

Chemische Beobachtungen;

von

Thomas Graham.

The Quarterly Journal etc. October to December 1829.
pag. 354.

1) Ueber die Anwendung des Platinschwamms als Eudiometer.

Um die Wirkung zu erklären, welche der Platinschwamm äußert, indem er die Vereinigung eines Gemisches aus Sauerstoff- und Wasserstoffgas veranlaßt, scheint es nothwendig, anzunehmen, daß der Wasserstoff wirklich bei gewöhnlicher Temperatur entzündbar ist, daß aber sein Entzündungspunkt unter den gewöhnlichen Umständen unnatürlich erhöht wird, wenn er nicht mit höchst fein zertheilten Substanzen in Berührung kommt, gerade wie der Siedepunkt des Wassers und anderer Flüssigkeiten in glatten gläsernen Gefäßen erhöht wird. Diese Ansicht kann vielleicht richtig seyn, obgleich sie nur die Schwierigkeit ändert; denn wir haben noch zu erklären, warum der Wasserstoff sich nicht entzündet, wenn er außer Berührung mit feinzetheilten Stoffen höherer Temperatur ausgesetzt wird. Es existirt aber eine offenbare Analogie zwischen den Umständen der Aufhebung der Verbrennung in dem einen Falle und denen des Siedens in dem andern.

Bald nach Döbereiner's Entdeckung kamen Henry und Turner auf den Gedanken, dieselbe auf die Analyse gemischter Gasarten anzuwenden. Sie fanden aber bald, daß der Wasserstoff nicht immer durch die Wirkung des Platinschwamms einer Gasmischung entzogen werden könne, obgleich der nöthige Sauerstoff zugefetzt worden war, in-

dem die Einwirkung desselben durch gewisse in der Mischung befindliche Gase entweder verzögert oder ganz verhindert wurde. Folgende Tafel von Dr. Henry zeigt den Inbegriff unserer Kenntnisse über diesen Gegenstand.

„Die erste Columne giebt die Zahl der Volumen jeder Gasart an, welche erforderlich ist, um ein Volumen Knallgas (wie gewöhnlich aus zwei Theilen Wasserstoff und einem Theil Sauerstoff) unentzündbar zu machen, durch Entladung einer Leydener Flasche, während die zweite Columne in einigen Fällen die Volumenzahl eines jeden Gases angiebt, welche nöthig ist, um ein Volum Knallgas gegen die Einwirkung des Platinschwamms unempfindlich zu machen, in andern Fällen aber die Volumenzahl bestimmt, welche zugesetzt werden kann, ohne die unmittelbare Vereinigung zu verhindern.

In der ersten Reihe sind die von H. Davy bestimmten Zahlen mit einem * bezeichnet; die übrigen Zahlen und die ganze zweite Reihe rühren von meinen eigenen Versuchen her.

Ein Volum Knallgas wurde nicht mehr entzündet durch Electricität, wenn es gemischt war mit:	Einfluß der nämlichen Gase auf ein Volum Knallgas bei Wirkung des Platinschwamms.
---	---

Ohngefähr * 8 Vol. Wasserstoff	nicht verhindert durch viele Vol.
— — 6 Vol. Stickstoff	dito.
— — * 9 Vol. Sauerstoff	nicht verhindert durch 10 Vol.
— — * 11 Vol. salpetrige Säure	dito.
— — 1,5 Vol. Cyan	verhindert durch 1 Vol.

- Ohngefähr * 1 Vol. Kohlen: nicht verhindert durch 10 Vol.
wasserstoff
- — 4 Vol. Kohlen: verhindert durch $\frac{1}{2}$ Vol.
oxydgas
- — * 0,5 Vol. Älöl: verhindert durch 1,5 Vol.
bendes Gas
- — * 2 Vol. Salz: nicht verhindert durch 6 Vol.
säure
- — 2 Vol. Ammoniak: nicht verhindert durch 10 Vol.
- — 3 Vol. Kohlen: dito.
säure

