

# Über die katalytische Wirkung des Lichtes bei der Verwitterung einiger Salze

Von

Ernst Beutel und Artur Kutzelnigg

Aus dem Technologischen Institut der Hochschule für Welthandel in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 26. Juni 1930)

Beobachtungen, aus welchen hervorging, daß die Kristallwasserabgabe von Salzen durch Belich-



Fig. 1.

tung auffallend beschleunigt werden kann, wurden von Beutel<sup>1</sup> schon vor vielen Jahren mitgeteilt. Die damals an Chromalaun und Kobaltmagnesiumsul-

<sup>1</sup> Ernst Beutel, Österr. Chem. Ztg. 19, 1916, S. 123.

fat beobachtete Erscheinung wurde nun an einer größeren Zahl von Substanzen studiert, worüber im folgenden berichtet wird.

Die Figuren 1 und 2<sup>2</sup> sollen den Einfluß des Lichtes auf die Verwitterung veranschaulichen. Während der in Figur 1 zu bemerkende, von einer verletzten Stelle der Oberfläche ausgehende Verwitterungsherd bei Lichtabschluß zu seiner Bildung einen Zeitraum von etwa drei Jahren benötigte, war er im hellen Lichte schon nach drei Wochen in der aus Figur 2 ersichtlichen Weise gewachsen.

Durch Bestimmung des Gewichtsverlustes, einerseits bei Belichtung mit einer Quarzlampe, anderseits beim Erhitzen im Trockenschranke, wurde gezeigt, daß

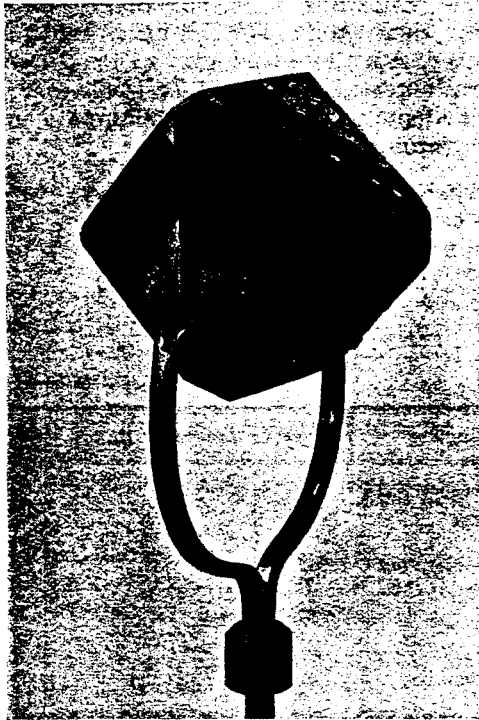


Fig. 2.

Chromalaun sein Kristallwasser im ultravioletten Lichte etwa doppelt so rasch abgibt als bei Lichtabschluß. Durch Einsch-

<sup>2</sup> Die Abbildungen wurden der zitierten, in der „Österr. Chem.-Ztg.“ erschienenen Abhandlung entnommen.

tung eines Wärmeabsorptionsgefäßes in den Strahlengang wurde erwiesen, daß es sich tatsächlich um eine Lichtwirkung handeln muß.

An den leicht verwitternden Kristallen von Natriumferrozyanid kann der Einfluß des Lichtes unmittelbar beobachtet werden, etwa wenn man sie, mit einer Schablone bedeckt, exponiert. Die Verwitterung nimmt ihren Ausgang von Kristallkanten und beschädigten Stellen der Kristalloberfläche, was auch mit späteren Beobachtungen von E. Pietsch, A. Kotowski und G. Berend<sup>3</sup> an Natriumthiosulfat und an Manganalaun übereinstimmt. Die Verwitterungsgeschwindigkeit ist an kristallographisch verschiedenen Flächen eine verschiedene. (Beobachtet an Glaubersalz und Natriumferrozyanid.)

Bei den quantitativen Versuchen wurde etwa 1 g der fein gepulverten Substanz in einem Wägeglase durch je eine halbe Stunde dem unfiltrierten ultravioletten Lichte einer Analysenquarzlampe ausgesetzt und bei einem Parallelversuche dieselbe Zeit bei einer etwas höheren Temperatur, als sie unter der Quarzlampe gemessen wurde, im Trockenschrank belassen.

Um festzustellen, ob die erhöhte Kristallwasserabgabe im ersten Falle etwa mit äußeren Umständen zusammenhinge, wurde auch ein Belichtungsversuch im Trockenschrank selbst

Tafel 1.

