

Untersuchungen über die chemischen Wirkungen des Lichtes.

Von Prof. Dr. **J. M. Eder.**

(Chemisches Laboratorium der k. k. Staatsgewerbeschule in Wien.)

I. Abhandlung.

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. Juni 1885.)

Inhalt: I. Verhalten von Ferridcyankalium und Gemischen desselben mit anderen Substanzen gegen Licht. II. Relative Lichtempfindlichkeit von Ferridcyan-, Nitroprussid- und anderen Eisenverbindungen. III. Verschiedene Kupferverbindungen. IV. Indigoschwefelsaures Natron. V. Molybdänsäure. VI. Zersetzung von Chlor und Bromwasser und Jodtinctur im Lichte und Einfluss von organischen Substanzen auf diesen Process. VII. Zersetzung von alkoholischen Chromatlösungen am Licht. VIII. Zersetzung von Quecksilberjodür am Licht.

I. Verhalten von Ferridcyankalium und Gemischen desselben mit anderen Substanzen gegen Licht.

Dass eine wässrige Lösung von Ferridcyankalium im Lichte unter Bildung eines blauen Niederschlages und von Ferrocyankalium zersetzt wird, ist bekannt. Über den Verlauf der Reaction und die Quantität der photochemischen Reactionsproducte liegt jedoch nichts vor. Zum Studium derselben setzte ich Lösungen von verschiedener Concentration in verschlossenen Flaschen von 28. Juli bis 2. November 1884 der Einwirkung des wechselnden Sonnen- und Tageslichtes aus und liess in unmittelbarer Nähe eine andere Probe derselben Lösungen vor Licht geschützt stehen. Die Lösung wird anfangs dunkelbraun, später blau.

Nach dieser Zeit hatte sich ein blauer Niederschlag von Berlinerblau gebildet, neben Ferrocyankalium und freier Blausäure. Das Berlinerblau war als sogenanntes „lösliches Berliner-

blau“ vorhanden; wenn man es auf einem Filter sammelt und wäscht, so beginnt sich das Filtrat blau zu färben, sobald die Salze grösstentheils entfernt sind. Zur quantitativen Bestimmung des Niederschlages wusch ich gegen das Ende der Operation mit sehr verdünnter Eisenchloridlösung und schliesslich mit Alkohol, dann wurde der Niederschlag bei 100° C. getrocknet und gewogen.

Das Ferrocyankalium wurde im Filtrat, welches neutral reagirte, durch Fällen mit Bleiacetat und Titriren des gefällten Ferrocyanblei mit Kaliumhypermanganat¹ bestimmt.

Das Entstehen von Blausäure in belichteter Ferridecyankaliumlösung macht sich durch den Geruch schon bemerkbar. Alte belichtete Lösungen entwickeln schon beim Erwärmen auf 60° C. viel Blausäure, frische dagegen sehr wenig; desgleichen geben erstere beim Destilliren mit Natriumbicarbonat leicht nachweisbare Mengen Blausäure im Destillat, letzteres nur bedeutend geringere Quantitäten.

Die Quantität der Zersetzungsproducte wurde in 150 Ccm. von folgenden verschieden concentrirten Lösungen bestimmt:

Eine 8% Ferridecyankaliumlösung schied aus: 0·041 Grm. Berlinerblau und 0·703 Grm. Ferrocyankalium.

Eine 4% Ferridecyankaliumlösung schied aus: 0·017 Grm. Berlinerblau und 0·432 Grm. Ferrocyankalium.

Eine 1% Ferridecyankaliumlösung schied aus: 0·023 Grm. Berlinerblau und 0·322 Grm. Ferrocyankalium.

Daraus geht hervor, dass im Lichte auf je 1 Gewichtstheil Berlinerblau 7 bis 25 Gewichtstheile Ferrocyankalium (nebst Blausäure) gebildet werden. Eine 1% Lösung zersetzt sich relativ rascher als eine 8% Lösung.

Gemische von Ferridecyankaliumlösung mit Zucker oder oxalsauren Salzen zersetzen sich schneller im Lichte. Eine Lösung (150 Ccm.), welche enthielt:

8% Ferridecyankalium + 8% Zucker gab 0·092 Grm. Berlinerblau und 1·032 Grm. Ferrocyankalium.

1% Ferridecyankalium + ½% Ammoniumoxalat gab ? Grm. Berlinerblau und 0·64 Grm. Ferrocyankalium.

¹ Das Ferrocyanblei wurde zuvor in Ätzkali gelöst und dann mit Salzsäure angesäuert.

