernt liegt, gleich J , so ist die chemische Wirkung auf der kleinen Strecke dz gleich

$$N \cdot J \cdot dz,$$

wo N eine Constante bezeichnet.

Ist die Intensität des Lichtes bei seinem Eintritt J_0 , so ist die Intensität J , nachdem die Strecke z durchlaufen ist

$$J = J_0 \cdot x^{-z},$$

wo $\log x = \alpha$, den chemischen Extinctionscoefficienten, um dessen Bestimmung es sich handelt, darstellt.

Die chemische Wirkung W_1 auf der ganzen Strecke z_1 ist deshalb

$$W_1 = \int_0^{z_1} N \cdot J_0 \cdot x^{-z} \cdot dz = \frac{N \cdot J_0}{\log_{\text{nat}} x} (1 - x^{-z_1}).$$

Ebenso findet man den entsprechenden Ausdruck W_2 für eine Strecke z_2 und daher

$$\frac{W_1}{W_2} = \frac{1 - x^{-z_1}}{1 - x^{-z_2}} = \frac{1 - 10^{-\alpha_1 \cdot z_1}}{1 - 10^{-\alpha_1 \cdot z_2}}.$$

Aus dieser Gleichung lässt sich α_1 berechnen. Es wurde gefunden $\frac{1}{\alpha_1} = 234$ *mm*; d. h. in einer Chlorwasserstoffmischung, die aus gleichen Theilen Chlor und Wasserstoff besteht, den Druck 760 *mm* und die Temperatur 0° hat, muss das benutzte Licht die Strecke von 234 *mm* durchlaufen, damit es auf $\frac{1}{10}$ seiner Intensität herabgedrückt werde. Wäre der Wasserstoff durch ein Gas ersetzt, welches keine chemische Wirkung zulässt und keine optische Extinction bewirkt, so würde die entsprechende Strecke $2 \cdot 173\cdot3 = 346\cdot6$ *mm* gewesen sein. Während also der Extinctionscoefficient in dem Chlorwasserstoffgemisch $\alpha = \frac{1}{234} = 0\cdot00427$ ist, hat dasselbe in reinem Chlor gleicher Verdünnung nur den Werth $\frac{1}{346\cdot6} = 0\cdot00289$.

Die Differenz dieser Werthe giebt den Extinctionscoefficienten für diejenigen Strahlen allein, welche bei der chemischen Wirkung verbraucht werden, gleich 0.000138; d. h. von der gesammten Strahlenmenge einer Gasflamme, die durch das Chlorknallgas absorhirt wird, wird etwa $\frac{1}{3}$ (genau $\frac{138}{427}$) zu einer chemischen Arbeit verwandt.

Es sind von BUNSEN und ROSCOE ganz ähnliche Versuche mit dem Himmelslicht ausgeführt; das Resultat derselben war, dass die chemische Wirkung ebenso wie die optische zu verschiedenen Tageszeiten beträchtliche Unterschiede zeigt.

d) Photochemische Induction. Die Wirkung des Lichtes auf ein Gemisch von Chlor und Wasserstoff tritt, wie schon DRAPER gefunden hat, nicht momentan ein, sondern es ist dazu eine bestimmte Dauer der Bestrahlung nöthig. DRAPER glaubte, dass das Chlor durch Insolation in einen bleibenden, erst nach Wochen wieder verschwindenden allotropischen Zustand übergehe, in welchem es sich von dem gewöhnlichen Chlor durch eine grössere Verbindungsfähigkeit unterscheidet. BUNSEN und ROSCOE haben aber gezeigt, dass diese Auffassung DRAPER's unhaltbar ist, dass vielmehr zwischen Chlor und Wasserstoff ein Verbindungswiderstand besteht, der erst aufgehoben werden muss, ehe die Verbindung erfolgt; diese Aufhebung erfolgt durch die Wirkung des Lichtes. Den Act, durch den der Verbindungswiderstand verringert und deshalb der Zustand einer grösseren Verbindungsfähigkeit durch das Licht herbeigeführt wird, nennen BUNSEN und ROSCOE photochemische Induction. Bestimmt man bei constant gehaltener Bestrahlung die Salzsäuremengen, welche während einer Minute in den einzelnen Perioden der Bestrahlung sich bilden, so findet man mit der Zeit wachsende Zahlen, die erst nach längerer Dauer einen constanten Werth annehmen.

