VI.

Noch Einiges über das Glühlämpchen, über das flammenlose Verbrennen von Gasarten und Dämpfen, und über die sogenannte Lampensäure;

von

GILBERT, CHLADNI und DANIELL.

I. Bemerkungen von Gilbert.

Zufall führte Sir Humphry Davy auf das sogenannte Glühlämpchen bei den Untersuchungen über das Verbrennen, welche er anstellte, um für Steinkohlen-Bergwerke eine zuverlässige Sicherungs-Lampe aufzufinden, mit der sich der Bergmann in schlagende Wetter, ohne eine Explosion zu befürchten, wagen dürfe *). Er sah in einem künstlichen Gasgemisch aus atmosphärischer Luft und so vielem Kohlen-Wasserstoffgas, daß weder Oel noch Gas darin brannten, ein Stückchen Platindraht, welches die erlöschende Oelflamme im Sicherungs-Lämpchen glühend gemacht hatte, geraume Zeit fortglühen; erhielt denselben Erfolg unter mehreren Abänderungen mit ölbildendem Gas, gasförmigem Kohlenstoffoxyd, Blausstoffgas und Wasserstoffgas, bei letztern unter schneller Wasserbildung; und versuchte, ob nicht auch ein langsames Fortbren-

*) Meine freie Bearbeitung dieser eben so gemeinnützigen als interessanten Untersuchungen, steht im Jahrg. 1817 (St. 6 u. 7) od. B. 56 dies. Annal. G.

nen ohne Flamme in Aether- und in Alkohol-Dämpfen, unter Zutritt etwas atmosphärischer Luft, Statt finde, welches Wärme genug frei mache, um dünnen Platindraht fortdauernd im Glühen zu erhalten. Dieses glückte, und so entstand das sogenannte Glühlämpchen *).

Die ersten Versuche dieser Art sind also mit brennbaren Gasarten gemacht worden; sie aber liefs man bald so ganz fallen, dafs die meisten, welche sich in der Folge mit dem Glühlämpchen beschäftigt haben, diese noch merkwürdigeren Versuche, deren erste Entdeckung Hr. von Grotthufs in Anspruch genommen hat **), und ihre Uebereinstimmung mit dem langsamen flammenlosen Verbrennen im Glühlämpchen, gar nicht gekannt zu haben scheinen. Erst ganz vor Kurzem führten auf sie die Versuche wieder zurück, zu welchen das Knall-Platin des Prof. Edmund Davy in Dublin die Veranlassung gegeben hat, und ins besondere die von Hrn Prof. Döbereiner in Jena im diesj. 7ten Stück meiner *Annal.* S. 269 bekannt gemachte schöne Entdeckung des Verhaltens des Wasserstoffgas zu diesem Platin-Oxyde, welche uns die Aussicht auf vieles interessantes Neues zu eröffnen scheint.

Den verkohlten Theil des Doctes einer ganz ausgebrannten Weingeisflampe sah Hr. Döbereiner, in ruhiger Luft, nach Wiederfüllen von Weingeist, 24 Stunden lang fortglühen, und hierin sieht er, mit Recht,

*) *Annalen am ang. Orte* S. 244 u. 245.

**) *Annal.* Jahrg. 1818 St. 4 od. B. 58 S. 368.

eine natürliche Glühlampe *) und zwar mittelst *Kohle*. Und schon ein Jahr früher hatte derselbe thätige Chemiker bemerkt, daß durch Zersetzen von Platin-Salmiak in der Hitze erhaltener, locker zusammenhängender *Platinstaub*, der in Alkoholdampf, unter Zutritt der Luft, erhitzt gebracht wird, wie Platindraht plötzlich erglüht und so lange fortglüht, als Alkoholdampf und Sauerstoffgas vorhanden sind. Und gerade so wirken, nach ihm, gepulverter *Braunstein*, *Nickel* und *Kobalt*-Staub, und durch Zersetzen saurekieselsaurer Metallsalze durch Feuer in losem Zusammenhang erhaltenes *Nickeloxyd*, *Kobaltoxyd*, *Uranoxyd*, *Zinnoxyd* etc. **); Versuche, welche der Verfasser des vorstehenden Aufsatzes übersehen zu haben scheint.