8% Ferridcyankalium + 4% Ammoniumoxalat gab ? Grm. Berlinerblau und 0.528 Grm. Ferrocyankalium.

Es zersetzen sich also diese Gemische in derselben Zeit rascher, als reines Ferridcyankalium. Dass die 1% Lösung bei der Analyse einen grösseren Gehalt an Ferrocyankalium gab, mag an einer Ungenauigkeit der Bestimmung liegen.

Ferridcyankalium + Kaliumcitrat verhält sich dem Gemisch mit Oxalat ähnlich.

Gelöstes Ferridcyankalium + Bleiacetat gibt im Lichte einen blauweissen Niederschlag von Ferrocyanblei, welches mittelst unterschwefligsaurem Natron extrahirt werden kann, neben Berlinerblau.

Ferridcyankalium + Uranoxydsulfat ist lichtempfindlicher als das vorige Gemisch; es gibt einen rothbraunen Niederschlag, welcher viel Ferrocyanuran enthält.

Ferridcyankalium + Quecksilberchlorid ist viel lichtempfindlicher als jedes allein; es bildet sich Quecksilberchlorür, Berlinergrün und Blausäure.

II. Relative Lichtempfindlichkeit von Ferridcyan-, Nitroprussid- und anderen Eisenverbindungen.

Gelöstes Ferridcyankalium ist weniger lichtempfindlich als Ferridcyanammonium. Beide sind bei Lichtabschluss sehr lange haltbar. Ferridcyanwasserstofflösung bläut sich auch im Dunklen; aber rascher am Lichte.

Reines Ferridcyaneisen verhält sich gegen Licht wie ein Gemisch von Ferridcyankalium + Eisenalaun. Letzteres zersetzt sich auch im Dunklen allmählig unter Bildung von Berlinerblau und Blausäure; im Lichte geht der Process jedoch viel schneller vor sich.

Ferridcyankalium + Eisenchlorid (gleiche Moleküle) ist auch bei Lichtabschluss sehr unbeständig. Anfangs bildet sich Berlinerblau, später (nach dreimonatlicher Lichtwirkung) Berlinergrün; dieser Niederschlag gibt nach dem Zersetzen mit Kali sowohl Ferro- als Ferridcyankalium ab. Überschüssiges Eisenchlorid bewirkt gleich anfängliches Entstehen von Berlinergrün; im Lichte bildet sich dieses aber ungefähr dreimal rascher als im Finstern. War Ferridcyankalium im Überschuss, so bildet sich anfangs Blau,

dann erst Grün. Es entwickelt sich stets (auch im Finstern) Blausäure.

Gelöstes Nitroprussidnatrium dessen Lichtempfindlichkeit schon seit langer Zeit bekannt war, ist ungefähr 20mal lichtempfindlicher, als Ferridcyankalium. Es bildet sich im Lichte Berlinerblau und Blausäure und die Flüssigkeit nimmt eine stark saure Reaction an.

Nitroprussidnatrium + Eisenchlorid ist ungefähr 20mal lichtempfindlicher als ersteres für sich allein und kommt an Lichtempfindlichkeit dem Ferridoxalat nahe.

Folgende Tabelle gibt die relative quantitative photochemische Zersetzung einer Anzahl von Substanzen in 3 percentiger Lösung während viertägiger Belichtung von 40 Ccm. Flüssigkeit.

1. Eisenammoniakalaun + Oxalsäure gibt 0·028 Grm. Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
2. Eisenammoniakalaun + Citronensäure gibt 0·015 Grm. Eisenoxydul (vorhanden als citronensaures Salz).
3. Kaliumferridoxalat gibt 0·022 Grm. Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
4. Ferridoxalat gibt 0·036 Grm. Eisenoxydul (vorhanden als oxalsaures Salz).
5. Nitroprussidnatrium gibt 0·002 Grm. Berlinerblau.
6. Nitroprussidnatrium + Eisenchlorid gibt 0·039 Grm. Berlinerblau.
7. Ferridcyankalium + Eisenalaun ¹ gibt 0·004 Grm. Berlinerblau.
8. Ferridcyankalium + Eisenchlorid gibt im Lichte 0·039 Grm. Berlinerblau.
9. Ferridcyankalium + Eisenchlorid (im Finstern) gibt 0·022 Grm. Berlinerblau, Differenz = 0·017 Grm.
10. Eisenammoniakalaun + Zucker
11. " + Alkohol
12. " + Harnstoff

} keine Reduction.

Eisenalaun mit Oxalsäure oder Citronensäure zersetzt sich langsamer als Ferridoxalat. Es ist noch bemerkenswerth, dass Eisenchlorid + Oxalsäure sich im Lichte rascher zersetzt, als

¹ Erleidet während dieser Zeit im Finstern eine so geringe Veränderung, dass sich kein wägbarer Niederschlag bildet.