Nach anderen Versuchen des Dr. Henry scheint das Kohlenoxydgas die Verbrennung des Wasserstoffs dadurch zu verhindern, daß es vor letzteren voraus wegen größerer Brennbarkeit mit dem Sauerstoff sich verbindet. Ich bemerkte, daß dieses noch weit mehr der Fall war mit dem Schwefelwasserstoffgas, welches nach Turner, wenn auch in der geringsten Menge anwesend, die Wirkung des Schwammes aufhebt. Wenn es mit Sauerstoff gemischt wird, so verschwindet das Gas langsam unter Einfluß eines getrockneten, schwammiges Platin enthaltenden Thonkugelhens; der Wasserstoff verbindet sich mit dem Sauerstoff und der Schwefel lagert sich an der Kugel ab, welche dadurch ihre Kraft verliert, jedoch nicht eher als bis sie 200 oder 300mal ihr Volumen Schwefelwasserstoff innerhalb 24 Stunden zerstört hat. In einem Gemisch aus gleichen Volumen Schwefelwasserstoff, Wasserstoff und Sauerstoffgas verband sich innerhalb 24 Stunden der Sauerstoff mit dem Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs beinahe mit ganzlichem Ausschluß des freien Wasserstoffs; die Vereinigung des letzteren mit dem übrigen Sauerstoff wurde aber binnen wenigen Augenblicken bewirkt, als eine frische Platinkugel angewandt wurde.

Schweflichtsanres Gas wirkt auf diese Art eben so als Schwefelwasserstoffgas (Turner); nach angestellten Versuchen hat aber der Platinschwamm nicht die Eigenschaft, die Vereinigung des Sauerstoffs mit der schwefligen Säure, auch wenn Feuchtigkeit vorhanden ist, zu bewirken.

In meinen Versuchen mit ölbildendem Gase verhinderte dies anfangs eben so kräftig die Entzündung des Knallgases als in denen von Henry und Turner; wenn man aber das Gas längere Zeit mit Aetzkali wäscht, so findet man, daß dieser Erfolg von einer Spur von Unreinigkeiten abhängt, denn die Kugel wirkt binnen wenigen Minuten auf das Knallgas, wenn dieses auch reichlich mit dem ölbildenden Gase vermischt wird, vorausgesetzt daß letzteres sorgfältig gereinigt worden war. Ich hatte häufig Gelegenheit, Wasserstoff vom ölbildenden Gas zu trennen, und fand, daß der Platinschwamm hierzu am wirksamsten sey. Eben so wenig verhinderte Schwefelsäure-Dampf die Einwirkung des Platins. Dasselbe war der Fall mit den Dämpfen von Naphtha und ätherischen Oelen.

Die Wirkung dieser Gase ist daher derjenigen derselben Gasarten und Dämpfe unähnlich, welche den Phosphor vor Drydation schützt. Der Einfluß der schwefligen Säure und des Schwefelwasserstoffs wird durch Verminderung des Luftdruckes nicht verhindert.

2) KrySTALLISATION des Gerstenzuckers.

Die von einer KrySTALLISATION herrührende Veränderung im Ansehn, welche Stücke von Gerstenzucker beim Aufbewahren erleiden, ist immer als ein Beispiel von KrySTALLISATION angeführt, welche in einem festen Körper ohne Auflösung und von äußern Einwirkungen unabhängig statt finde. Der Gerstenzucker wird dann aber gewiß nicht zum Hydrat und wiegt wahrscheinlich bei vollendeter Veränderung ge-

nan eben so viel als vorher. Einer von mir gemachten Beobachtung zufolge, scheint es aber, daß die Gegenwart von etwas Feuchtigkeit zu dieser Veränderung nothwendig ist, und daß wahrscheinlich jedes Theilchen des Gerstenzuckers, welches auf diese Art verändert wird, durch den kleinen Antheil Wasser nach und nach abgelöst und in Auflösung gehalten worden ist, welches an der Oberfläche zu wirken anfängt und in das Innere dringt.

Zwei frische, trockne und durchsichtige Stücken Gerstenzucker wurden zu gleicher Zeit in besondere Fläschchen gebracht; in eine derselben wurde ein Stückchen Aetzkali gelegt, beide Flaschen wurden zugekorkt und in einen Kasten gestellt. Der Gerstenzucker in dem Fläschchen mit dem Aetzkali, welches ihn trocken erhalten sollte, wurde nach sechs Monaten nicht im Geringsten verändert gefunden, sondern war noch eben so durchsichtig als zuvor. Der Gerstenzucker in der andern Flasche war während der ersten vier Monate kaum verändert, während der zwei letzten Monate aber, welche kälter und nebeliger waren, wurde er auf der Oberfläche undurchsichtig und die KrySTALLISATION verbreitete sich hierauf ins Innere bis zu einer beträchtlichen Tiefe.

