Chlorverbindungen des Kupfers entweichen. Die quantitative Prüfung liess, ausser etwas zufälliger Kieselerde, nur Kupferoxyd, Chlor und Wasser auffinden.

Die quantitative Analyse ergab im Mittel:

			Berechnet.
Kupferoxyd	0,5623	3 Aeq. Kupferoxyd	0,5535
Kupfer	0,1456	1 „ Kupfer	0,1476
Chlor	0,1612	1 „ Chlor	0,1637
Wasser	0,1199	3 „ Wasser	0,1245
Kieselerde	0,0110		—
	<u>1,0000</u>		<u>0,9893.</u>

Die nach den Analysen von Klaproth, Proust und J. Davy abgeleitete Formel:

wird durch die Analyse von Ulex bestätigt. Es ist nach dem Verf. keinem Zweifel unterworfen, dass der Atakamit ein secundäres Verwandlungsprodukt ist, entstanden aus anderen Kupfererzen unter dem Einflusse von Luft und Meerwasser. Nach Haidinger's Beobachtung findet man ihn sogar, als sogenannte *Aerugo nobilis* auf antiken Geräthschaften von Kupfer- und Kupferlegirungen, die lange Zeit der Einwirkung des Meerwassers ausgesetzt waren.

XXIII.

Ueber die Einwirkung des Lichtes auf das Berliner Blau im luftleeren Raume.

Von

Chevreul.

(C. R. XXIX, 294.)

In den Untersuchungen, welche ich am 2. Juni 1837 der Akademie vorgetragen habe, über die Einwirkung des Lichtes, des Wasserdampfes, des Sauerstoffs, des Wasserstoffs und der feuchten und trocknen Luft, die mich auf die Wahrnehmung des ausserordentlich grossen Unterschiedes geführt haben, der zwischen der Einwirkung des Lichtes auf die Farbstoffe, und der gleichzeitigen des Lichtes und der Luft auf dieselben Stoffe

existirt, konnte ich die merkwürdige Thatsache nachweisen, dass in dem erleuchteten Vacuum die aller veränderlichsten Farbstoffe, wie das Carthamin, der Roucou, die Orseille sich Jahre lang unverändert erhalten, während das Berliner Blau in diesem Vacuum seine blaue Farbe verliert, indem es dabei Cyan oder Blausäure entwickelt. Nachdem ich unter Anderem beobachtet hatte, dass die Berührung mit Sauerstoff sogleich die ursprüngliche Farbe des entfärbten Berliner Blaus wieder herstellt, so schienen mir diese Erscheinungen hinreichend interessant, um sie wieder aufzunehmen, von dem Gesichtspunkte aus, mehrere Phänomene zu erklären, welche die Thiere und die Pflanzen während ihres Lebens darbieten. Ich arbeitete darüber eine Abhandlung aus, die 1837 in dem *Journal des Savants, November*, erschien, unter dem Titel: *Considérations générales et inductions à la matière des êtres vivants*. Bei diesen Betrachtungen hatte ich angenommen, dass die Entfärbung des Berliner Blaus im beleuchteten Vacuum zu Stande komme durch einen Verlust von Cyan oder Blausäure, und dass die Wiederfärbung unter dem Einfluss des Sauerstoffs statfinde, indem auf 9 Atome Eisencyanür es zwei Atome sind, welche 4 Atome Cyan an 4 Atome Eisencyanür abtreten, um diese in 4 Atome Eisencyanid (*Deutocyanure*) zu verwandeln, welche mit 3 Atomen Eisencyanür wieder Berliner Blau herstellen, während die zwei Atome entcyantes Eisen mit drei Atomen Eisen Eisenoxyd gebildet haben. Dabei ist keine Rücksicht auf das Wasser und dessen Elemente genommen, welche das Berliner Blau enthalten kann.

Mit dieser Hypothese in Uebereinstimmung machte ich eine Berechnung, zufolge der man nach fünf auf einander folgenden Färbungen und Entfärbungen auf 36 Atome Berliner Blau in runder Zahl 99 Atome Eisenoxyd und 8 Atome Berliner Blau haben müsste. Als ich meine Versuche über diesen Gegenstand wieder aufnahm, fand ich, dass seidene und baumwollene Stoffe, mit Berliner Blau gefärbt, die während sechs Jahren fünf Mal entfärbt und wieder gefärbt worden waren, indem sie im luftleeren beleuchteten Raume Cyan verloren, und sich unter dem Einflusse von Sauerstoff wieder färbten, eine eben so tiefe blaue Farbe erhalten hatten, als ihnen normal war, und dass sie, mit Chlorwasserstoffsäure behandelt keine hinreichend grosse Menge

von Eisenoxyd abgeben, als dass meine damalige Erklärungsweise hätte richtig sein können.

