

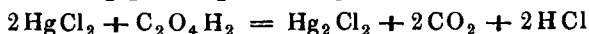
Nach den mir heute durch No. 1 dieser Berichte zugehenden Mittheilungen Ladenburgs sind auch Hyoscyamin und Atropin isomer. Es entsteht somit die Frage, ob Belladonnin und Hyoscyamin verschiedene Basen oder ein und dieselbe sind, und werde ich bei Fortsetzung der Untersuchung des Belladonnins auch diese Frage zu entscheiden suchen.

Hannover, Laborat. der techn. Hochschule, 28. Januar 1880.

**47. Josef Maria Eder: Ein neues chemisches Photometer mittelst Quecksilberoxalat zur Bestimmung der Intensität der ultravioletten Strahlen des Tageslichtes und Beiträge zur Photochemie des Quecksilberchlorides.**

[Vorgelegt der k. Akademie d. Wissenschaften zu Wien am 16. October 1879.]  
(Eingegangen am 26. Jan. 1880; verlesen in der Sitzung von Hrn. A. Pinner.)

Es wurde von der Beobachtung ausgegangen, dass das Quecksilberchlorid im Sonnenlichte besonders leicht reducirt wird, sobald es mit organischen Substanzen gemengt ist. Diese gemischten Lösungen scheiden im Lichte Quecksilberchlorür theils in reinem, theils in unreinem Zustande aus. Von vielen organischen Substanzen (Oxalsäure, Ameisensäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure, Seignettesalz, Rohrzucker, Traubenzucker, Mannit, Tannin, Pyrogallussäure) wurde die Oxalsäure und noch mehr das Ammoniumoxalat, in wässriger Lösung mit Quecksilberchlorid gemischt, als besonders lichtempfindlich erkannt; das ausgeschiedene Quecksilberchlorür ist rein. — Die gemischten Lösungen von Quecksilberchlorid und Oxalsäure werden am schnellsten im Lichte zersetzt, wenn sie möglichst viel Quecksilberchlorid enthalten und etwa so viel Oxalsäure als der Zersetzungsgleichung für den photochemischen Process

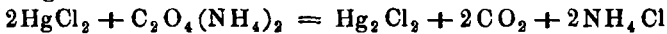


entspricht. Wird eine grössere Menge Oxalsäure als 1.6 pCt. auf 6.5 pCt. Quecksilberchlorid angewendet, so wird die Lichtwirkung nicht beschleunigt, bei weniger Oxalsäure aber sehr stark verlangsamt. Wird das Gemisch von Oxalsäure und Quecksilberchlorid dem Lichte ausgesetzt, so wird sie allmählig erschöpft und gegen das Licht immer weniger empfindlich. Diese Trägheit der Lösung tritt bald ein, lange bevor noch die Hälfte des vorhandenen Quecksilberchlorides verbraucht ist; die Zersetzung im Lichte wird rapid langsamer und bleibt schliesslich fast ganz stehen. Die Quecksilberlösung kann wochenlang am Lichte stehen ohne sich zu erschöpfen. Die Ursache der rasch wachsenden Trägheit der Lösung liegt nicht nur in der Abnahme der Concentration des Quecksilberchlorides, sondern hauptsächlich in dem

allmöglichen Entstehen von freier Salzsäure, welche die Zersetzung ganz zu hemmen vermag. Die Zersetzung von Quecksilberchlorid-Oxalsäure ist zu unregelmässig, die photochemische Zersetzung nimmt bei der längeren Belichtung zu rasch ab, so dass auf die Verwendung des Gemisches zur Photometrie verzichtet wurde.

Quecksilberchloridlösung mit Tetraoxalaten (besonders Natriumtetraoxalat, welches am leichtesten löslich ist) zersetzt sich rascher, regelmässiger und vollkommener am Lichte, als das Gemisch mit Oxalsäure.

Am günstigsten verhält sich aber ein Gemisch von Quecksilberchlorid mit neutralem Ammoniumoxalat. Es ist viel lichtempfindlicher (20—100mal) als das Gemisch mit Oxalsäure oder Tetraoxalat. Die lichtempfindliche Lösung, mit welcher das Photometer gefüllt wird, besteht aus 2 Vol. einer Lösung von 40 g Ammoniumoxalat in 1 l Wasser, gemischt mit 1 Vol. einer Lösung von 50 g Sublimat in 1 l Wasser. Dieses Gemisch enthält viel überschüssiges Oxalat, wodurch der Reaction ihre Regelmässigkeit so viel als möglich gesichert wird. Die Zersetzung der Lösung im Lichte geht glatt nach der Gleichung



vor sich. Nur wenn viel überschüssiges Quecksilberchlorid vorhanden ist, tritt eine flüchtige organische Säure, wahrscheinlich Ameisensäure, in geringer Menge auf.