Beispiele: Bei Bestrahlung mit diffusem Sonnenlicht war in den ersten 2 Minuten keine Salzsäurebildung wahrzunehmen, dann begann die Bildung, die wachsende Zahlen lieferte bis zur 11. Minute; erst dann wurden die Zahlen constant, d. h. in jeder folgenden Minute wurde die gleiche Menge Salzsäure gebildet. Bei Bestrahlung mit Lampenlicht zeigte ein Versuch in den ersten 5 Minuten keine Wirkung, von der 10. Minute an wurde die Wirkung constant. Durch vielfach abgeänderte Versuche zeigten BUNSEN und ROSCOE¹⁾:

1) dass die photochemische Induction um so mehr verzögert wird (d. h. die Zeit bis zum Eintritt der Maximalwirkung um so grösser wird), je länger unter sonst gleichen Umständen die durchstrahlte Gassäule ist;

2) dass die Zeit der Bestrahlung, welche nöthig ist, um die erste Wirkung hervorzubringen, mit wachsender Lichtstärke abnimmt, und zwar schneller abnimmt, als der Zunahme der Lichtstärke entspricht.

3) dass die Zeit, welche vom Beginn der Induction (d. h. der Salzsäurebildung) bis zur Maximalwirkung verfliesst, mit wachsender Lichtstärke abnimmt, und zwar langsamer abnimmt, als der Zunahme der Lichtstärke entspricht;

4) dass der unter dem Einflusse der Lichtbestrahlung aufgehobene Verbindungswiderstand sich sehr bald von selbst im Dunkeln wiederherstellt.

Wird dem empfindlichen Gemische von Chlor und Wasserstoff eine kleine Menge eines Gases beigemischt, so wird die photochemische Wirkung in vielen Fällen ganz bedeutend geändert. Die Versuche von BUNSEN und ROSCOE be-

¹⁾ BUNSEN und ROSCOE, POGG. Ann. 100, pag. 488. 1857.

ziehen sich zunächst auf den Zusatz von geringen Mengen Wasserstoff resp. Sauerstoff, die gleichzeitig mit dem Chlorknallgase durch eine Stromabzweigung elektrolytisch entwickelt wurden. War dem normalen Gemisch, in welchem Wasserstoff und Chlor in gleichen Volumen enthalten sind, 0·003 Wasserstoff zugefügt, so dass die Volume von Wasserstoff zu Chlor sich verhielten, wie 1003:1000, so wurde die pro Minute durch das Licht ausgeübte Maximalwirkung von 43·47 auf 16·40, d. h. im Verhältniss von 100 zu 37·8 vermindert. Ein Sauerstoffzusatz wirkt noch stärker: die Maximalwirkung des Lichtes wurde durch einen Zusatz von 0·005 Sauerstoff von 100 auf 9·7 und durch einen Zusatz von 0·013 Sauerstoff von 100 auf 2·7 herabgedrückt. Dabei zeigte sich, dass die durch den Zusatz von Sauerstoff verminderte Maximalwirkung in kürzerer Zeit erreicht wird, als das allerdings beträchtlich grössere Maximum der normalen Mischung. Chlor wirkt dagegen viel schwächer; ein Zusatz von 0·01 Chlor bedingt eine Abnahme von 100 auf 60·2, ein Zusatz von 0·18 Chlor eine Abnahme von 100 auf 41·2. Endlich hat ein kleiner Zusatz von Chlorwasserstoffsäure keinen bemerkbaren Einfluss auf die photochemische Induction, wenigstens zeigte ein Zusatz von 0·13 einen solchen nicht.

Lässt man zu dem belichteten normalen Gase, in welchem das Maximum der Wirkung bereits eingetreten ist, normales Gas hinzutreten, welches noch nicht belichtet war, so nimmt die photochemische Wirkung sofort ab und es dauert einige Zeit, bis das Maximum sich wieder herstellt. Es verhält sich also nicht-inducirtes Gas gegen inducirtes wie ein substantiell verschiedener Körper¹⁾. Mit dieser Beobachtung steht die früher erwähnte Thatsache, dass die photochemische Wirkung um so mehr verzögert wird, je länger unter sonst gleichen Umständen die durchstrahlte Gassäule ist, in unmittelbarem Zusammenhang. Denn da zuerst nur die vordersten Schichten inducirt werden, und da in Folge der Diffusion die tiefer liegenden, noch nicht inducirtten Schichten sich mit den ersten mischen, so hat man hier denselben Vorgang, der eben besprochen ist und der sich nach aussen dadurch zeigt, dass eine Verzögerung der Wirkung eintritt.