Eine Reihe von Aufsätzen über das Lämpchen ohne Flamme, von den HH. Blöde, mir, v. Yelin, Dalton, Chladni und Daniell, findet sich in Band 59 und 61 dieser Annalen (Jahrg. 1818 St. 6 und 1819 St. 4). — Hr. Karmarsch ist ein Versuch nicht gelungen, den Dr. Chladni dort erzählte (§S. 91); dieser Physiker hält sich gerade hier auf, ich konnte ihn daher veranlassen sich selbst darüber zu erklären. — Die ersten Versuche über das saure übel riechende Erzeugniß des langsamen Verbrennens von Schwefel-Aether und andern Aether-Arten, hat Hr. Faraday, der Sir Humphry Davy bei seinen Versuchen half, schon im J. 1817 angestellt ***); er glaubte darin eine Säure eigner Na-

*) Annal. ebend. S. 274.

**) Ebend. und Schweigg. Meinek. Journ. 1822 S. 91.

***) Ich habe sie den Davy'schen Versuchen in einer Anmerk. Annal. J. 1817 St. 7 S. 246 beigelegt.

tur zu finden, und scheint dadurch Hrn Daniell auf die Idee seiner *Lampensäure* gebracht zu haben, in einem Aufsatze vom J. 1818. Schon vor 2 Jahren hat Hr. Daniell diese Untersuchung fortgesetzt, und ist zu Resultaten gekommen, die mit denen des Hrn Akad. Vogel's in München (Ann. am a. Orfe S. 348) übereinstimmen. Ein gedrängter Auszug aus diesem zweiten Aufsatze, den ich für die Annalen noch nicht habe benutzen können, wird hier an der rechten Stelle stehn.

2. E. F. F. Chladni's Nachtrag zu seinen Bemerkungen
über Glühlämpchen.

In meinem frühern Aufsatze über diesen Gegenstand (*Annal.* B. 62 St. 4) habe ich S. 346 und 347 gesagt, daß dünner *Eisen-* und *Stahldraht* unter den bisher untersuchten Metallen das beste Surrogat für Platindraht sey, wiewohl es, so wie alle Surrogate, nicht zu empfehlen sey, wenn man etwas Besseres haben könne. Da es nun Manchem nicht hat gelingen wollen Stahldraht zum Glühen zu bringen, so habe ich, um Hrn Prof. Gilbert die Anwendbarkeit des Stahldrahtes zu zeigen, den Versuch mit Drahte wiederholt, den ich mir von ihm hatte geben lassen. Der Draht von No. 11 war nicht tauglich, weil er bei einem mäßigen Glühen an einer Lichtflamme mit Funkenprühen brannte und in Kügelchen zusammenschmolz. Der von No. 8 war aber brauchbar, und ich habe ein davon gemachtes Löckchen von 3 bis 3½ Windungen ungefähr 5 Stunden nach dem Anzünden Hrn Prof. Gilbert glühend gezeigt. Nach 8 Stunden Glühen verlösch es, weil der Docht oberwärts gar zu sehr von Kohlenstoff und schwarzem Eisenoxyd durch-

drungen war. Sodann habe ich den obern verunreinigten Theil des Doctes weggeschnitten, und dasselbe Stahldraht-Löckchen wieder eingesteckt und angezündet, worauf es denn noch $\frac{1}{2}$ Stunde lang glühte, aber hernach verlosch, und, weil die obern Windungen in schwarzes, an der Oberfläche braunrothes Oxyd verwandelt waren, in Stücke zerfiel. Ein am folgenden Tage glühend gemachtes neues Löckchen von demselben Stahldrahte, hat 3 Tage und 9 Stunden fortgeglüht, bis es endlich, eben so oxydirt, in mehrere Stücke zerfiel.

Bei meinen frühern Versuchen zeigte sich Draht von weichem Eisen etwas dauerhafter, als eben so dünner Stahldraht. Ich habe den Versuch mit ihm nicht wiederholt, weil er, so viel ich weiß, nicht käuflich zu haben ist; Hr. Geh. Rath von Sömmering hatte ihn besonders zu dieser Absicht ziehn lassen.

