

## Über die Zersetzung des Eisenchlorides und einiger organischer Ferridsalze im Lichte.

Von Dr. J. M. Eder.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Juli 1880.)

Das Eisenchlorid ist sowohl in festem wie in gelöstem Zustande unveränderlich im Lichte, Gemenge desselben mit gewissen organischen Substanzen werden aber im Lichte rasch zu Eisenchlorür reducirt.

Die erste Beobachtung in dieser Richtung wurde schon vor mehr als 100 Jahren an einer mit Äther vermischten Eisenchloridlösung gemacht, welche damals unter dem Namen Bestuschefische Nerventinctur bekannt war; dieselbe verliert im Lichte ihre gelbe Farbe<sup>1</sup>. Gehlen untersuchte im Jahre 1804 diese Erscheinungen genauer und erkannte, dass das Eisenchlorid zu Chlorür reducirt wird „indem ein Theil des Chlor frei wird und etwas Chloräther bildet“<sup>2</sup>.

Poitevin fand, dass ein Gemisch von Eisenchlorid mit Weinsäure, Glycerin, Alloxantin, insbesondere aber das erstere im Lichte leicht Eisenchlorür bildet<sup>3</sup>. Das belichtete Gemenge von Eisenchlorid und Weinsäure untersuchte ich weiter und fand neben Eisenchlorür und Salzsäure noch ein wenig Ameisensäure auf; bei längerer Belichtung entweicht Kohlensäure.

Ein wässriges Gemisch von Eisenchlorid und Citronensäure wird im Lichte weniger leicht zersetzt, als das mit Weinsäure. Am lichtempfindlichsten fand ich das Gemisch mit Oxalsäure, welches sämtliche hier erwähnte Substanzen an Lichtempfindlichkeit übertrifft. Marchand hat demnach eine glückliche Wahl getroffen, als er ein Gemenge von gleichen Äquivalenten Eisen-

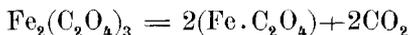
<sup>1</sup> Macquer, Chem. Wörterbuch. 1790. Bd. 6. p. 548.

<sup>2</sup> Gehlen's Jour. Bd. 3. p. 566.

<sup>3</sup> Compt. rend. 1861. Bd. 52. p. 94.

chlorid und Oxalsäure zur Construction seines „Photautitupimeters“ benützte, bei welchem aus der Menge der im Lichte entwickelten Kohlensäure auf die Intensität des Lichtes geschlossen wurde.<sup>1</sup> Dieses Gemisch wird hauptsächlich durch die blauen, dann durch die violetten Strahlen des Spectrums zersetzt, jedoch äussert selbst Gelb und Roth noch eine schwache Wirkung. Selbst die längere Einwirkung von Gaslicht bewirkt schon die Reduction.— Enthält das mit Oxalsäure gemischte Eisenchlorid Salpetersäure, so mischt sich der im Lichte ausgeschiedenen Kohlensäure Stickoxyd bei.

Eine wässerige Lösung von Ferridoxalat zersetzt sich im Lichte glatt nach der Gleichung



denn neben Ferroxalat und Kohlensäure fand ich kein anderes Zersetzungsproduct (Ameisensäure, Kohlenoxyd) auf. Diese Zersetzung beobachtete zuerst Döbereiner im Jahre 1831<sup>2</sup>, später wurde sie von Suckow<sup>3</sup>, Droper<sup>4</sup> und Reynolds<sup>5</sup> weiter untersucht. Als besonders wirksam erwies sich der indigoblaue Theil des Spectrums. Ich überzeugte mich durch einige Versuche, dass bei allen diesen Lösungen die im Lichte reducirte Menge von Eisenchlorür bei steigender Concentration und Temperatur bedeutend wächst. So lange diese Veränderungen nicht genau studirt sind, ist es nicht möglich, mit diesen Lösungen Photometer zu construiren, was früher wiederholt von Draper, Lipowitz und Woods<sup>6</sup> versucht worden war.

Gemenge von Eisenchlorid mit Essigsäure und Ameisensäure, sowie das Ferridacetat und Formiat ist lichtbeständig.

Bei den basischen Ferridoxalaten konnte ich keine Zersetzung im Lichte beobachten.

<sup>1</sup> Etude sur la force chimique dans la lumiere du soleil. 1875. Marchands Eisenlösung für sein Photometer bestand aus 10 Cub. Cent. Eisenchloridlösung von 24° B., 20 Cub. Cent. Oxalsäurelösung von 5 Proc. und ungefähr 70 Cub. Cent. Wasser.

<sup>2</sup> Schweigg. Jour. Bd. 62. p. 90.

<sup>3</sup> Über die chemischen Wirkungen des Lichtes. 1832. p. 27.