Die Erklärung der Einwirkung von Beimischungen auf den photochemischen Effekt geben BUNSEN und ROSCOE, indem sie das Wesen der Katalyse näher betrachten²⁾. Die Phänomene der chemischen Verwandtschaft beruhen auf specifischen Anziehungen, die zwischen den Theilchen verschiedener Körper stattfinden. Diese Anziehungen bleiben auch dann noch bestehen, wenn die Theilchen verhindert werden, der Anziehung Folge zu leisten, also sich chemisch zu verbinden. Wenn zu den beiden Theilchen *a* und *b*, welche sich zu verbinden streben, ein drittes Theilchen *c* tritt, so wird der Zug, mit dem *a* und *b* sich zu verbinden streben, ein anderer geworden sein, wie früher, als *c* noch nicht da war; der jetzt vorhandene Zug wird die Resultirende aller Kräfte sein, die von *a*, *b* und *c* ausgehen. Der Contact eines dritten Körpers kann deshalb den Zug vermehren oder vermindern, welcher zwischen den beiden zuerst betrachteten Körpern vorhanden war.

E. PRINGSHEIM³⁾ hat darauf hingewiesen, dass die Bestimmung des chemischen Extinctionscoëfficienten durch BUNSEN und ROSCOE nicht einwandfrei ist. Der Gedankengang ist folgender: Trotz der grossen chemischen Verwandtschaft,

¹⁾ l. c., Bd. 100, pag. 499.

²⁾ l. c. Bd. 100, pag. 497.

³⁾ E. PRINGSHEIM, WIED. Ann 32, pag. 384. 1887.

welche die Chlor- und Wasserstoffmoleküle besitzen, werden sie durch eine unbekanntere Ursache verhindert, derselben zu folgen. Wird das Hinderniss durch das Licht beseitigt, so bewirkt die Verwandtschaft die chemische Verbindung; zu dieser Verbindung ist aber keine äussere Arbeit nöthig, sondern es wird dabei eine grosse Wärmemenge frei, also Arbeit gewonnen. Von diesem Gesichtspunkte aus besteht die Lichtwirkung in einer Auslösung der zwischen dem Chlor- und Wasserstoff wirkenden Verwandtschaftskräfte; es fragt sich aber, ob zu dieser Auslösung nur eine verschwindend kleine Kraft genügt, oder ob zur Auslösung der Affinität zwischen je einem Chlor- und Wasserstoffmolekül eine bestimmte Arbeit erforderlich ist, für welche eine äquivalente Lichtmenge verschwindet. Aus der Differenz der beiden Extinctionscoefficienten α_1 und α haben BUNSEN und ROSCOE das letztere geschlossen und in der Differenz dieser beiden Grössen ein relatives Maass für die Grösse der chemischen Arbeit erblickt. Sie setzen dabei voraus, dass die optische Extinction in dem Chlorwasserstoffgemisch in ganz der gleichen Weise stattfindet, wie in dem Chlor selbst, wenn es allein der Bestrahlung ausgesetzt ist. Da in dem letzteren Falle die absorbirte Lichtmenge nur zur Erwärmung verbraucht wird, so wird also vorausgesetzt, dass auch in dem Chlorwasserstoffgemisch ein gleicher Antheil der absorbirten Lichtmenge zur Erwärmung verwandt werde, also chemisch unwirksam sei. Diese Voraussetzung ist aber nicht bewiesen, und es ist, wie PRINGSHEIM hervorhebt, gar nicht nöthig, »dass die von den Chlormolekülen optisch absorbirte Lichtmenge in dem Chlorwasserstoffgemisch lediglich als Wärme zur Geltung kommt, sondern es ist sehr wohl denkbar, ja sogar wahrscheinlich, dass sie ganz oder theilweise zu chemischer Arbeit verwendet wird.« Wenn hiernach aus der Differenz der von BUNSEN und ROSCOE bestimmten Extinctionscoefficienten kein sicherer Schluss auf die Grösse der chemischen Arbeit bei der Absorption der Lichtstrahlen gezogen werden kann, so geht andererseits aus zahlreichen Versuchen der genannten Autoren hervor, dass in der That bei dem Akte der photochemischen Wirkung eine Arbeit geleistet wird, für welche eine äquivalente Lichtmenge verschwindet. Es folgt dies aus der Thatsache, dass die chemische Wirkung der Lichtintensität proportional ist; denn da die gebildete Salzsäuremenge der Lichtintensität proportional ist, so folgt, dass die Zahl der chemisch sich verbindenden Theilchen der Menge des absorbirten Lichtes ebenfalls proportional ist.