Uebrigens ist es schwerer, Eisen- oder Stahl-Draht zu einem fortdauernden Glühen zu bringen, als Platindraht, so daß man ihn öfters mehrere Male hintereinander anzünden, ihn gut centriren, und ihm den erforderlichen Abstand von dem Röhrchen mit der größten Genauigkeit geben muß. Hat er aber einmal etwa eine halbe Viertelstunde, oder nur einige Minuten lang fortgeglüht, so glüht er gewöhnlich, wenn sonst alles in Ordnung ist, ferner so lange fort, bis die zu starke Oxydierung es nicht weiter zuläßt. Das Glasröhrchen und der obere Theil des Doctes werden weit mehr durch schwarzes Eisenoxyd und Kohlenstoff verunreinigt, als bei dem Glühen des Platindrahts *).

*) In meinem ang. Aufsatze steht auf S. 347 Z. 7 durch einen Druck- oder Lese-Fehler: beschmutzt nicht, statt: beschmutzt sehr das Glas und den Docht.

Stahl- oder Eisendraht glüht dunkler roth, als Platin-
dralit, er verbreitet auch mehr Wärme und einen noch
stärkern Geruch, und setzt in dem obern Theile des
Helmes mehr Ruß ab.

Kupferdraht und *Messing* konnte ich nicht zu ei-
nem fortdauernden Glühen bringen. Uebrigens habe
ich alle Versuche mit Weingeist angestellt, nicht aber
mit andern zu dieser Absicht anwendbaren Flüssigkeiten.

In den *Annals of Philos.* 1821, Vol. II p. 596 und
daraus im *Schw. Mein. Journ.* 1822 B. 64 S. 126 wird es
als etwas Neues angeführt, über ein Glühlämpchen ei-
ne solche Glasröhre, wie bei den Argand'schen Lam-
pen, aber weit kleiner, zu setzen. Es ist dieses aber et-
was Altes und längst Bekanntes, und ich besitze selbst
eine kleine Röhre, etwa $2\frac{1}{2}$ Zoll lang und etwa $\frac{1}{2}$ Zoll
im Lichten, welche Hr. Geh. Rath von Sömm-
ering mir im Jahre 1818 gegeben, und längst vorher
hierzu angewendet hatte. Bei den öftern mir sehr in-
teressanten und lehrreichen Unterhaltungen mit Ihm
während meines damaligen Aufenthaltes in München,
wo wir viele Versuche über Glühlämpchen gemein-
schaftlich anstellten, ward noch besser gefunden,
ein gläsernes Gefäß mit eingebogenem Rande (zu Auf-
fangung des Phlegma) und mit einem oben einge-
schliffenen kleinen Loche (zu Beförderung des nöthi-
gen Luftzuges) darüber zu setzen, weil dadurch die
Dämpfe größtentheils als tropfbare Flüssigkeit aufge-
fangen werden, und der Geruch etwas vermindert
wird. Die bekannten Lord-Stanhopeschen Dintefässer,
wo der Rand (zur Verhütung des Herauslaufens der
Dinte bei einem Umfallen) weit einwärts gebogen ist,
sind hierzu recht gut zu gebrauchen, wenn zuvor in

der beim Gebrauche zum Dintefafs unteren, zum Glühlämpchen aber oberen Seite, des nöthigen Luftzuges wegen ein kleines $\frac{1}{4}$ Zoll weites Loch hineingeschliffen ist. Hr. Prof. Hallaschka in Prag hat die Gestalt dieses Gefäßes, welches ich den *Helm (alembicus)* nenne, verschönert, und mehrere Exemplare davon in einer böhmischen Glashütte machen lassen.

Hr. Akademikus Vogel hat mit seiner Analyse der durch Glühlämpchen sich entwickelnden Flüssigkeit doch Recht, indem die angebliche Lampensäure, welche man in England darin entdeckt haben wollte, eine mit einer verbrennlichen Substanz verbundene Essigsäure ist.

✕ Fortgesetzte Untersuchungen über die sogen. Lampensäure, dem Erzeugnisse des flammenlosen Verbrennens von Aether, von J. F. Daniell, F. R. S.; frei ausgezogen von Gilbert *).

