

Bav. 2469 / 1866, 2

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften
zu München.

Jahrgang 1866. Band II.

München.

Akademische Buchdruckerei von F. Straub.

1866.

In Commission bei G. Franz.

2

60 6

Mathematisch-physikalische Classe.

Sitzung vom 14. Juli 1866.

Herr Vogel jun. trägt vor:

- 1) „Ueber die Bestimmung der chemischen Wirkung des Lichtes durch Berlinerblau“.

Vermischt man eine möglichst neutrale Auflösung von Eisenchlorid mit einer Nitroprussidnatriumlösung und filtrirt, so erhält man eine braune durchsichtige Flüssigkeit, welche bekanntlich unter der Einwirkung des Sonnenlichtes sehr bald Berlinerblau ausscheidet und zwar eine der bestrahlten Fläche und der Intensität des Sonnenlichtes proportionale Menge. Zur Darstellung dieser lichtempfindlichen Flüssigkeit habe ich eine entsprechende Menge chemisch reinen Eisenoxydes, aus kleesaurem Eisenoxydul gewonnen, in Salzsäure gelöst und die Lösung zur Entfernung der freien Säure beinahe bis zur Trockne abgeraucht. Das Filtrat wurde hierauf mit einer wässrigen Lösung von Nitroprussidnatrium versetzt in dem Verhältniss von 3 zu 2 Theilen. Bei dieser Vermischung des Eisenchlorides mit Nitroprussidnatrium entsteht gewöhnlich eine geringe Abscheidung eines Niederschlages, weshalb wie schon oben bemerkt ist, filtrirt werden muss. Es ist nothwendig, die Filtration im Dunkeln vorzunehmen, da die Flüssigkeit in diesem Zustande äusserst empfindlich gegen Lichteinwirkung ist. Den direkten Sonnenstrahlen ausgesetzt, bemerkt man alsbald eine Farbenveränderung an derselben und nach kurze Zeit fortdauernder Insolation den Beginn eines Absatzes von Berlinerblau.

Da diese Flüssigkeit im Dunkeln, z. B. in einer mit

schwarzem Papier umklebten Flasche, lange Zeit hindurch sich unverändert aufbewahren lässt und überdiess auch beim Erhitzen auf 100° C. sich nicht trübt, so hat Z. Roussin¹⁾ hierauf sehr sinnreich eine Methode zur Intensitätsbestimmung der Sonnenstrahlen gegründet, — ein Versuch, der für photographische Zwecke nicht ohne Bedeutung erscheint. Es sind drei Modificationen dieser Lichtbestimmungsmethode in Vorschlag gebracht worden. Bei der ersten wird ein Gefäss von bekanntem Volumen mit obiger Lösung gefüllt, dann eine bestimmte Zeit hindurch dem Lichte ausgesetzt. Man filtrirt nun bei Abschluss des Tageslichtes durch ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filtrum, wäscht den Niederschlag mit kochendem Wasser aus, trocknet bei 100° C. und wägt. Nach der zweiten Methode fertigt man eine grössere Anzahl Stücke Filtrirpapiere möglichst gleichartiger Textur, jedes ungefähr 15 Quadratcentimeter gross. Nach dem Trocknen und Wägen wird das Gewicht eines jeden Blättchens mit Bleistift auf dasselbe verzeichnet. Man tränkt nun die Blättchen mit der beschriebenen Lösung, lässt im Dunkeln abtropfen und trocknen und bewahrt die so vorbereiteten Blättchen bei Lichtabschluss auf; sie haben eine gleichmässige gelbe Farbe. Soll nun die Lichtintensität an einem bestimmten Tage oder Tagestheile bestimmt werden, so befestigt man ein so vorgerichtetes Blättchen mit Stecknadeln auf einem schwarzen Brettchen und exponirt dem Lichte. Nach beendigter Exposition wäscht man mit Wasser aus, trocknet bei 100° C. und bringt die Gewichtszunahme des Papierblattes als Berlinerblau in Rechnung. Die dritte Methode besteht darin, dass man das specifische Gewicht der beschriebenen Lösung bei $+15^{\circ}$ C. mittelst eines sehr empfindlichen Aräometers bestimmt.

1) Illustr. Gewerbezeitung. 1865. S. 339.

Von dieser Lösung setzt man eine geeignete Menge in einer verkorkten Proberöhre der Lichteinwirkung aus, bringt dann in's Dunkle und bestimmt, nachdem man die Flüssigkeit genau wieder auf 15° C. gebracht hat, das specifische Gewicht von Neuem. Die Abnahme des specifischen Gewichts ist proportional der Menge des ausgeschiedenen Berlinerblau's und bietet sonach ein Mittel, die Menge des letztern zu bestimmen.

