

Sitzungsberichte

der

königl. bayer. Akademie der Wissenschaften

zu München.

Jahrgang 1864. Band I.

München.

Druck von F. Straub (Wittelsbacherplatz 3).

1864.

In Commission bei G. Franz.

221-2
50 a

Das Triebwerk für den Papierstreifen muss einen Regulator haben, der sehr verschiedene Geschwindigkeiten zu geben erlaubt. Die richtige Geschwindigkeit zeigt sich am leichtesten durch Vergleich der berechneten Fortrückung mit der, welche stattgehabt hat. Ein kleiner Unterschied hat übrigens nur Einfluss auf nachträglich im verstellten Meridian beobachtete Durchgänge und ist auch da, wenn die Beobachtung nahe liegt, noch unmerklich. Aber im Ganzen ist die Charte unabhängig von der Bewegung des Streifens, weil die Uhrzeit am Rande registriert ist, die das Entnehmen der AR mit aller Schärfe gestattet.

Sollte man durch solche Karten nicht bloss Aenderungen am Sternenhimmel aufzufinden beabsichtigen, sondern die Positionen der beobachteten Sterne ableiten wollen, so wäre für die Declinationen ein Massstab erforderlich, welcher nach den Tangenten der scheinbaren Winkel von der Mitte der Zone aus getheilt wäre (bis $\pm 18^\circ$). Im Uebrigen kämen alle Reductionselemente wie bei directen Beobachtungen in Anwendung.

Herr Pettenkofer legt einen Aufsatz von Herrn Schönbein in Basel vor, welcher unter dem Titel

„Chemische Mittheilungen“

folgende Artikel begreift:

1) Einige Angaben über den Wasserstoffschwefel.

Schon Thenard machte darauf aufmerksam, dass manche derjenigen Materien, welche das Wasserstoffsuperoxyd zersetzen, auch den Wasserstoffschwefel zu zerlegen vermögen, wie z. B. das Platin, die Kohle, die Superoxyde des Mangans, Bleies u. s. w. Ich habe unlängst ebenfalls Versuche

mit der besagten Schwefelverbindung angestellt in der Absicht, die Umstände genauer zu ermitteln, unter welchen dieselbe eine Zersetzung erleidet und zu diesem Behufe ein Verfahren beobachtet, von dem ich glaube, dass es zweckmässiger gewesen sei und zu sicherern Ergebnissen geführt habe, als der von dem französischen Chemiker eingeschlagene Weg.

Nach meinen frühern Versuchen kommt dem Wasserstoffschwefel das Vermögen zu, die Indigotinktur zu entbläuen, welche Wirkung weder auf einer Reduction noch Zerstörung des Farbstoffes, sondern auf dem beruht, was ich Verhüllung des Indigos nennen möchte. Die durch den Wasserstoffschwefel entfärbte Indigolösung bläut sich nämlich wieder von selbst, auch wenn man sie von der Luft vollständigst abschliesst, und zwar um so rascher, je höher die Temperatur des Gemisches ist. Der Grund dieser freiwilligen Bläuung liegt einfach darin, dass der Wasserstoffschwefel von selbst in S und HS zerfällt, auch wenn er mit der Indigoblauschwefelsäure vergesellschaftet ist. Nach Massgabe dieser spontanen Zersetzung tritt daher auch die ursprünglich blaue Färbung der Indigolösung wieder auf, aus welchem Verhalten abzunehmen ist, dass jede Substanz, welche die entfärbte Indigotinktur augenblicklich zu bläuen vermag, auch die Fähigkeit besitzt, den Wasserstoffschwefel rasch zu zersetzen.