Bald nachdem Hrn Daniell's Aufsatz über die von ihm sogenannte *Lampensäure* erschienen war, wurde er von Hrn Richard Philipp's darauf aufmerksam gemacht, daß die mehresten Eigenschaften der Salze dieser Säure und die aus der Analyse abgeleitete Aequivalent-Zahl der Säure selbst, sehr nahe mit denen der Essigsäure übereinstimmten. Dieses und Hrn Phillips' Zusage seines Beistandes, bestimmten ihn eine neue Reihe von Versuchen zu unternehmen, um über die Einerleiheit oder Verschiedenheit beider Säuren zu entscheiden; von ihnen ist Folgendes ein kurzer Abriss.

Nachdem er eine Menge sogenannte *Lampensäure* auf die in seinem vorigen Aufsätze angegebene Weise aus Schwefel-Aether bereitet hatte, mittelst eines Lämp-

*) Aus einem im Herbst 1821 gedruckten Aufsätze.

chens mit drei glühenden Platindrähten, wodurch die Operation sehr beschleunigt wird, reinigte er diese Säure durch Abdestilliren des dritten Theils derselben. Hr. Phillips glaubte nämlich mehreres Auffallendes der früheren Resultate des Hrn Daniell, einer Beimengung von Aether bei dem Producte des Verbrennens zuschreiben zu müssen, und diesen Aether wollte Hr. Daniell entfernen. Die übergegangene geistige Flüssigkeit brannte mit blafsblauer Flamme, wobei nur wenig eines geschmacklosen Rückstandes blieb, noch stechend, erstickend und nicht im geringsten nach Schwefel-Aether, schmeckte rauh, röthete Lackmустinktur nicht, liefs sich verdampfen, ohne einen Rückstand zu lassen, und brachte in salzsaurem Silber oder Gold keinen Niederschlag hervor. Die zurückbleibende, rectificirte saure Flüssigkeit war stark sauer, hatte einen eigenthümlichen stechenden und reizenden Geruch, und diente zu folgenden in Hrn Phillips Laboratorium angestellten Versuchen, die mit ähnlichen mit reiner Essigsäure, welcher etwas Schwefel-Aether beigemischt war, (und die ich die *Probe-Flüssigkeit* nennen will) verglichen wurden.

Die Säure trübte salzsaure Goldauflösung, mit der sie erwärmt wurde, und machte sie beim Durchsehn grünlich erscheinen; das Gold reducirte sich augenblicklich und überzog die innere Wand des Glases vollkommen. Die Probeßlüssigkeit war ohne alle Wirkung auf Goldauflösung, auch wenn sie mit ihr stark erhitzt wurde.

Salzsaure Silberauflösung wurde durch die Säure augenblicklich getrübt, bläulich durchscheinend, und das Glas bald mit metallischem Silber überzogen. Auch auf sie wirkte die Probeßlüssigkeit nicht.

Auf salzsaure Platinauflösung, mit der sie erhitzt wurde, wirkte die Säure nicht eher, als bis das Ganze mit Natron sorgfältig neutralisirt worden war; dann aber fand eine heftige Einwirkung statt, sie färbte sich stark schwarz, und nach wenig Minuten ruhigen Stehens fand sich die Wand der Glasröhre im Innern mit Theilchen metallischen Platins und eines schwarzen Pulvers ohne Metallglanz bedeckt. Die Probestüßigkeit und Platin-Auflösung wirkten auch nach dem Neutralisiren nicht auf einander.

Ein Theil der Säure wurde mit Baryt, ein anderer mit Kali neutralisirt, und beide wurden gelind und sorgfältig abgedampft. Im ersten Fall entstand ein braunes Magma ohne KrySTALLISATION, und als mit Schwefelsäure der Baryt wieder abgetrennt wurde, hatte die zurückbleibende Säure noch immer die Eigenschaft die vorhin genannten Metallsalze zu reduciren. Im zweiten Fall wurden lange, prismatische, durchsichtige KrySTALLE erhalten, deren Auflösung auf die Metallsalze wie die Säure wirkte. Essigsaures Kali hat eine solche Wirkung nicht.

Höchstes Quecksilberoxyd, durch *Salpetersäure* gebildet, gab mit der Säure sogleich eine Menge weissen Salzes, das in Wasser fast ganz unauflöslich zu seyn schien; mit der Probestüßigkeit eine vollkommen durchsichtige, farblose, beim Erhitzen sich nicht verändernde Auflösung; und mit einer essigsauren Quecksilber-Auflösung im Maximo, eine solche Menge jenes weissen Salzes, daß die ganze Mischung fest wurde, und die Glasröhre, worin sie sich befand, umgekehrt werden konnte, ohne daß ein Tröpfchen hinauslief.