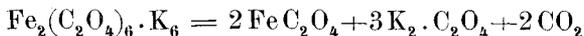
<sup>4</sup> Philos. Mag. 1857. Bd. 51. p. 161. Dingler Polytech. Jour. Bd. 146. pg. 29.

<sup>5</sup> British Jour. of Photography. 1861. p. 9.

<sup>6</sup> Kreutzer's Zeitschrift für Photographie. 1860 und 1861.

Das Kalium-Ferridoxalat, sowie die entsprechenden Natrium- und Ammonium-Doppelsalze erleiden sowohl in festem Zustande, wie in wässriger Lösung eine rasche Veränderung im Lichte, was zuerst Bus sy im Jahre 1838 beobachtete<sup>1</sup>. Im Anschlusse an die von Herrn Valenta und mir gemachte untersuchung über das Ferridoxalat und seine Doppelsalze wurde dieses Verhalten näher untersucht. Die Krystalle der Salze werden im Lichte an der Oberfläche gelb und verlieren ihren Glanz. Die Lichtwirkung setzt sich aber nur sehr allmählig ins Innere fort, wahrscheinlich weil die sich bildende gelbe Kruste das Eindringen von actinischem Lichte erschwert. Nach lange andauernder Lichtwirkung zerfallen die Krystalle. Die gepulverten Salze werden viel rascher ockergelb und enthalten dann, neben unzersetztem Salz, Ferroxalat und sobald Luft hinzutreten konnte, kleine Mengen von basischen Ferridoxalat, welche beiden letzteren beim Behandeln mit Wasser ungelöst bleiben.

Die wässrige Lösung des Kalium-Ferridoxalates zersetzt sich im Lichte rascher, als das feste Salz. Bei Ausschluss von Luft geht der Process nach der Gleichung



vor sich. Ein Theil des Ferroxalates scheidet sich krystallinisch aus, ein Theil aber bleibt in dem Kaliumoxalat als Doppelsalz gelöst. Bei Luftzutritt bildet sich neben den erwähnten Producten noch basisches Ferridoxalat, welches sich als flockige rothbraune Masse ausscheidet. Das letztere ist als ein secundäres Product zu betrachten und rührt von der Oxydation des im Lichte entstandenen Kalium-Ferroxalates her. Zusatz von Oxalsäure hindert die Ausscheidung des basischen Oxydsalzes, indem sich das normale grüne lösliche Oxydsalz bildet.

Ganz ähnlich verhält sich das Natrium- und Ammonium-Ferridoxalat, nur scheidet sich bei diesen im Lichte relativ mehr Ferroxalat unlöslich aus, weil das Natrium- und Ammoniumoxalat ein geringeres Lösungsvermögen für letzteres besitzen.

Auch die citronensauren und weinsauren Eisenoxysalze werden im Lichte reducirt. Das Ferrideitrat und Tartrat

<sup>1</sup> Jour. de Pharm. 1838. — Jour. f. pract. Chem. Bd. 16. p. 345.

geht im Lichte anfangs ohne Gasentwicklung in das Ferrosalz über; später entwickelt sich Kohlensäure. Die Lösung des Ferridtartrates scheidet Ferrotartrat als grünes krystallinisches Pulver aus.

Ammonium-Ferridcitrat wurde schon von Herschel 1842 zur Erzeugung von Lichtbildern benützt<sup>1</sup> und von ihm und Draper<sup>2</sup> die Wirkung des Sonnenspectrums auf dieses Salz studirt. Es zeigt insbesondere eine Empfindlichkeit für Blau und Violett, aber die photochemische Wirkung erstreckt sich bis F.

Bei einigen Eisensalzen bestimmte ich die Grösse der photochemischen Zersetzung im weissen Tageslichte unter möglichst gleichen Umständen, um ein in Zahlen auszudrückendes Verhältniss der chemischen Energie des Lichtes in verschiedenen Fällen zu erhalten. Bei diesen Versuchen wurden Lösungen von äquivalenten Salzgehalt belichtet und dann das Eisenoxydul neben Eisenoxyd nach meiner Methode mittelst Silbernitrat<sup>3</sup> quantitativ bestimmt. Zur Controle wurden colorimetrische Proben mit Ferridcyankalium vorgenommen; diese bestätigten die durch Gewichtsanalyse gefunden Resultate, da sie aber jedenfalls weniger genau als die letzteren sind, führe ich sie nicht speciell an.

Am raschesten wurde im Lichte eine wässrige Lösung von gleichen Molectlen Eisenchlorid und Oxalsäure reducirt. Die Lösungen waren bei den Versuchen von einer solchen Concentration, dass sie 0.75% Eisen enthielten. Auch die Lösung der anderen Substanzen wurde in äquivalenter Menge hergestellt. Als Einheit wurde die aus einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure in einer gewissen Zeit im Lichte entstandene Menge Eisenoxydul (respective Eisenchlorür) = 100 gesetzt.