Ich habe diese drei in Vorschlag gebrachten Methoden wiederholt geprüft. Die letztere, welche sich auf die Differenzbestimmung des specifischen Gewichtes der Flüssigkeit vor und nach der Einwirkung des Lichtes gründet, ist jedenfalls die am einfachsten ausführbare; Roussin²⁾ selbst bezeichnet sie auch als die genaueste. Da hiebei immerhin ziemlich bedeutende Mengen der Flüssigkeit zum einzelnen Versuche verwendet werden müssen, die doppelte Berücksichtigung der Temperatur bei Anwendung eines sehr genauen Aräometers unumgänglich nothwendig ist und überdiess der vollständige Absatz des Niederschlages nicht gerade sehr rasch vor sich geht, so habe ich bei meinen Versuchen die erstere Methode, — die direkte Wägung des gebildeten Berlinerblau's gewählt.

Die durch Einwirkung des Lichtes aus dieser Flüssigkeit bedingte Bildung von Berlinerblau ergibt sich als ein flockiger, leichter Niederschlag, welcher längere Zeit ohne sich abzusetzen schwebend erhalten bleibt. Einige Versuche, denselben in einem dem Hallymeter ähnlichen Apparate volumetrisch zu bestimmen, — eine Art der Bestimmung, welche offenbar, da sie auf einfachem Ablesen beruht, unter Allen die einfachste und bequemste wäre, hat daher bis jetzt noch keine genügend sicheren Resultate ergeben, um

2) A. a. O.

so weniger, als bei der folgenden Versuchsreihe es sich um die Beobachtung verhältnissmässig geringer Unterschiede handelte. Dagegen bietet die direkte Wägung des Berlinerblau's bei einer geeigneten Trockenvorrichtung durchaus keine Schwierigkeit und nimmt auch nicht einmal eine besonders lange Zeit in Anspruch.

Die Filtra, welche in meinen Versuchen zur Aufnahme des durch Lichteinwirkung hervorgebrachten Berlinerblau's dienten, wurden im Luftstrome bei 100° C. getrocknet und in einem wohlverschlossenen, tarirten Glasrohr gewogen. Nach dem gehörigen Auswaschen des Niederschlages auf dem Filtrum mit kochendem Wasser unter Lichtabschluss geschah die Trocknung des Filtrum's mit dem Niederschlage vorerst im Wasserbade, dann im trocknen Luftstrome und die Wägung in der oben erwähnten Weise.

Die folgenden Versuche haben den Zweck, die Einwirkung des homogenen Lichtes auf dieses Lichtreagens, d. h. das Verhalten der lichtempfindlichen Mischung in den verschiedenen Farben des Spektrum's zu zeigen. Die Versuche im gefärbten Lichte sind in einem in 7 gleiche Fächer eingetheilten, an den inneren Wandungen schwarz angestrichenen Holzkasten ausgeführt worden. In jedem Fache befand sich eine Proberöhre bis ungefähr zu zwei Dritttheilen mit der beschriebenen Flüssigkeit gefüllt aufgehängt und zwar in jedem Rohre 20 C.C. derselben. Nach der Füllung waren die Proberöhren sogleich an der Glasbläserlampe zugeschmolzen und die ausgezogenen Spitzen hackenförmig umbogen worden, um sie in den einzelnen Fächern mit Bequemlichkeit aufhängen zu können. Der Fächerkasten, worin diese Versuche stattfanden, war so aufgestellt, dass das Tageslicht in der Richtung von Nordost die Glastafeln traf; während der ganzen Beobachtungsperiode, welche 6 Tage des Monates März d. J. umfasste, war der Kasten nicht vom Platze bewegt worden, so dass also eine ganz gleich-

mässige Einwirkung des Lichtes auf die in den Fächern befindlichen Probeflüssigkeiten stattgefunden hatte. Auf den Fächern waren die Glastafeln mit Blechklammern befestigt und zwar Glastafeln von dunkelrothem, blauem, gelbem, grünem, violetter und weissem Glase; das letzte Fach blieb ohne Glastafelbedeckung unmittelbar dem direkten Tageslichte ausgesetzt. Die Prüfung der Gläser in Beziehung ihrer Permeabilität für verschiedene gefärbte Lichtstrahlen hat ergeben, dass die blaue Glastafel rein blaues und rothes Licht durchliess, die violette neben dem violetten Lichte ein deutliches Roth, die grüne ein unbedeutendes Roth, die gelbe ein bemerkbares Grün.

Zu bemerken ist noch, dass während der sechs Versuchstage nur ein einzigesmal einige Stunden hindurch eine kräftige Insolation stattfand, da an den übrigen Morgenstunden dieser Tage durchgehends der Himmel bedeckt war.