Schon hatte sich Hr. Phillips nach diesen häufig

wiederholten und abgeänderten Versuchen für überzeugt erklärt, daß allerdings die sogen. Lampensäure von der Essigsäure wesentlich verschieden sey, als Hr. Daniell zufällig fand, daß durch Oxydiren an der Luft gebildetes höchstes Quecksilberoxyd (*praecipitatum per se*) sich mit Essigsäure anders als das durch Salpetersäure bereitete rothe Quecksilberoxyd verhält, indem es sich nicht wie dieses in Essigsäure ganz auflöst, sondern mit ihr eine große Menge eines weißen schwammigen und glimmerigen in kaltem Wasser fast unauflöslichen Salzes bildet, das mit dem Salze der sogen. Lampensäure völlig übereinstimmt. Beide Salze wurden sorgfältig getrocknet, und als sie so einige Tage gestanden hatten, war das erste noch völlig unverändert, das letztere aber grau, und es ließen sich darin mit der Loupe viele sehr kleine Kügelchen wiederhergestellten Quecksilbers erkennen.

Hiernach zu urtheilen ist die sogenannte Lampensäure nichts als *Essigsäure*, die mit einer fremden von Aether verschiedenen, mächtig desoxydirenden Substanz verbunden ist, durch welche die Metalloxyde in den angeführten Versuchen schnell reducirt werden, und das auflösliche essigsaure Quecksilber im Maximo der Oxygenirung, in das nicht-auflösliche essigsaure Quecksilber im Minimo der Oxygenirung verwandelt wird *). Diese fremde, während des Verbrennens des

*) Nach dieser Ansicht muß, schließt Hr. Daniell, das durch Oxydiren an der Luft gebildete höchste Quecksilberoxyd (*per se*) von dem durch Salpetersäure dargestellten verschieden seyn, und zwar darin, daß es erstes Quecksilberoxyd beigemengt enthält. Bisher hielt man es für reiner als das durch Salpetersäure bereitete, und in der Medicin schätzte man es allein, und bezahlte es theuer, indess das letztere sehr wohlfeil ist, weil es nicht für brauchbar in denselben Fällen als das erstere gehalten wird. Beide Präparate waren von den HH. Allen und Comp., also zuverlässig.

Schwefel-Aethers ohne Flamme gebildete und der Essigsäure sich beimischende Substanz, verbindet sich ungleich mit der Säure mit den Basen und Metalloxyden, macht daß die mehrsten Salze der sogen. Lampensäure mit blauer Flamme brennen und wie Kohle glimmen, daß die Auflösungen der krystallisirten Salze derselben eben so wirken als diese Säure selbst, und erklären die Resultate der von Hrn Daniell in seinem frühern Aufsatze mitgetheilten Analysen. Und diesem zu Folge ist also die Lampensäure eine auf eine ganz ähnliche fremde Beimischung beruhende Modification der Essigsäure, als die Holzsäure, die Ameisensäure (?) u. a.

Salpeter-Aether erhält eben so leicht als Schwefel-Aether Platindraht im Glühen, und giebt dichtere, noch erstickender und widriger riechende Dämpfe, die so entzündlich sind, daß sie sich sehr leicht im Glühlämpchen entflammen. Am Platindrahte setzt sich bald eine Art von Rinde, und endlich auch um den Hals und oben im Helme des kleinen Apparats eine hell gelbe Substanz ab, die wie Harz aussieht, sehr verbrennlich ist, mit Zischen und Funkenwerfen und unter Hinterlassung einer voluminösen Kohle verbrennt, sich in Wasser und Alkohol, aber nur wenig in Aether auflöst, und Auflösungen giebt, die auf Metallaufösungen gerade so als die destillirte Flüssigkeit wirken, bitter, zusammenziehend und widrig schmeckt, und beim Erhitzen stark ammoniakalisch riecht und Curcumä-Papier röthet. Die durch das Verbrennen dieses Aethers erzeugte Flüssigkeit gab beim Ueberdestilliren des dritten Theils ein Destillat und einen hell gelben sauren Rückstand, die sich wie die vorigen verhielten. Letzterer (die sog. *Lampensäure*) verwandelte essigsaure

res Queckfilber im Maximo augenblicklich in das im Minimo der Oxydirung; und wenn die Säure mit einem Alkali neutralisirt und dann langsam abgedampft wurde, setzte sich viel der harzigen Substanz ab.