Bei der Publikation meiner Abhandlung blieb dieser Punkt unentschieden, auf welche Weise die Entfärbung des Berliner Blaues zu erklären sei. Ich hoffte die Versuche wieder aufzunehmen, indem ich Berliner Blau anwendete, welches nicht auf organische Stoffe, wie Seide oder Baumwolle befestigt war, sondern auf Porcellan, und dieses dem absoluten Vacuum aussetzte, ohne dass Dämpfe organischer Substanzen zugegen wären.

Auf die Aussenseite zweier hohlen Porcellancyliner wurde möglichst reines Berliner Blau gebracht; der eine derselben wurde, nachdem eine mit reinem Kali (*potasse à l'alcool*) gefüllte, ausgezogene, jedoch offene, umgebogene Glasröhre hineingesetzt war, in eine weitere Glasröhre gesteckt und diese mit der Luftpumpe entleert und zugeschmolzen. Darauf wurde das Berliner Blau dem Lichte ausgesetzt; dasselbe war mit Abstufung auf das Porcellan aufgetragen. Das Aussetzen an das Licht dauerte drei Jahre. Die Entfärbung fand statt. Nach Verlauf dieser Zeit wurde die Glasröhre aufrecht in eine Untersatzglocke gebracht, in welchem sich eine Schicht Schwefelsäure befand, um das Innere auszutrocknen. Auf die Glocke wurde ein gewachster Kork mit drei Durchbohrungen gesetzt; mittelst einer Uförmigen, mit schwefelsaurem Bimsstein gefüllten Röhre, communicirte die Glocke mit einer Retorte, welche chloresaures Kali und Kupferoxyd enthielt; und eben so auf der andern Seite mittelst einer Gasleitungsröhre mit einer mit Quecksilber gefüllten Glocke. Endlich ging durch die dritte Oeffnung ein Glasstab, der in einer Scheibe endigte, mit der man das Ende der Röhre, die das Berliner Blau enthielt, zerbrechen konnte. In meiner Abwesenheit war ermittelt worden, dass das Sauerstoffgas keinen Stickstoff enthielt; die Operation ward unterbrochen, um am andern Tage fortgesetzt zu werden; da bemerkte ich jedoch, dass das Quecksilber sich mit einer Haut bedeckt hatte, die nur durch ein, dem Sauerstoff beigemischtes fremdes Gas hatte herbeigeführt sein können. Ich fand sehr bald, dass dieses fremde Gas Chlor sein musste, und ich beobachtete darauf, dass beim Erhitzen eines Gemenges von chloresaurem Kali und Kupferoxyd sich neben Sauerstoffgas auch etwas Chlor entwickele. Die Retorte wurde entfernt und durch eine mit Braunstein ersetzt,

indem diese zugleich mit einer Röhre mit schwefelsauren Bimsstein und einer mit Kalikalk verbunden wurde.

Diesmal wurde die Reinheit des Sauerstoffgases festgestellt, auch die Abwesenheit des Wasserdampfes, welcher nämlich durch Fluorborgas nicht entdeckt werden konnte. Nun wurde die Röhre, die das entfärbte Berliner Blau enthält, zerbrochen; diess bläute sich augenblicklich; während der Entfärbung hatte sich Cyan oder Cyanwasserstoffsäure entwickelt, welche von dem in der Glasröhre befindlichen Kali absorbiert worden waren. Nachdem das Berliner Blau wieder gefärbt war, erschien es, selbst nach sechs Tagen, nur schieferfarben. Ich behandelte 9 Milligramm davon mit so verdünnter Chlorwasserstoffsäure, dass sie nicht rauchte, und vergleichsweise 9 Milligramme gewöhnlichen Berliner Blaus gleichfalls. Das mindergefärbte Berliner Blau enthielt Eisenoxyd; das normale Berliner Blau jedoch nicht.

Aus meinen Versuchen folgt:

1) Unter dem Einfluss des Lichtes verliert das Berliner Blau im Vacuum seine blaue Farbe, unter Entwicklung von Cyan oder Cyanwasserstoffsäure.

2) Unter dem Einfluss des trockenen Sauerstoffgases nimmt es augenblicklich seine Farbe wieder auf.

3) Bei dieser Färbung bildet sich Eisenoxyd, entsprechend dem entcyanten Eisen, man kann dasselbe durch Chlorwasserstoffsäure auflösen:

4) Es bleibt noch übrig zu erklären, weshalb das Berliner Blau auf Seide oder Baumwolle befestigt, fünf Mal durch das Licht entfärbt werden kann, indem es Cyan oder Cyanwasserstoffsäure verliert, und durch Sauerstoffgas wieder gefärbt werden kann, ohne scheinbar an Farbe zu verlieren, und ohne dann an Chlorwasserstoffsäure Eisenoxyd abzugeben.