

Werk

Label: Rezension

Ort: Braunschweig

Jahr: 1896

PURL: https://resolver.sub.uni-goettingen.de/purl?385489110_0011 | LOG_0253

Kontakt/Contact

[Digizeitschriften e.V.](#)
SUB Göttingen
Platz der Göttinger Sieben 1
37073 Göttingen

✉ info@digizeitschriften.de

Naturwissenschaftliche Rundschau.

Wöchentliche Berichte über die Fortschritte auf dem
Gesamtgebiete der Naturwissenschaften.

Unter Mitwirkung

der Professoren Dr. J. Bernstein, Dr. W. Ebstein, Dr. A. v. Koenen,
Dr. Victor Meyer, Dr. B. Schwalbe und anderer Gelehrten

herausgegeben von

Dr. W. Sklarek.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn.

Durch alle Buchhand-
lungen und Postanstalten
zu beziehen.

Wöchentlich eine Nummer.
Preis vierteljährlich
4 Mark.

XI. Jahrg.

Braunschweig, 11. April 1896.

Nr. 15.

Georges Lemoine: Quantitative Untersuchungen über die chemische Wirkung des Lichtes bei der gegenseitigen Zersetzung der Oxalsäure und des Eisenchlorids. (Annales de Chimie et de Physique. 1895, Ser. 7, T. VI, p. 433.)

Einen und denselben chemischen Vorgang, der sowohl durch Licht als durch Wärme hervorgerufen wird, in dem einen und dem anderen Falle quantitativ zu verfolgen, hat Herr Lemoine sich zur Aufgabe gestellt, und nachdem er vor zwei Jahren die Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenchlorid unter dem Einfluss der Wärme studirt, hat er nun denselben Vorgang unter der Einwirkung des Lichtes untersucht.

Eine Mischung einer Eisenchloridlösung mit einer Lösung von Oxalsäure zersetzt sich sowohl im Licht wie in der Wärme vollständig nach der Gleichung: $C_2O_4H_2 + Fe_2Cl_6 = 2 FeCl_2 + 2 HCl + 2 CO_2$; und diese Reaction ist so empfindlich, dass in einer engen Glasröhre dem Sonnenlicht exponirt, das Gemisch eine lebhaft Gasentwicklung giebt. Gleichwohl wird die Reaction im elektrischen Lichte bedeutend langsamer, so dass quantitative Messungen fast ausgeschlossen sind, und man für diese sich stets des Sonnenlichtes bedienen musste. Dass es sich hierbei nur um Lichtwirkungen und nicht um Wirkungen der Wärme handelte, wurde durch die Temperatur der reagirenden Gemische nachgewiesen; dieselben wurden niemals über 51° warm; aber bei 51° wird im Dunkeln während derselben Zeit aus dem gleichen Gemisch keine nachweisbare Menge Gas entwickelt. Die Zersetzung der Oxalsäure durch Eisenchlorid geht mit einer Wärmeentwicklung einher, die aber die Temperatur des Gemisches nur wenig steigert.

Ueber die sehr umfangreiche Untersuchung wird der zusammenfassende Schlussabschnitt am besten Aufschluss geben, der hier nach der Formulirung des Verf. im wesentlichen wiedergegeben werden soll.

Die in der vorliegenden Abhandlung zusammengestellten Versuche, obschon nur für eine bestimmte Reaction angestellt, liefern allgemeine Daten über die chemische Wirkung des Lichtes und eine Vergleichung derselben mit derjenigen der Wärme; sie

geben ferner eine rationelle Untersuchungsmethode für viele analoge Fälle.

Im ersten Kapitel wurde die allgemeine Anordnung der Versuche angegeben und an die früheren Arbeiten erinnert. [Die Versuche wurden mit gleichen, genau bestimmbaren Lichtmengen ausgeführt und zwar sowohl für weisses, wie für farbiges Licht. Die Zersetzung der Oxalsäure wurde gemessen entweder an der Menge der entwickelten Kohlensäure oder durch theils chemische, theils spectroscopische Bestimmung des in Eisenchlorür verwandelten Eisenchlorids.]