Hr. Faraday half Hrn Daniell die harzähnliche Substanz zerlegen. Durch mäßige Hitze verloren 1,8 Gran derselben 0,2 Gran an Gewicht, und wurden Statt daß sie zuvor zähe waren, hart und spröde. Zerrieben und mit einer großen Menge höchstem Kupferoxyde wohl gemengt, mußten sie zweimal in einer eisernen Röhre zum Rothglühn gebracht werden, um eine vollkommene Zersetzung zu erleiden. Dabei gingen in dem Queckfilber-Apparate 7,69 Kubikzoll Gas über, das sich weder mit Wasserstoffgas entzünden ließ, noch auf Salpetergas einwirkte, wohl aber Kalk aus Kalkwasser niederschlug. Es bestand aus 6,23 K. Z. kohlen-saurem Gas, welches von Kali verschluckt wurde ($\equiv$ 0,79 Gran); die übrigen 1,46 K. Z. hatten alle negativen Eigenschaften des Stickgas ($\equiv$ 0,43 Gran). Die 0,38 Gran, welche an 1,6 Gran fehlten, konnten nichts anders als Wasserstoff seyn. Die diesen Gewichtsmengen am nächsten kommenden festen Proportionen sind 0,75 Gr. Kohlenstoff, 0,43 Gr. Stickstoff und 0,34 Gr. Wasserstoff, $\equiv$ 1,52 Gr.; oder nach der Skale der Aequivalente: 4 Prop. Kohlenstoff $\equiv$ 3,00, 1 Prop. Stickstoff $\equiv$ 1,75, und 11 Prop. Wasserstoff $\equiv$ 1,37; und diesen sind äquivalent 4 Prop. erstes *Kohlen-Wasser-gas* $\equiv$ 4,00 und 1 Prop. *Ammoniak* $\equiv$ 2,12. Diese Verbindung verdiente; glaubt Hr. Daniell, wegen ihrer ausgezeichneten Eigenschaften einen eignen Namen, wozu er *Hydro-carburet of Azote* vorschlägt.

Durch Natron von überflüssiger Säure sorgfält-

tig befreite salzsaure Platin-Auflösung, die man mit einer Auflösung dieses Kohlen-Wasserstoff-Stickstoffs allmählig erhitzt, bildet unter heftiger, einer Explosion ähnlichen Wirkung, bei der viel zu dem Glase hinausgeschleudert wird, einen sehr schwarzen Niederschlag, der aus regulinischem Platin und einem schwarzen Pulver besteht, das beim Trocknen auf dem Filtrum in der Wärme, mit Flamme und Geräusch explodirt und nichts als reducirtes Platin zurück läßt.

Als Hr. Daniell in einer mit Wasser gesperrenen Glocke mit atmosphärischer Luft ein glühendes mit Salpeter-Aether gefülltes Lämpchen fortglühen ließ bis es ausging, wurde $\frac{1}{4}$ der Luft verfohluckt, und die rückständige Luft enthielt viel Salpetergas, das Wasser aber Salpetersäure. Als er den Versuch bloß mit Salpeter-Aether wiederholte, trat nach einiger Zeit auch Absorption ein, und es fand sich Salpetersäure im Wasser, aber kein Salpetergas in der Luft.

Die durch flammenloses Verbrennen von Aether entstehende Säure ist also, folgert Hr. Daniell, Essigsäure verbunden mit einem von Aether und von Alkohol verschiedenen flüchtigen verbrennlichen Körper. Dieser letztere besteht, wenn er aus Schwefel-Aether gebildet ist, aus Kohlenstoff und aus Wasserstoff, ist minder flüchtig, aber von kräftigerer Wirkung auf oxygenirte Körper als Aether, und hat noch nicht einzeln dargestellt werden können; aus Salpeter-Aether erzeugt, ist er eine dreifache bisher unbekannte Verbindung aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff, die sich leicht einzeln erhalten läßt, auf Metalloxyd gerade so als die aus Schwefel-Aether wirkt, und mit Platin-Auflösung ein Knall-Platin bildet.