PRINGSHEIM hat den Vorgang der photochemischen Induction näher untersucht. Es stellte sich hierbei heraus, dass die Feuchtigkeit des Chlorwasserstoffgemisches für die Lichtempfindlichkeit eine grosse Rolle spielt. Ersetzt man das Wasser in dem Absorptionsgefäss durch concentrirte Salzsäure, so wird die photochemische Wirkung auf das Chlorknallgas auf etwa $\frac{1}{50}$ abgeschwächt bei Benutzung einer Petroleumlampe als Lichtquelle. Wurde das Chlorwasserstoffsäuregemisch mit Hilfe von Phosphorsäureanhydrid getrocknet, so brachte diffuses Tageslicht gar keine oder nur eine sehr langsame Umsetzung zu Salzsäure hervor. Es folgt also, dass trocknes Chlorknallgas gegen mässig intensive Lichtquellen vollständig unempfindlich ist und dass die allmähliche chemische Umsetzung des Chlorknallgases unter Wirkung schwacher Lichtquellen und ebenso alle Erscheinungen, welche BUNSEN und ROSCOE bei der photochemischen Induction beobachtet haben, nur unter Mitwirkung von Wasserdampf zu Stande kommen. Bei dieser langsamen Salzsäurebildung tritt nach PRINGSHEIM eine Zwischensubstanz vor der Bildung der Salzsäure auf; diese Zwischensubstanz ruft die photochemische Induction hervor. Ueber die Natur der Zwischensubstanz hat PRINGSHEIM eine volle Sicherheit nicht gewinnen können, aber doch

so viel ermittelt, dass sie höchst wahrscheinlich durch Zersetzung des Wasserdampfes entsteht.

e) Die photochemische Wirkung des Sonnenlichtes. Die photochemische Wirkung der Strahlen verschiedener Wellenlänge ist verschieden, wie schon aus der früheren Bemerkung hervorgeht, dass die rothen und gelben Strahlen in den meisten Fällen nur eine geringe chemische Wirkung auszuüben im Stande sind. Untersucht man das Sonnenspectrum, so hängt das gewonnene Resultat wesentlich von drei Umständen ab.

1) Es macht einen wesentlichen Unterschied, ob man ein prismatisches Spectrum oder ein Diffractionsspectrum verwendet. Im prismatischen Spectrum ist das Licht im Roth dicht zusammengedrängt, im Blau und Violett weit auseinander gezogen; nimmt man deshalb gleich breite Streifen, so haben die Randstrahlen dieses Streifens im Roth eine beträchtlich grössere Differenz der Wellenlänge, als im Violett. Dagegen ist im Diffractionsspectrum, welches durch ein Gitter erzeugt wird, die Beziehung zwischen Streifenbreite und Wellenlängendifferenz von der Farbe unabhängig; man bezeichnet ein solches Spectrum als ein normales.

2) Das Sonnenlicht wird von der Erdatmosphäre zum Theil absorhirt; diese Absorption ist sehr wechselnd und zwar nicht bloss in Bezug auf die Summe der Wirkungen, sondern auch für das Intensitätsverhältniss der einzelnen Strahlen. Es wird deshalb eine Intensitätscurve der photochemischen Wirkung des Sonnenspectrums ein sehr verschiedenes Aussehen gewinnen können je nach den Absorptionsverhältnissen der Atmosphäre. Wir wollen deshalb auf eine Wiedergabe einer solchen Curve, wie sie von verschiedenen Forschern ermittelt wurde, verzichten und nur die Bemerkung machen, dass nach den Beobachtungen von BUNSEN und ROSCOE¹⁾ die photochemische Wirkung im Sonnenspectrum sich etwa folgendermaassen darstellte. Von der FRAUNHOFER'schen Linie *A* bis *C* (im Roth) war eine Wirkung nicht wahrzunehmen; zwischen *C* und *D* begann die Wirkung, die sehr schwach blieb, bis hinter *E*; dann wächst dieselbe sehr schnell bis etwa in der Mitte von *G* und *H*; hierauf nimmt sie ab bis nahe *H*, wächst nochmals bis *J*, um dann wieder abzunehmen, sodass sie hinter *I* unmerklich wird. Durch LANGLEY²⁾ ist festgestellt, dass die Atmosphäre die brechbarsten Strahlen am meisten absorhirt; in Procenten ausgedrückt werden folgende Mengen der einzelnen Strahlengattungen durch die Atmosphäre hindurchgelassen:

	Ultraviolett	Violett	Blau	Grünlichblau	Gelb	Roth	Ultraroth
Proc.	39	42	48	54	63	70	76

3) Es hängt die photochemische Wirkung der Sonnenstrahlen von der Natur des absorbirenden Körpers ab, so dass das Intensitätsverhältniss der verschiedenen Strahlen auch hierdurch bedingt wird. Hieraus geht hervor, dass die Beobachtungen über die Vertheilung der photochemischen Wirkung im Sonnenspectrum nicht verallgemeinert werden dürfen, sondern nur für die speciellen Verhältnisse, unter denen sie angestellt wurden, Gültigkeit haben.

A. WINKELMANN.

¹⁾ BUNSEN und ROSCOE, POGG. Ann. 108, pag. 270. 1859.

²⁾ LANGLEY, Researches on solar heat etc. Washington 1884.