Derartige Versuche lassen sich am bequemsten in folgender Weise anstellen. In Wasser durch Indigotinktur bis zur Undurchsichtigkeit tief gebläut und mit einiger Salzsäure versetzt, tröpfelt man unter Umrühren die Lösung eines mehrfach geschwefelten alkalischen Metalles ein, bis das Gemisch völlig entbläut erscheint. Dasselbe filtrirt liefert eine vollkommen klare und farblose Flüssigkeit, welche jedoch bald anfängt, sich zu trüben in Folge der eintretenden Zersetzung des Wasserstoffschwefels und hat man bei

der Darstellung dieser Versuchsflüssigkeit nicht mehr Schwefelleberlösung angewendet, als genau zur vollständigen Entbläuung der Indigotinktur nöthig war, so hält auch die Bläuung der Flüssigkeit mit ihrer Trübung, welche selbstverständlich von ausgeschiedenem Schwefel herrührt, gleichen Schritt. Ist aber in der entfärbten Indigolösung ein Ueberschuss von Wasserstoffschwefel vorhanden, so trübt sich anfänglich die Versuchsflüssigkeit, ohne zugleich blau zu werden und tritt selbstverständlich deren Färbung um so später ein, je grösser jener Ueberschuss gewesen.

Nach diesen Angaben dürfte es kaum noch der ausdrücklichen Bemerkung bedürfen, dass es zweckdienlich sei, zur Anstellung der im Nachstehenden beschriebenen Versuche einer Flüssigkeit sich zu bedienen, die entweder nur einen sehr kleinen, oder noch besser gar keinen Ueberschuss an Wasserstoffschwefel enthält.

Das Ozon und diejenigen Sauerstoffverbindungen, welche ich Ozonide nenne, z. B. die Superoxyde des Mangans, Bleies u. s. w., die Uebermangan-, Chrom-, unterchlorige und salpetrige Säure und deren Salze, wie auch das Eisenoxyd oder dessen Lösungen in Säuren bläuen die Versuchsflüssigkeit augenblicklich, falls diese Substanzen nicht in Ueberschuss angewendet werden. Eben so verhalten sich Chlor, Brom und Jod.

Sehr stark mit HO verdünntes Wasserstoffsuperoxyd wirkt nur sehr schwach auf die Versuchsflüssigkeit ein, fügt man aber einem solchen Gemisch nur wenige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zu, so erfolgt unverweilt die augenfälligste Bläuung.

Platinmohr bläut die Versuchsflüssigkeit augenblicklich, verliert jedoch seine Wirksamkeit, nachdem er einmal diese Reaction hervorgebracht hat; durch Behandlung mit Kalilösung oder Salpetersäure in der Wärme erhält das Metall jedoch wieder sein ursprüngliches Bläuungsvermögen. Wie

das Platin verhält sich auch das Iridium, Palladium, Rhodium, Osmium und Ruthenium. Fein gepulverte Holzkohle verursacht sofort die Färbung der Versuchsflüssigkeit, ohne wie das Platin ihre Wirksamkeit zu verlieren. Gelöste Phosphor- und Arsensäure, selbst im verdünnten Zustande, bläuen die entfärbte Indigotinktur sofort, während die gleich stark verdünnte Salpeter- oder Schwefelsäure (frei von NO_4) nur sehr schwach bläugend und die Salzsäure gar nicht einwirken, wie diess übrigens schon die Bereitungsweise der Versuchsflüssigkeit zeigt, in welcher ein Ueberschuss von HCl vorhanden ist. Thenard giebt an, dass auch die Kieselsäure den Wasserstoffschwefel zerlege; nach meinen Versuchen bläut jedoch dieselbe nur dann unsere Versuchsflüssigkeit, wenn jene noch Spuren von Eisenoxyd enthält; ist die Säure hiervon gänzlich frei, so verhält sie sich völlig wirkungslos. Die Lösungen sämmtlicher alkalischer Oxyde rufen die blaue Färbung der Versuchsflüssigkeit augenblicklich hervor und ebenso diejenigen einer Anzahl von Metallsalzen, z. B. des Kupfer-, Mangan- und Nickelsulfates u. s. w.