Mit Umgehung der Versuchszahlen, wie sie die einzelnen Wägungen der bei 100° C. getrockneten Filtra vor und nach der Lichteinwirkung ergeben, folgt hier die übersichtliche Zusammenstellung der Resultate, wobei die im direkten Tageslichte erhaltene Menge von Berlinerblau, welche hier wie vorauszusehen die beträchtlichste war, = 100 gesetzt wurde.

Zahlenausdruck der Lichteinwirkung.

I. Direktes Tageslicht	100.
II. Weisses Glas	67.
III. Blaues „	56.
IV. Violettes „	52.
V. Rothcs „	22.
VI. Grünes „	30.
VII. Gelbes „	26.

Aus dieser Zusammenstellung ergibt sich zunächst ein bedeutendes Vorwalten der Einwirkung des direkten Tages-

lichtes im Vergleiche zu den gefärbten Strahlen; bei weitem am geringsten ist die Wirkung des rothen Lichtes, sie ist nahezu fünfmal schwächer, als die des direkten Tageslichtes. Ferner ist ersichtlich, dass auch durch ein ganz farbloses und sehr durchsichtiges weisses Glas doch immer nicht unwesentliche Lichtmengen zurückgehalten werden; die Einwirkung des direkten Tageslichtes zum weissen Glase steht im Verhältniss von 25:17. Dass der violette Strahl, den man gewöhnlich als den vorzugsweise chemischen betrachtet, in diesem Falle seiner chemischen Wirkung nach unter dem blauen steht, erklärt sich wohl daraus, dass, wie aus der oben erwähnten Permeabilitätsuntersuchung für verschiedene Lichtstrahlen hervorgeht, die zum Versuche dienende violette Glastafel neben dem violetten deutlich rothes Licht durchlässt, wodurch die eigentliche Energie des violetten Strahles wesentlich alterirt erscheinen musste. Für die zur Anfertigung photographischer Präparate bestimmten Lokalitäten ergibt sich hieraus als praktisches Resultat, dass rothe oder gelbe Fenstergläser jedenfalls als der zweckmässigste und ergiebigste Schutz gegen die abzuhaltende Einwirkung des Tageslichtes zu betrachten sein dürften.

Als vorläufige Notiz einer Arbeit über das Verhältniss der verschiedenen künstlichen Beleuchtungsmaterialien zu diesem Lichtreagens, welche Herr W. Fuchs in meinem Laboratorium begonnen hat, will ich nur hervorheben, dass eine mehr als 48stündige Einwirkung einer sehr hellbrennenden Petroleumlampe wohl eine Farbenveränderung der beschriebenen Flüssigkeit, aber keinen wägbaren Absatz von Berlinerblau hervorgebracht hat. Dagegen war durch Magnesiumlicht in verhältnissmässig kurzer Zeit eine deutliche Einwirkung bemerkbar. Hiemit stimmt die Angabe Stein's³⁾

3) Berliner photograph. Mittheilungen 1865. Nr. 18.

überein, welcher durch Magnesiumlicht, allerdings in einer besonders für diesen Zweck construirten Lampe, eine fast momentane Wirkung auf empfindliches Jod-Brom-Collodium beobachtet hat.

2) „Ueber die flüchtigen Säuren des Torfes und die Verschiedenheit der Qualität des Torfes bei gleicher Lage“.

In der Junisitzung v. Js. habe ich die Ehre gehabt, der Classe einige Beobachtungen über die Natur der im Torfwasser enthaltenen organischen Bestandtheile vorzulegen.⁴⁾ Ein jedes Torfwasser, es mag nun einem Hoch- oder Wiesenmoore entnommen sein, zeigt, wie ich a. a. O. nachgewiesen habe, in niederem oder höherem Grade saure Reaktion. Diese rührt indess nicht ausschliesslich von einem Gehalte an Kohlensäure her, indem das Wasser nach mehrmaligem Aufkochen seine saure Reaktion nicht wesentlich ändert. Da meine damaligen Versuche, indem sie eine ganz andere Richtung verfolgten und diesen Gegenstand nur nebenbei in Betracht ziehen konnten, über die Natur dieser Säure, ob Humussäure oder eine andere organische Säure, keine genügende Aufklärung ergeben hatten, habe ich mich veranlasst gesehen, dieselben wieder aufzunehmen und fortzusetzen. Ich beehre mich im Folgenden die bisher gewonnenen Resultate, welche vielleicht einen Beitrag zur Aufklärung des Gegenstandes liefern dürften, mitzutheilen.

Von dem zu meinen früheren Versuchen verwandten Torfwasser war zufällig ein Theil in einem offenen Krüge längere Zeit stehengeblieben. Es zeigte bei näherer Untersuchung einen deutlichen Geruch nach Schwefelwasserstoff

4) Sitzungsberichte 1865. 10. Juni.