## 1. Glaubersalz.

Versuchsbedingung	Temperat.	Zeitdauer in Std.	Gewichtsverlust in g
Im zerstreuten Licht der Luft ausgesetzt . . .	20°	$\frac{1}{3}$	0·0189
		$\frac{2}{3}$	0·1123
Im direkten Sonnenlicht	52°	$\frac{1}{3}$	0·2214
Im ultravioletten Licht .	47°	je $\frac{1}{2}$	1.0·2095
			2.0·3304
			3.0·0231
			4.0·0026
Im Trockenschrank. . .	50°	je $\frac{1}{2}$	1.0·0525
			2.0·0739
			3.0·0710
Belichtung im Trockenschrank. . . . .	40°	$\frac{1}{2}$	0·2350
Im Lichte einer Bogenlampe . . . . .	41°	je $\frac{1}{2}$	1.0·2476
	45°		2.0·1579
	38°		3.0·1182

<sup>3</sup> Z. physikal. Chem., Abt. B, 5, S. 1.

vorgenommen. Die Türe des Trockenschrankes wurde dabei durch eine Asbestplatte, die mit einer Öffnung für den Quarzbrenner versehen war, ersetzt.

Auch im Lichte einer Bogenlampe wurden Versuche vorgenommen.

Zunächst soll das Verhalten von Glaubersalz und von Natriumferrozyanid betrachtet werden, die beide sehr leicht verwittern.

Tafel 2.

## 2. Natriumferrozyanid.

U-Licht (47°)	Bogenlicht (50°)	Trockenschrank (50°)
1.0·1170	1.0·1290	1.0·0296
2.0·0963	2.0·0673	2.0·0279
3.0·0275	3.0·0280	3.0·0446
4.0·0111		
5.0·0002		

Während die Wasserabgabe im Trockenschranke im allgemeinen gleichmäßig verläuft, zeigen die aufeinanderfolgenden Wägungen der belichteten Proben stark schwankende Werte: Bei Glaubersalz ist der Gewichtsverlust in der zweiten halben Stunde am größten, um dann rasch abzunehmen; bei Natriumferrozyanid nimmt der Gewichtsverlust ständig, aber ungleichmäßig ab. Die letzten Reste des Kristallwassers werden nur langsam abgegeben.

Die Wirkung des direkten Sonnenlichtes ist etwas größer als die des ultravioletten Lichtes. Doch wurde wegen des Vorteiles einer gleichmäßigen Lichtquelle stets mit einer Quarzlampe gearbeitet.

Bei der Untersuchung weiterer Substanzen wurden je drei Belichtungsversuche und drei Parallelversuche im Trockenschranke vorgenommen.

In der nachfolgenden Zusammenstellung sind der Kristallwassergehalt der Verbindungen und die abgegebenen Kristallwasserprocente eingetragen. Aus den Gewichtsverlusten im Trockenschranke wurde der Mittelwert gebildet. Bei den Belichtungsversuchen an rasch verwitternden Salzen würde aber der Mittelwert kein richtiges Bild ergeben. Hier wurde vielmehr der Höchstwert zur Gegenüberstellung verwendet. Der angeführte Faktor ergibt sich durch Division dieses Wertes durch den Mittelwert der unbelichteten Proben.

Tafel 3.

Nr.	Formel	Beständigkeit	Gewichtsverlust in U-Licht <i>g</i>	Temp.	Gewichtsverlust im Trockenschrank ( <i>M</i> = Mittelwert) <i>g</i>	Temp.	Faktor	H <sub>2</sub> O-Gehalt	Abgegebenes H <sub>2</sub> O	
									in %	in Molen
I. Sulfate:										
1	$\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	verwitternd	1. 0·2095 2. 0·3304 4. 0·0026	47°	1. 0·0525 2. 0·0739 3. 0·0710 <i>M</i> 0·0658	50°	3·18	55·53	55·32	9·91
2	$\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	1)	1. 0·0148 2. 0·0157 3. 0·0125	42°	1. 0·00	43°	—	36·05	4·41	0·61
3	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	verwitternd	1. 0·0560 2. 0·0585 3. 0·0475	42°	1. 0·0141 2. 0·0201 3. 0·0231 <i>M</i> 0·0191	43°	3·03	43·81	15·59	2·49
4	$\text{CaSO}_4 \cdot 8/3 \text{H}_2\text{O}$ 2) . . . . .	luftbeständig	1. 0·0	42°	1. 0·0006 2. 0·0016 3. 0·0013 <i>M</i> 0·0011	43°	—	18·71	—	—
5	$\text{CaSO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	luftbeständig	1. 0·0	42°	1. 0·0	43°	—	20·9	—	—
6	$\text{FeSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	verwitternd	1. 0·0965 2. 0·0724 3. 0·0257 4. 0·00	42°	1. 0·0173 2. 0·0206 3. 0·0184 <i>M</i> 0·0188	43°	5·14	45·4	19·30	2·99
7	$\text{FeSO}_4(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ . . . . .	luftbeständig	1. 0·0	42°	1. 0·0	43°	—	27·6	—	—