Was die spontane Bläuung der entfärbten Indigolösung betrifft, so beruht sie erwähntermassen auf der freiwilligen Zersetzung des Wasserstoffschwefels, welche diese Verbindung gerade so leicht in ihrem (an Indigoblauschwefelsäure) gebundenen, als im freien Zustand erleidet. Während der gewöhnliche Sauerstoff so gut als gleichgültig gegen die Versuchsflüssigkeit sich verhält, wirkt dagegen wie der freie, so auch der gebundene ozonisirte Sauerstoff rasch und kräftigst auf dieselbe ein, wie diess aus ihrer augenblicklichen Bläuung erhellt, welche das Ozon und die Ozonide verursachen, falls sie nicht im Ueberschuss angewendet werden, in welchem Falle der Indigo wieder zerstört wird. Die durch die genannten Materien bewerkstelligte Zersetzung des Wasserstoffschwefels, d. h. Bläuung der Versuchsflüssigkeit beruht ohne Zweifel auf einer oxydirenden Wirkung, welche

sie auf den einen und andern Bestandtheil der Schwefelverbindung hervorbringen, wodurch diese zerstört und die Indigoschwefelsäure mit ihren ursprünglichen optischen Eigenschaften in Freiheit gesetzt wird. Dass in gleicher Weise auch das Chlor, Brom, Jod und das gelöste Eisenoxyd wirken, ist mehr als nur wahrscheinlich.

Was die rasche Bläuung der Versuchsflüssigkeit durch Wasserstoffsuperoxyd unter Mitwirkung eines gelösten Eisenoxydulsalzes betrifft, so beruht sie auf der schon längst von mir ermittelten Thatsache, dass HO_2 bei Anwesenheit eines solchen Salzes gleich dem Ozon oder einem Ozonide wirkt, wie schon daraus erhellt, dass höchst verdünntes HO_2 , welches für sich allein den Jodkaliumkleister nicht mehr zu bläuen vermag, diess augenblicklich thut, falls man einem solchen Gemeng nur wenige Tropfen Eisenvitriollösung zufügt.

Die Wirksamkeit der Platinmetalle leite ich aus ihrem Vermögen ab, den mit ihnen in Berührung stehenden gewöhnlichen Sauerstoff zur chemischen Thätigkeit anzuregen oder zu ozonisiren und in dem vorliegenden Falle auf den Wasserstoffschwefel oxydirend einzuwirken. In früheren Mittheilungen habe ich gezeigt, dass Platinschwamm, mit HS nur einen Augenblick in Berührung gesetzt, sein Vermögen einbüsste, das Knallgas zu entzünden und ist nachgewiesen worden, dass dieser Verlust von der Oxydation des Wasserstoffes von HS herrühre, in deren Folge Schwefel frei wird, welcher das Metall umhüllt. Ein gleicher Vorgang findet nun höchst wahrscheinlich auch bei der Berührung der Metalle mit der Versuchsflüssigkeit statt, bei welcher der an ihnen haftende und zur chemischen Thätigkeit angeregte Sauerstoff dem Wasserstoffschwefel H entzieht und Schwefel ausgeschieden wird, welcher um die Metalle eine Hülle bildend, deren ozonisirende Wirkung auf O aufheben muss. Durch Behandlung mit Kalilösung u. s. w. wird der um sie

gelagerte Schwefel entfernt und ihnen dadurch auch ihre ursprüngliche Wirksamkeit wiedergegeben.