Grösse der photochemischen Zersetzung von wässrigen Lösungen bei 17 bis 20°C.

Eisenchlorid + Oxalsäure . . . . .	100
Ferridoxalat . . . . .	89
Ammonium-Ferridoxalat . . . . .	80
Kalium-Ferridoxalat . . . . .	78

<sup>1</sup> „On the Action of the Solar Spectrum“, Phil. Transact. 1842. Auch Photogr. Archiv. 1864. p. 467.

<sup>2</sup> Philos. Mag. 1845. Bd. 27. p. 435.

<sup>3</sup> Sitzb. der k. Akad. d. Wissensch. Wien. 1880. Jännerheft.

Ferridtartrat . . . . .	80
Ammonium-Ferridtartrat . . . . .	80
Ammonium-Ferridcitrat . . . . .	15
Eisenchlorid + Citronensäure . . . . .	19
Eisenchlorid + Weinsäure . . . . .	25

Daraus ergibt sich:

1. Dass im Allgemeinen die Ferridsalze mit Oxalsäure oder Weinsäure im Lichte leichter reducirt werden, als mit Citronensäure. Diese Erscheinung hängt offenbar damit zusammen, dass die Oxalsäure und Weinsäure leichter oxydirbar ist, als Citronensäure<sup>1</sup> und durch die Reduction des Ferridsalzes ist ja eine Oxydation der organischen Säure bedingt.

2. Dass das Ferridoxalat im Lichte leichter zersetzlich ist, als seine Alkalidoppelsalze und dass von den letzteren das Kaliumdoppelsalz die geringste Zersetzung erleidet. Es ist bemerkenswerth, dass grössere oder geringere Beständigkeit der Salze gegen das Licht in diesem Falle mit dem Verhalten gegen erhöhte Temperatur parallel läuft, denn durch blosse Erwärmung bei Lichtausschluss wird nur das Ferridoxalat, nicht aber dessen Doppelsalze reducirt.

3. Dass das Chlor vom Eisenchlorid im Lichte bei Gegenwart von Oxalsäure und Citronensäure leichter abgespalten wird, als der Sauerstoff des betreffenden Eisenoxydsalzes. — Dagegen findet bei Gegenwart von Weinsäure das umgekehrte statt.

4. Mit Rücksicht auf den soeben erwähnten Punkt geht hervor, dass die variable photochemische Zersetzung der Chloride und Oxyde im Lichte nicht mit der Affinität des Chlors und Sauerstoffs zum Eisen in Zusammenhang gebracht werden kann, da je nach der Natur der anwesenden organischen Substanz bald das Chlor, bald der Sauerstoff des Eisens leichter im Lichte abgespalten wird.

Betrachtet man die Eigenthümlichkeit des Eisenchlorides, Uranchlorides und Urannitrates, sowie des Quecksilberchlorides,

---

<sup>1</sup> Oxalsäure und Weinsäure zersetzt sich mit Kaliumbichromat rasch in der Kälte unter Kohlensäure-Entwicklung und Bräunung. Citronensäure wird aber äusserst langsam angegriffen (Cailletet, Jour. de Pharm. Bd. 33. p. 449. Chem. Centrbl. 1879. p. 14.)

sich in wässriger Lösung am Lichte nicht oder äusserst wenig zu zersetzen, näher und berücksichtigt man die Thatsache, dass diese Körper in Berührung mit Oxalsäure, Weinsäure, Citronensäure, Zucker, Cellulose etc. sich am Lichte rasch verändern, während doch die genannten organischen Stoffe für sich ebenfalls nicht oder wenig lichtempfindlich sind, so ergibt sich:

5. Dass Gemenge von mehreren nicht lichtempfindlichen Substanzen die Eigenschaft einer grossen Lichtempfindlichkeit besitzen können (ohne dass sie eine neue Verbindung eingehen), wenn nur der Eine austretende Bestandtheil mit einem anderen beigemengten in eine chemische Action einzutreten vermag. Die erwähnten Beispiele zeigen, dass nicht einmal immer eine so grosse Verwandtschaft des Chlors zu dem beigemengten organischen Bestandtheil nothwendig ist, als sie H. W. Vogel für einen „chemischen Sensibilisator“ bei Silberverbindungen verlangt. Es dürfte vielmehr die Definition eines Sensibilisators für ein Reihe von Körpern dahin auszudehnen sein, dass nicht allein jene Körper, welche Chlor etc. überhaupt zu binden vermögen, Sensibilisatoren sind, sondern auch jene Substanzen, welche das im Lichte ausgeschiedene Chlor etc. in statu nascendi wenigstens durch Vermittlung des Lichtes zu binden, beziehungsweise mit ihm in eine chemische Action zu treten, vermögen. Sonst lässt sich die grosse sensibilisirende Wirkung der erwähnten organischen Säuren, welche unter gewöhnlichen Umständen und der bei den erwähnten photochemischen Processen statthabenden grossen Verdünnung, Chlor etc. nicht in nennenswerther Weise zu binden vermögen, auf Eisenchlorid, Quecksilberchlorid, Urannitrat etc. nicht genügend erklären.