Die Wirkung einer kleinen Menge Feuchtigkeit feste gestaltlose Körper zur KrySTALLISATION fähig zu machen, wurde besonders deutlich bei einer andern Substanz beobachtet. Eine Quantität Glauber Salz wurde durch Hitze wasserleer gemacht und wurde zu einem schweren Pulver. Es wurde in eine abgesperrte Atmosphäre gebracht, die abichtlich feucht erhalten wurde; das Pulver bröckelte sich wie Kalk und dehnte sich zu einigen Malen seines ursprünglichen Raums aus. Es nahm binnen zwei Wochen die gewöhnlich damit verbundene Menge Wasser (12 Atomen) auf, war alsdann trocken und besaß nicht das geringste krySTALLINISCHE Ansehn. Zwei Tage darauf war das Pulver zu einer krySTALLINISCHEN Masse ge-

worden, in der Form wie das Glaubersalz; gewöhnlich krystallisiert, und war so trocken, daß es nicht an einer Messers Klinge haften blieb; ich überzeugte mich nicht eher von der Gegenwart ungebundenen Wassers zwischen den Krystallen, als bis ich die Masse gewogen hatte, wo ich fand, daß die Feuchtigkeit beinahe ein Atom betrug. Hier veranlaßte also eine kleine Menge Wasser die Theilchen des Pulvers, eine krystallinische Form anzunehmen, was ohne das Wasser nicht hätte geschehen können *).

3) Entdeckung des Arseniks.

Man kann sich gewiß bei der Entdeckung von Arsenikvergiftungen keinen höheren Grad von Gewißheit wünschen, als durch Reduction zu Metall und nachherige Drydation erlangt wird; und wirklich schien mir der Zusatz zu der gewöhnlichen Reihfolge der Untersuchungen, welcher der Gegenstand dieser Bemerkung ist, als mir solcher zuerst vom Herrn Clark aus Glasgow bekannt gemacht wurde, als eine des Versuchs würdige Sache überflüssig zu seyn, im Fall er sich wirklich als praktisch beweisen sollte. Als ich aber durch Versuche von der außerordentlichen Leichtigkeit dieses vorgeschlagenen Verfahrens mich überzeugt hatte, wurde ich ganz anderer Meinung durch einen Blick auf die absolute Gewißheit des Beweises, den dasselbe vollkommen sicher stellt. Man erhält beim Darstellen der arsenigen Säure diese in kleinen Krystallen im oberen Theile der Röhre. Die Glasröhre rigt man unter der krystallinischen Kruste mit einer Feile und

*) Ich habe ähnliche Beobachtungen gemacht bei diesem Salze sowohl als beim schwefelsauren Kupferoxyde bei einer Reihe von Versuchen über die Absorption verschiedener Salze, die ich früher in Schweigger's Journal bekannt gemacht habe. V.

bricht sie ab. Der obere Theil, welcher nichts anders als die muthmaßliche arsenige Säure enthält, wird einige Sekunden mit 1 oder 2 Drachmen destillirten Wassers, dem man einen Tropfen kauftisches Ammoniak zugesetzt hat, gekocht. Man erhält eine Auflösung, welche, nachdem sie mit reiner Salpeters- oder Essigsäure kaum merklich angesäuert und in verschiedene Probegläser vertheilt worden ist, mit den drei besten flüssigen Reagentien, dem salpetersauren Silberammoniak, dem schwefelsauren Kupferammoniak und dem Schwefelwasserstoff-Ammoniak die unterscheidendsten und charakteristischsten Anzeigen liefern wird.

Der beste Beweis, den ich für die Leichtigkeit, der Anwendung der flüssigen Reagentien geben kann, ist der, daß sie jedem meiner Schüler geglückt ist, welche die Reduction mit Schwefelarsenik, dessen Menge nie mehr als $\frac{1}{15}$ Gran betrug, anstellten, obgleich es im Allgemeinen ihr erster Versuch war, Arsenik zu beweisen.

Das Verfahren, die Gegenwart des Arseniks zu beweisen, scheint durch die von Herrn Clark erfundene unverwerfliche Anwendung der flüssigen Reagentien vollkommen zu seyn.

4) Chromorange.