Im zweiten Kapitel sind Vorversuche beschrieben, deren Hauptzweck war, zu ermitteln, ob die durch das Licht verursachte chemische Zersetzung nicht beeinflusst werde von vorhergegangenen Umständen. Hierbei wurde festgestellt, dass die Zersetzung unmittelbar nach der Wirkung des Lichtes aufhört, so dass, wenn man das Licht einmal ununterbrochen und dann mit Unterbrechungen wirken lässt, das Resultat das gleiche ist für gleiche Dauer der Bestrahlung; besonders war eine Verzögerung beim Beginne des Experiments [wie sie bei der Lichtwirkung auf Gemische von Chlor und Wasserstoff auftritt] nicht nachweisbar. Auch eine vorangegangene Belichtung der beiden reagirenden Stoffe vermehrte nicht merklich die Geschwindigkeit der Zersetzung ihrer Mischung, wenn man sie später der Wirkung des Lichtes oder der Wärme aussetzte. Die Temperatur, bei welcher die wirksame Mischung gehalten worden, 0° bis 50° , hat nur einen sehr geringen Einfluss auf die Zersetzung bei gleicher Sonnenintensität.

Im dritten Kapitel wurde die Absorption des Lichtes bestimmt, die durch das empfindliche Medium selbst ausgeübt wird; sie ist beträchtlich wegen der Färbung der Flüssigkeit, und dies gerade ermöglichte ein eingehenderes Studium. Da die Oxalsäure, wie ein directer Versuch zeigte, durchsichtig ist, ist die Absorption der wirksamen Mischungen von Oxalsäure und Eisenchlorid dieselbe wie die ähnlicher Mischungen von Wasser und Eisenchlorid. Diese Absorption konnte mittels einer chemischen Methode gemessen werden, indem man zur Kontrolle das wirksame Gemisch selbst nahm, welches durch seine mehr

oder weniger grosse Zersetzung die Intensität des empfangenen Lichtes angiebt. Die Resultate des Versuches wurden durch eine viergliederige Formel ausgedrückt, die sich auf das bekannte Gesetz von der Durchlässigkeit des Lichtes stützt: $i = na^l + n'a'' + n''a''' + va^l$ [n bedeutet die Intensität der einzelnen Strahlengattungen, l die Dicke der absorbirenden Schicht und a den Absorptionscoefficienten für den betreffenden Strahl]. In verschieden verdünnten Lösungen muss man innerhalb der untersuchten Grenzen (von 28 g bis 2,8 g Eisen pro Liter) für eine gleiche Transmission den Verdünnungen proportionale Dicken nehmen. Da das Eisenchlorid in geringen Dicken gelb, in grösseren roth ist, erleidet das gelbe Licht nur sehr geringe Verluste, während das blaue Licht schon von den ersten Schichten absorbirt wird; der Versuch bestätigte dies durch die numerischen Einzelheiten vollständig. Mittels der aufgestellten Formel konnte man den numerischen Werth der Absorption für alle verwendeten Gefässe berechnen.

Im vierten Kapitel ist eine Reihe vergleichender Bestimmungen gegeben für die Zersetzung, die in rechteckigen Trögen von verschiedener Dicke vor sich geht, und für verschiedene Formen der Gefässe. Man kann für all diese Fälle, ausgehend vom Absorptionsgesetze, die mittlere Intensität des Lichtes berechnen und daraus die mittlere Zersetzung ermitteln, indem man sich darauf stützt, dass die Absorption die gleiche ist für das Eisenchlorid, das in gleichen Mengen dem Wasser oder der Oxalsäure beigemischt ist; dies kommt darauf hinaus, alles auf die Vorgänge in einem rechteckigen Troge von unendlich geringer Dicke zu reduciren. Der Versuch stimmt leidlich mit den Vorhersagen der Rechnung; die beobachteten, kleinen Unterschiede rühren von dem Verbrauch von Energie her, der die chemische Wirkung des Lichtes begleitet.