Auf welche Weise die Phosphor- und Arsensäure die rasche Bläuung der entfärbten Indigolösung bewerkstelligen, weiss ich nicht anzugeben und es lässt sich einstweilen hierüber nicht viel mehr sagen, als dass diese Säuren den verhüllenden Einfluss aufheben, welchen der Wasserstoffschwefel auf die blaue Färbung der Indigolösung ausübt. Die in Rede stehende Bläuung kann keinen Falles auf einer Zerstörung des Wasserstoffschwefels beruhen, wie sie durch Ozon, Chlor u. s. w. bewerkstelligt wird, könnte aber möglicher Weise davon herrühren, dass die genannten Säuren eine vorübergehende Verbindung mit dem Wasserstoffschwefel eingingen und dadurch den Einfluss des letztern auf die Indigotinktur aufheben oder doch stark schwächen.¹⁾

Die alkalischen Oxyde bläuen die Versuchsflüssigkeit einfach desshalb, weil sie mit dem Wasserstoffschwefel in Wasser und Schwefelmetalle sich umsetzen; auf welche Weise aber die Kohle wirkt, wüsste ich nicht zu sagen;

1) Dass es chemische Verbindungen solcher Art gebe, dafür, glaube ich, liegen nun zahlreiche Beweise vor und ich selbst habe unlängst mehr als eine Thatsache ermittelt, welche zu Gunsten dieser Annahme spricht. So z. B. verhüllen nach meinen Versuchen die Lösungen der Quecksilberoxydsalze die Färbung und den Geruch des wässrigen Jodes, Bromes und Chlores, wie sie auch ersteres verhindern, den Stärkekleister zu bläuen, während die Haloidsalze der genannten Salzbildner, wie auch die Wasserstoffsäuren derselben diese Verhüllung wieder aufheben. Die verdünnte Indigotinktur wird durch die genannten Quecksilbersalze grün gefärbt und mittelst der erwähnten Haloidsalze und Säuren wieder gebläut. Solche Veränderungen deuten offenbar auf die Bildung und Wiederzersetzung chemischer Verbindungen hin, welche uns dermalen noch gänzlich unbekannt sind und ebendesshalb die Aufmerksamkeit der Chemiker verdienen.

so viel ist gewiss, dass unter ihrem Einfluss der Wasserstoffschwefel in S und HS zerfällt.

Die oben angeführten Thatsachen scheinen mir nun zu der Annahme zu berechtigen, dass, wenn nicht in allen, doch in den meisten der erwähnten Fälle die Zerlegung des Wasserstoffschwefels durch gewöhnliche chemische Wirklichkeiten bewerkstelligt werde und die Aehnlichkeit, welche zwischen den Zersetzungserscheinungen der genannten Schwefelverbindungen und des Wasserstoffsuperoxydes besteht, nur eine scheinbare sei.

2) Ueber ein neues höchst empfindliches Reagens auf das Wasserstoffsuperoxyd und die salpetrigsauren Salze.

Vor einiger Zeit habe ich gezeigt, dass unter der Mitwirkung eines Eisenoxydulsalzes der angesäuerte Jodkaliumkleister ein so empfindliches Reagens auf HO_2 sei, dass dadurch noch verschwindend kleine Mengen dieses Superoxydes mit Sicherheit sich erkennen lassen. Ein anderes Reagens, welches dem erwähnten an Empfindlichkeit wo nicht völlig gleich, doch sehr nahe kommt und in manchen Fällen angewendet werden kann, wo gewisser Umstände halber der Jodkaliumkleister nicht einmal zu gebrauchen wäre, ist die durch Wasserstoffschwefel entfärbte Indigotinktur, von der in voranstehender Mittheilung die Rede gewesen. Hat man zur Bereitung dieses Reagens nicht mehr gelöste Schwefeleber angewendet, als genau zur Entbläuung der Indigotinktur erforderlich ist, so wird diese farblose Flüssigkeit durch Wasser, welches nur Spuren von HO_2 enthält, noch deutlich und augenblicklich gebläut werden, sobald man dem Gemisch einige Tropfen verdünnter Eisenvitriollösung zufügt, wobei jedoch zu bemerken ist, dass die unter diesen Umständen anfänglich eingetretene Bläuung wieder verschwin-