Setzt man eine Eisenchlorid + Oxalsäurelösung und zugleich eine Quecksilberchlorid + Oxalsäurelösung von äquivalenter Concentration dem weissen Tageslichte aus, wägt das aus letzterer gefällte Quecksilberchlorür direct und bestimmt in ersterer das Eisenoxydul durch aufeinanderfolgendes Vermischen mit Quecksilberchlorid, Sodalösung und Salzsäure, wobei Quecksilberchlorür ausgeschieden und gewogen wird, so ergab sich:

6. Dass in einem Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure im Lichte eine merklich grössere äquivalente Menge Eisenchlorür gebildet wird, als in dem Gemenge von Quecksilberchlorid und

Oxalsäure Quecksilberchlorür entsteht. Die moleculare Zersetzung im Lichte ist bei Eisenchlorid + Oxalsäure grösser, als bei Quecksilberchlorid + Oxalsäure und auch grösser, als bei Quecksilberchlorid + Ammoniumoxalat. Dieses Verhalten ist bemerkenswerth, weil das Chlor an Eisen fester, als an Quecksilber gebunden ist und im Lichte bei Gegenwart von organischen Substanzen dennoch das erstere leichter, als das letztere zersetzt wird. In diesem Falle läuft die Zersetzlichkeit der Verbindungen im weissen Lichte durchaus nicht mit der grösseren oder geringeren Affinität der Componenten dieser Verbindungen parallel.

Da in diesen Fällen die Absorption der lichtempfindlichen Lösungen für die einzelnen Theile des Sonnenspectrums eine verschiedene ist und die photochemische Zersetzung mit der Absorption eng zusammenhängt, so erscheint es geboten, die relative quantitative Zersetzung dieser Salze in den verschiedenen Spectralzonen zu untersuchen. Ich behalte mir diese weitere Untersuchung vor.

Die in der Tabelle angeführten Zahlen, welche die relative Grösse der Zersetzung der Eisensalze im Lichte ausdrücken, haben ihre volle Giltigkeit bei Lösungen von 1 bis 5% Eisenchlorid oder der äquivalenten Oxydsalzmenge. Mit steigender Concentration steigt die Lichtempfindlichkeit im Allgemeinen und zugleich vermindern sich die Differenzen der aus den verschiedenen Lösungen als unlöslich ausgeschiedenen Quantitäten von Ferrooxalat.

Sehr auffallend verschieden von den wässerigen Lösungen verhalten sich aus diesem Grunde die auf Papier eingetrockneten Gemenge der erwähnten Eisensalze gegen das Licht.

Um die Differenzen in der Lichtempfindlichkeit unter diesen Umständen zu constatiren, wurde Papier mit den betreffenden Salzlösungen getränkt und nach dem Trocknen mehrere Streifen zugleich unter einem Vogel'schen Papier-Photometer, welches sich zu solchen Versuchen vortrefflich eignet, belichtet. Hierauf wurde es in eine Ferridcyankalium-Lösung getaucht, und wodurch die „Lichtgrade“ in blauer Farbe sichtbar wurden. Auch bei dieser Versuchsreihe erwies sich das Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure am lichtempfindlichsten von allen; weniger lichtempfindlich war Ferridoxalat, dann folgte das Ammonium- und

Natrium-Ferridoxalat und noch weniger war das Kalium-Ferridoxalat zersetzt worden. Die Differenzen der Empfindlichkeit der einzelnen Doppelsalze waren nicht so gross, wie bei den wässerigen Lösungen, namentlich das Natrium- und Ammoniumsalz war fast gleich empfindlich. Ich gebe deshalb dem Natrium-Ferridoxalat zu photographischen Arbeiten (Cyanotypie, Chrysotypie etc.) den Vorzug vor anderen Doppelsalzen des Ferridoxalates, weil es sehr schön krystallisirt, sehr lichtempfindlich und leicht in Wasser löslich ist.

Wo es thunlich erscheint, wird ein Gemisch von Eisenchlorid und Oxalsäure anzuwenden sein, weil es die grösste Lichtempfindlichkeit besitzt. Eisenchlorid mit Weinsäure oder Citronensäure ist auch nach dem Trocknen auf Papier weniger empfindlich als mit Oxalsäure, aber der Unterschied ist bei weitem nicht so stark, wie in wässerigen Lösungen.

Wien, Technische Hochschule, Laboratorium des Herrn Prof. Dr. J. J. Pohl.

---