Ferridsulfat (in Form des Ammoniumdoppelsalzes) Oxalsäure. In diesem Falle überwiegt demnach die relative photochemische Zersetzung des Chlorides über das Oxydsalz. Eisenchlorid + Alkohol zersetzt sich in der Sonne bald unter Bildung von Eisenchlorür; Eisenoxydsulfat ist mit Alkohol lichtbeständig.

III. Verschiedene Kupferverbindungen.

Oxalsaures Kupferoxyd-Natron (Natrium-Kupferoxalat) bildet blaue Krystallnadeln, welche sich im Finstern jahrelang halten. Im Lichte verändert es sich nach mehreren Tagen (respective Wochen) oberflächlich, indem es braunschwarz wird; es verändert hierbei sein Gewicht nicht. Die Lichtempfindlichkeit ist nicht bedeutend.

Es erscheint auffallend, dass das analoge Kalium- und Ammonium-Doppelsalz lichtbeständig ist, wozu mir kein analoges Beispiel bei anderen Verbindungen bekannt ist.

Auch gelöstes Kaliumkupferoxalat ist lichtbeständig. Enthält die Lösung aber Ferridoxalat, so scheidet sich schon nach eintägiger Besonnung Kupferoxydul aus, welchem sich später Ferrooxalat beimengt.

Die Lichtempfindlichkeit der sogenannten „Fehling'schen Lösung“ beobachtete schon Fehling selbst im Jahre 1849¹. Er schreibt: „Es ist durchaus nothwendig, dass Kupfervitriol, weinsaures Kali und Ätzkali in richtigem Verhältnisse vorhanden sind; ist dieses nicht der Fall, so zersetzt sich die Auflösung ohne Zucker bald im Lichte, im directen Sonnenlichte augenblicklich.“

Aber auch die in der analytischen Chemie gebräuchliche Fehling'sche Lösung² gilt mit Recht als lichtempfindlich.

Ich untersuchte die Zersetzung verschieden concentrirter Lösungen im Lichte und im Dunklen nach 3½ Monaten.

Concentrirte Fehling'sche Kupferlösung gibt im Lichte 0.731 Grm. Kupferoxydul.

¹ Annal. Chem. Pharm. 1849. Bd. 72. S. 106.

² 34.639 Grm. Kupfervitriol auf 500 Ccm. Wasser gelöst; 173 Grm. Seignettesalz, 125 Grm. Ätzkali auf 500 Ccm. gelöst.

Concentrirte Fehling'sche Kupferlösung gibt im Dunklen 0·021 Grm. Kupferoxydul, Differenz 0·710 Grm.

Mit gleichem Volumen Wasser verdünnte Fehling'sche Lösung gibt im Lichte 0·110 Grm. Kupferoxydul.

Mit gleichem Volumen Wasser verdünnte Fehling'sche Lösung gibt im Dunklen 0·003 Grm. Kupferoxydul, Differenz 0·107 Grm.

Mit 6-fachem Volumen Wasser verdünnte Fehling'sche Lösung gibt im Lichte 0·040 Grm. Kupferoxydul.

Mit 6-fachem Volumen Wasser verdünnte Fehling'sche Lösung gibt im Dunklen keinen wägbaren Niederschlag.

Daraus folgt: 1. Die Zersetzlichkeit der Lösung im Finstern sinkt bedeutend mit der Verdünnung. 2. Unter dem Einflusse des Lichtes scheidet sich bei concentrirten Lösungen und solchen, welche mit gleichem Volumen Wasser verdünnt sind, ungefähr 35 mal mehr Kupferoxydul aus, als im Dunklen. 3. Stark verdünnte Lösungen sind im Dunklen ganz beständig, während sie sich im Lichte noch nachweisbar zersetzen.

IV. Indigoschwefelsaures Natron.

Indigoschwefelsaures Natron ist in wässriger Lösung sehr lichtbeständig. Gemischt mit Soda und Ammoniumoxalat wird die Lösung nach zwei Tagen in der Sonne schwach gebleicht. Rascher wirkt das Licht auf ein Gemisch von indigoschwefelsaurem Natron und Traubenzucker; jedoch liegt hier keine reine Lichtwirkung vor, sondern auch Wärme führt bei Lichtabschluss momentane Reduction herbei.