8	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ . . .	—	1. 0·0487 2. 0·0505 3. 0·0362	42°	1. 0·0305 2. 0·0403 3. 0·0411 <i>M</i> 0·0373	43°	1·34	44·8	13·49	7·18
9	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}^{6)}$ . . . . .	verwitternd	1. 0·0274 2. 0·0050 3. 0·0048	42°	1. 0·0192 2. 0·0027 3. 0·0020	43°	1·43	44·85	3·74	0·239
II. Eisenzyanide:										
10	$\text{Na}_4[\text{FeCy}_6] \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	verwitternd	1. 0·1170 2. 0·0863 3. 0·0275 5. 0·0002	47°	1. 0·0296 2. 0·0279 3. 0·0446 <i>M</i> 0·0340	50°	3·44	37 19	35·57	9·59
11	$\text{K}_4[\text{FeCy}_6] \cdot 3\text{H}_2\text{O}^{4)}$ . . . . .	luftbeständig	1. 0·0154 2. 0·0204 3. 0·0119	47°	1. 0·0082 2. 0·0049 3. 0·0026	50°	1·88	12·8	1·56	0·36
12	$\text{Na}_4[\text{FeCy}_6\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	luftbeständig	1. 0·0	42°	1·0·0	43°	—	12·1	—	—
III. Verschiedene Verbindungen:										
13	$\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	verwitternd	1. 0·1280 2. 0·0686 3. 0·0837	42°	1. 0·0675 2. 0·0541 3. 0·0988 <i>M</i> 0·0735	43°	1·74	62·87	27·64	4·41
14	$\text{CdCl}_2 \cdot 1\text{H}_2\text{O}^{6)}$ . . . . .	luftbeständig	1. 0 0	42°	1. 0·0	43°	—	8·94	—	—
15	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . . . . .	verwitternd	1. 0·0	42°	1. 0·0	43°	—	28·59	—	—
16	$\text{C}_6\text{H}_3(\text{OH})_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Phlorogluzin) . . . . .	verwitternd	1. 0·0	42°	1. 0·0	43°	—	22·23	—	—

## Anmerkungen zu Tafel 3, Seite 188 und 189.

1) Verwittert, nach Dölter-Leitmeier, Handbuch der Mineralchemie, IV, S. 282.

Nach M. Rakusin und D. Brodski, Z. ang. Chem. 40, S. 110, an der Luft sehr beständig.

2) Schering-Kahlbaum, D. Ap. V.

3) Nach Mylius und Funk, Ber. D. ch. G. 30, 1897, S. 826.

4) Wegen der in beiden Fällen stark schwankenden Werte wurden hier die beiden ersten Werte zur Berechnung des Faktors gegenübergestellt.

5) Merck, pro an. Wassergehalt durch Analyse bestimmt.

## Die Zahlen der Tafel 3 zeigen:

1. Die leicht verwitternden Salze Glaubersalz und Natriumferrocyanid haben bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht nach zweieinhalb Stunden ihr Kristallwasser praktisch vollständig verloren. Der Gewichtsverlust ist rund der drei- und dreieinhalbfache gegenüber dem Verluste der unbelichteten Probe.

2. Von den untersuchten Hydraten zeigt der Eisenvitriol mit dem Faktor 5·14 die größte Beeinflussbarkeit durch ultraviolettes Licht. In zwei Stunden werden die locker gebundenen drei Mole Wasser<sup>4</sup> vollständig abgegeben.

3. Die bei 43° beständigen Hydrate geben auch bei Bestrahlung kein H<sub>2</sub>O ab, ausgenommen Kupfervitriol, welcher in eineinhalb Stunden 4·41 v. H an Gewicht verliert.

4. Daß Kadmiumsulfat, im Trockenschranke einen geringen Gewichtsverlust zeigt, nicht aber bei der Bestrahlung, erklärt sich daraus, daß die angegebenen 42° die Höchsttemperatur darstellen, die Durchschnittstemperatur aber tiefer liegt.

5. Der Gewichtsverlust bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht ist der 1·34- bis 5·14-fache gegenüber dem Verluste im Trockenschranke.

Gesetzmäßigkeiten im Verhalten der Hydrate könnten erst an einem größeren Material festgestellt werden, zu welchem Zwecke diese Untersuchung fortgesetzt werden soll.

Zur Erklärung der beobachteten Tatsachen kann man vielleicht die Anschauung heranziehen, „daß im Sinne der Strahlungstheorie die Strahlung von einer hoch temperierten Lichtquelle in gewissem Sinne die gleiche ‚Temperatur‘ hat“ und „daß die bestrahlten Moleküle für sich in den Zustand versetzt werden, den sie bei sehr hoher Temperatur hätten“<sup>5</sup>.

<sup>4</sup> Erich Müller, Das Eisen und seine Verbindungen, S. 216, Steinkopff, Dresden und Leipzig 1917.    <sup>5</sup> Luther im Bande „Chemie“ von „Die Kultur der Gegenwart“, S. 327, Teubner, Leipzig u. Berlin 1913.