Das Gemisch lässt sich im Finstern unzersetzt aufbewahren und trübt sich bei 6stündigem Erhitzen auf 100° C. bei Lichtabschluss nur äusserst schwach, während im Sonnenlichte in einem Bruchtheile einer Minute schon bei gewöhnlicher Temperatur eine starke Trübung und kurz darauf ein starker Niederschlag von Quecksilberchlorür entsteht.

Vor der Verwendung muss das Gemisch mit Quecksilberchlorür gesättigt werden, was man am besten dadurch erreicht, dass man es so lange dem Lichte aussetzt, bis das sich ausscheidende Quecksilberchlorür eine Trübung bewirkt; dann wird filtrirt.

Je verdünnter die Lösungen, desto schwächer die Lichtwirkung. Jedoch tritt diese allmögliche Verzögerung der photochemischen Wirkung mit der allmöglichen Erschöpfung der Lösung lange nicht so stark ein, wie bei dem Gemisch mit Oxalsäure. Sobald  $\frac{1}{2}$  des in der Lösung enthaltenen Quecksilberchlorides zersetzt sind, muss das Licht auf dieses Gemenge doppelt so lange wirken, als auf das frische Gemenge, um dieselbe Gewichtsmenge Quecksilberchlorür auszuschleiden.

Dauert die Zersetzung der Quecksilberlösung im Lichte lange fort und ist nahezu schon alles Quecksilberchlorid der Lösung zu Chlorür reducirt, so beginnt sich das ausgeschiedene Quecksilberchlorür im überschüssigen Ammoniumoxalat unter dem Einflusse des Lichtes zu schwärzen. Das Quecksilberchlorür wird durch Ammoniumoxalat im

Lichte partiell zu Metall reducirt. Enthält die Lösung aber etwas Quecksilberchlorid (über 0.1 pCt.), so tritt diese Reduction des Chlorüres zu Metall nicht ein, sondern es wird zuerst das in der Lösung befindliche Chlorid zu Chlorür reducirt.

In der Wärme verläuft die photochemische Zersetzung der Quecksilberlösung rascher als in der Kälte. Sie ist bei 50° C. etwa zweimal rascher als bei 0° C. und bei 100° C. sogar 20mal rascher.

Das in der Wärme ausgeschiedene Quecksilberchlorür ist deutlich krystallisirt und zeigt mikroskopische, dem quadratischen System angehörige Tafeln, während in der Kälte sich undeutlich krystallinische Schüppchen bilden.

Um die Angaben des Photometers mit einander vergleichbar zu machen, muss der Einfluss der zunehmenden Verdünnung und wechselnden Temperatur auf die durch den photochemischen Zersetzungsprocess ausgeschiedene Quantität des Quecksilberchlorüres berücksichtigt werden. In der Originalabhandlung sind deshalb diesbezügliche Tabellen angegeben. Ohne die Correction mittelst dieser Tabellen würde das Resultat bei der Ausscheidung eines Grammes pro 100 ccm etwa um 20 pCt. falsch sein, mit der Correction wird die Differenz nur  $\pm 1$  pCt. betragen.

Bei der Untersuchung über die Wirksamkeit der einzelnen Spectralfarben auf das Gemisch ergab sich, dass Roth, Gelb und Gelbgrün ganz unwirksam sind, während die Hauptwirkung den ultravioletten Strahlen zuzuschreiben ist. Es wurde gefunden, dass von 100 Theilen eines am Tageslichte ausgeschiedenen Quecksilberchlorürniederschlages etwa 90 Theile durch die Wirkung der ultravioletten Strahlen ausgeschieden wurden und nur 10 Theile auf die Rechnung des übrigen gesammten sichtbaren Spectrums zu setzen sind. Bei der photochemischen Zersetzung des Gemisches von Quecksilberchlorid und Ammoniumoxalat im Tageslichte sind also hauptsächlich die ultravioletten Strahlen im Spiel. Das Tageslicht, welches durch das lichtempfindliche Gemisch hindurchgegangen ist, wirkt auf ein derartiges Gemisch nicht mehr ein; die wirksamen Strahlen werden also bei der Zersetzung verschluckt.

Der Apparat, in welchem die Quecksilberlösung zur Photometrie verwendet wird, ist ein lichtdichtes Becherglas, welches mit einem übergreifenden Deckel verschlossen ist, in dessen Mitte sich eine Oeffnung befindet, durch welche das Licht fällt. Als Maass der Lichtintensität wird angegeben, wieviel mg Quecksilberchlorür auf einem qcm der dem Lichte dargebotenen, horizontalen Oberfläche ausgeschieden werden.