V. Molybdänsäure.

Molybdänsäure gelöst in verdünnter Schwefelsäure soll sich nach Phipson¹ im Sonnenlichte bläuen, im Finstern wieder entfärben. Ich zeigte schon früher an einem anderen Orte, dass eine Bläuung nur bei Anwesenheit organischer Substanzen erfolgt und dass dann die blaue Farbe im Finstern nicht mehr verschwindet. Gemische mit Zucker werden sowohl im Lichte, wie bei

¹ E d e r's Ausführliches Handbuch der Photographie 1884. I. Th. S. 22.

Lichtabschluss blau (Bildung von Molybdänoxyd zufolge einer Reduction), aber im ersteren Falle erfolgt die Reduction rascher.

VI. Zersetzung von Chlor- und Bromwasser und Jodtinctur im Lichte und Einfluss von organischen Substanzen auf diesen Process.

Die ersten Arbeiten auf diesem Gebiete rühren von Bärwald und Monheim (1835) her und sind in Vergessenheit gerathen. Ersterer theilte mit¹, dass er gefunden habe, dass sich Chlorwasser nicht nur für sich allein im Lichte zersetze, sondern dass diese Zersetzung befördert wird, wenn mit Chlorwasser Stoffe in Verbindung kommen, welche reich an Wasserstoff sind, was bei den meisten organischen Substanzen der Fall sei. Monheim² gab zu, dass organische Substanzen die photochemische Zersetzung des Chlorwassers beschleunigen, glaubte aber nicht, dass der Wasserstoff derselben hiebei eine Rolle spiele; Monheim experimentirte mit Pflanzenabsuden. Städeler³ fand, dass Citronensäure im Lichte besonders rasch von Chlor angegriffen werde. Die photochemischen Reactionen von gasförmigem Chlor auf Essigsäure etc. ziehe ich hier nicht weiter in Betracht, sondern nur von wässerigen Lösungen von Chlor, Brom und Jod.

Zunächst verglich ich die relative Lichtempfindlichkeit von Chlor- und Bromwasser und alkoholischer Jodtinctur⁴ und studirte dann die Beschleunigung des Processes bei Gegenwart von organischen Substanzen. Chlor, Brom und Jod waren in äquivalenten Mengen gelöst und in gleich geformten Gefässen dem Lichte ausgesetzt; eine andere Probe wurde unter gleichen Umständen im Dunklen aufbewahrt. Nach der Insolation wurde das freigebliebene Chlor etc. in der bekannten Weise mit Jodkalium, Stärke und unterschwefligsaurem Natron titrirt. Auf die nach Popper⁵ neben Salzsäure und Sauerstoff entstehende Chlorsäure

¹ Wochenschrift für die gesammte Heilkunde von Casper in Berlin 30. October 1835. Bucher's Repertorium f. d. Pharmacie 1835. LIV. S. 355.

² Bucher's Repertorium ibid.

³ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. III. S. 299.

⁴ Wässerige Jodtinctur ist sehr lichtbeständig und vergleichende Versuche mit Chlor- und Bromwasser, wären ohne Resultat geblieben.

⁵ Liebig's Annal. Bd. 227. S. 161.

von Weinsäure und Citronensäure wird die Zersetzung von Chlor- und Bromwasser sowohl bei Lichtzutritt als -Abschluss beschleunigt; jedoch überwiegt auch hier die Schnelligkeit der Zersetzung unter dem Einflusse des Lichtes.

Citronensäure wird von Chlorwasser sowohl im Lichte als bei Lichtabschluss rascher angegriffen als Weinsäure. Bei Bromwasser geschieht die Zersetzung dieser Säuren im Dunklen langsamer als bei Chlorwasser, dagegen ist sie im Lichte annähernd ebenso stark, wie bei letzterem.

Dass die chemische Energie des Chlor im Lichte bei Gegenwart von Citronensäure stärker erhöht wird, als bei Gegenwart von Weinsäure, findet ein analoges Beispiel, z. B.: ist Eisenchlorid + Citronensäure lichtempfindlicher als Eisenchlorid + Weinsäure, wie ich schon früher nachgewiesen habe.

Eine alkoholische Bromtinctur entfärbt sich auch im Dunklen nach kurzer Zeit ($\frac{1}{2}$ bis 2 Stunden). Im directen Sonnenlichte findet die Entfärbung fast momentan statt.

Die Schnelligkeit der photochemischen Zersetzung von Chlorwasser, Bromwasser und alkoholischer Jodtinctur erfolgt, wie erwähnt, in der Reihenfolge wie sie angeführt sind oder mit anderen Worten umso langsamer je grösser das Atomgewicht wird.