Es ist sonderbar, daß, obgleich keine andere Farbe seit einigen Jahren so häufig auf Baumwollengarn angewendet worden ist, bis jetzt, so viel ich weiß, noch kein Bericht über die Art, wie diese schöne Farbe verfertigt wird, bekannt geworden ist; das Verfahren ist jedoch allgemein bekannt und wird von den Färbern befolgt.

Das erste ist, daß man auf das Garn ein gutes Chromgelb von der gewöhnlichen Farbe des chromsauren Bleis bringt. Zu diesem Zwecke wird die Waare tüchtig mit Bleioryd gebeizt, was man dadurch bewerkstelligt, daß man dieselbe in eine Auflösung von Bleizucker taucht und das Salz

dann durch Kaltwasser zersezt, welches die Essigsäure wegnimmt und das Bleioxyd auf dem Zeuge läßt. Jede Spur von Kalk muß durch Abwaschen weggeschafft werden.

Es ist nöthig, daß man weiter nichts als reines Bleioxyd auf dem Zeuge habe; denn wenn essigsaures oder salpetersaures Blei gegenwärtig sind, so wird die Farbe dadurch ungleich. Die Waare wird nun durch doppeltchromsaures Kali gezogen, wodurch sich sogleich das Chromgelb mit dem Bleioxyd bildet.

Die Orangefarbe erhält man, wenn das so zubereitete Zeug in Kaltwasser, das beinah siedend heiß ist, getaucht wird. Der Kalk scheint bei dieser Temperatur das chromsaure Blei theilweise zersetzen zu können, indem er einem größern oder kleinern Theile des Salzes die Hälfte Säure entzieht und dasselbe dadurch in den Zustand des basisch-chromsauren Bleis versetzt.

Das basisch-chromsaure Blei ist ganz roth und wird am besten nach dem ursprünglichen Verfahren des Herrn Bada m's (*Annals of Philosophy* N. S. Vol. IX) bereitet, indem man eine Auflösung des gelben chromsauren Kali bei der Siedhize mit kohlensaurem Blei digerirt, in dem Verhältniß von 1 Atom des ersten und 2 Atom des letzteren; man rührt die feste Masse häufig um, da die Einwirkung keineswegs kräftig ist.

Eben so verwandelt Natriumkali das chromsaure Blei zu basisch-chromsauren; aber wegen der starken Neigung desselben, das Bleioxyd aufzulösen und auch die Chromsäure demselben zu entziehen, gelang es uns nicht, dadurch das basisch-chromsaure Salz darzustellen.

Es fiel Herrn R. R u a t h e n, welcher mit diesem Gegenstand in meinem Laboratorium beschäftigt war, ein zu versuchen, ob das basisch-chromsaure Salz die Verglasungs-

hize eines Löpferofens aushalte; er fand, daß dieses der Fall sey und daß dasselbe eine gute rothe Farbe auf gewöhnliches Steingut abgebe.

Ueber die Wirkung der verdünnten Schwefelsäure auf Zink;

vom

Professor de la Rive *)

Als ich mich vor einiger Zeit damit beschäftigte, zu untersuchen, welche Qualität Zink beim Zusammensetzen einer Volta'schen Säule die geeignetste wäre, fiel mir besonders eine Thatsache auf, welche ohne Zweifel schon von vielen Chemikern bemerkt seyn wird, nämlich die große Verschiedenheit in der Intensität der Wirkung der Schwefelsäure auf das Zink, je nachdem dasselbe rein oder wie gewöhnlich das flüssige mit heterogenen Stoffen vermischt ist.

Das durch Destillation gereinigte Zink wird, wenn man solches in verdünnter Schwefelsäure auflöst, in den ersten Augenblicken besonders, kaum angegriffen und entwickelt, selbst wenn die Einwirkung ziemlich lange gedauert hat, nur eine geringe Menge von Wasserstoffgas-Blasen, die auch nur sehr langsam auf einander folgen, während das gewöhnliche flüssige Zink unter denselben Umständen eine so außerordentliche Menge Wasserstoffgas erzeugt, das sich mit dem, einem jeden, der dieses Gas bereitet hat, wohlbekannten Aufbrausen und mit Lebhaftigkeit entwickelt. Ich war begierig, die Ursache dieser Verschiedenheit zu erforschen, die, wie ich glaube, noch nicht die Aufmerksamkeit der Ge-

*) Annal. de Ch. et de Ph. XLIII. p. 425.