Im fünften Kapitel sind mannigfache Versuche beschrieben, in denen der fortschreitende Gang der Reaction verfolgt wurde. Die progressive Verarmung des activen Gemisches infolge der Reaction selbst ändert beständig auch die Absorption, aber man kann algebraisch ihre Aenderungen verfolgen, indem man von der allgemeinen Formel ausgeht. Man findet so durch Rechnung die Resultate des Experimentes wieder.

Im sechsten Kapitel ist der Einfluss verschiedener Ueberschüsse von Wasser für verschiedene Formen der Gefässe gesondert untersucht. Er kann nicht berechnet werden, wenn man sich ausschliesslich auf die Absorptionsformel stützt, weil der Zusatz des Wassers die chemische Thätigkeit steigert. Aber man kann den Einfluss der Absorption abziehen und die beobachtete Erscheinung darauf reduciren, was sie in einer unendlich dünnen Schicht sein würde. Die elementare chemische Wirkung, welche verschiedene Ueberschüsse von Wasser im Lichte ausüben, kann sodann mit derjenigen verglichen werden, welche unter der Einwirkung der Wärme vor sich geht, bei

der die Form des Gefässes keine Rolle spielt; man findet dann bei dieser Vergleichung identische Resultate.

In den Kapiteln VII und VIII wurde eine ähnliche Vergleichung ausgeführt mit einem Ueberschuss von Oxalsäure, von Eisenchlorid, von Chlorwasserstoffsäure und von Chloralkalien. Auch hier fand man ähnliche Resultate für das Licht wie für die Wärme.

Im neunten Kapitel sind summarisch die Daten gegeben für die Aenderungen der Absorption, die von den atmosphärischen Veränderungen herrühren, welche vom Sommer zum Winter die Zusammensetzung und die Qualität des von der Sonne zur Oberfläche der Erde gelangenden Lichtes ändert. In der schönen Jahreszeit, bei klarem Himmel, ist der Einfluss dieser Schwankungen auf die Mehrzahl der studirten Probleme sehr gering.

Im zehnten Kapitel wurde die Intensität des Lichtes durch das Gewicht der umgeänderten Substanz gemessen, indem man den Versuch, nach der Berechnung der Absorptionen, auf den Fall eines unendlich dünnen Troges zurückführte. Die Proportionalität der Lichtintensität zur chemischen Reaction findet statt, obwohl diese Reaction exothermisch ist, da sie so langsam vor sich geht, dass die entwickelte Wärme sich beständig in das umgebende Medium zerstreut; die Zersetzung folgt damit einem gleichbleibenden Regim. Diese Proportionalität (als erste Annäherung) erklärt sich dadurch, dass die chemische Reaction nur möglich wird durch eine vorherige erregende Arbeit, welche von einem Energieverbrauch infolge der Mittheilung der Schwingungsbewegung des Lichtäthers an die materiellen Theilchen herrührt. Diese vorherige Arbeit ist proportional der Lichtintensität, und sie ist auch proportional der Zersetzung, deren Vollendung sie ermöglicht. Dieser Energieverbrauch, diese chemische Absorption, welche der chemischen Lichtwirkung entspricht, ist factisch sehr klein in den in der vorliegenden Abhandlung studirten Experimenten, da die beobachteten Zersetzungen ziemlich gut zusammenfallen mit denen, die man berechnen kann, wenn man ausschliesslich die physikalische Absorption berücksichtigt. Den experimentellen Beweis dieses Energieverbrauches will der Verf. in einer besonderen Untersuchung behandeln. Man kann nach derselben Methode vom chemischen Gesichtspunkte aus die Lichtintensität verschiedener Farben vergleichen.

Diese Untersuchungen interpretiren definitiv in rationeller Weise die numerischen Resultate der chemischen Wirkung des Lichtes für die Reaction, die hier als Beispiel genommen worden; der Versuch verificirt in allen Einzelheiten die Angaben der Rechnung, wenn man von Daten ausgeht, welche die Quantität und die Qualität des Lichtes charakterisiren. Man hat ferner festgestellt, dass bei dem beobachteten, exothermischen, activen Gemisch die durch das Licht und durch die Wärme hervorgerufenen chemischen Thätigkeiten denselben Gesetzen folgen. Das Licht lässt also, nach einem von Berthelot aufgestellten