VII. Zersetzung von alkoholischen Chromatlösungen im Lichte.

Es wurden gesättigte Lösungen von Ammoniumbichromat in absolutem Alkohol, in 50procentigen und in 25procentigen Alkohol hergestellt und durch 3 Jahre dem Lichte an einem sonnigen Fenster ausgesetzt.

1. Die Lösung von Ammoniumbichromat in absolutem Alkohol war schon nach 3 Monaten entfärbt und es hatte sich ein grüner schlammiger Niederschlag von Chromoxyd zu Boden gesetzt. Die Flüssigkeit enthielt Essigsäure, Aldehyd und Essigäther.

2. Die Lösung in 50procentigen Alkohol hatte während dieser Zeit nur etwas braungelbes „chromsaures Chromoxyd“ als Niederschlag fallen gelassen und selbst nach 3 Jahren war die Flüssigkeit noch dunkelroth gefärbt durch das anwesende Chromat; der Niederschlag wurde auch während dieser Zeit nicht ganz zu Chromoxyd reducirt.

3. Die Lösung in 25 procentigem Alkohol verhielt sich wie jene in 25 procentigen, war aber nach 3 Jahren in der Zersetzung noch weiter zurück.

Daraus folgt, dass in diesem Falle der Alkohol die Desoxydation des Bichromates im Lichte beschleunigte, wie dies z. B. auch mit dem Urannitrat und Eisenchlorid der Fall ist, während mit steigendem Wassergehalt die Lichtempfindlichkeit sinkt. Wässrige Lösungen von Bichromaten sind ganz lichtbeständig.

VIII. Zersetzung von Quecksilberjodür im Lichte.

Quecksilberjodür bildet ein gelbgrünes Pulver, welches an Lichtempfindlichkeit neben dem Chlorsilber einen Rang behauptet. Man kann auf Gummi- oder Gelatinepapier, welches mit Quecksilberjodür imprägnirt ist, in wenigen Minuten in der Sonne ein Lichtbild erhalten.

Über den Verlauf des photochemischen Processes ist nichts Sicheres bekannt. Nach Artus erfolgt die Verdunkelung bloss bei feuchtem Jodür und es entwickelt sich kein Jod, sondern Jodwasserstoff, woraus Artus folgert, es menge sich vielleicht Quecksilberoxydul bei. Nach Inglis zerfällt es in lufthaltigen Gefässen, auch wenn sie kein Licht durchlassen in einigen Wochen in Quecksilber und Dentrithen von Jodid.

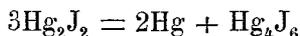
Ich stellte durch Fällung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mit Jodkalium und Waschen mit Alkohol bei gelbem Licht Quecksilberjodür her und brachte es in Glasröhren, wovon ich eines mit feuchter Luft füllte, ein anderes durch längeres Darüberleiten bei 100° C. mit trockener Kohlensäure, ein drittes mit trockenem Stickstoff füllte und hierauf die Röhren zuschmolz. Alle drei wurden im Sonnenlichte rasch schwarz, ohne dass die Abwesenheit von Sauerstoff oder Feuchtigkeit die Veränderung aufgehalten hätte.

Gegenwart von Jod oder Jodwasserstoff konnte ich auch bei einem wochenlang insolirten und durch und durch geschwärzten Quecksilberjodür nicht nachweisen, selbst nicht durch Erhitzen bei 100° C. und Untersuchung etwa entweichender Dämpfe. Alkohol zog aus dem geschwärzten Pulver kein Quecksilberjodid aus. Dagegen färbte sich ein Goldblatt über dem auf

150° C. erhitzten Pulver ganz schwach weiss, so dass auf die Anwesenheit von freiem Quecksilber geschlossen werden kann.

Wenn also bei der Zersetzung von Quecksilberjodür im Lichte 1. der Sauerstoff und die Feuchtigkeit keine Rolle spielt, 2. kein Jod und kein Jodwasserstoff (entgegen der Angabe von Artus frei wird, 3. metallisches Quecksilber in minimalen Spuren entsteht, so kann nur eine Spaltung in Quecksilber und Quecksilberjodid vorliegen. Da aber Weingeist aus dem im Lichte geschwärzten Quecksilberjodür kein Quecksilberjodid auszieht, so muss sich wohl Quecksilberjodürjodid (Hg_4J_6 nach Boullay) bilden.

Dann lautet die Zersetzungsgleichung für belichtetes Quecksilberjodür



d. h. es spaltet sich in fein vertheiltes metallisches Quecksilber, welches die Schwärzung herbeiführt, und Quecksilberjodürjodid; hiebei wirkt insbesondere das blaue und violette Licht, wie schon Chastain gezeigt hatte.
