- „zweiten eine hellgrüne und mit dem dritten eine bouteil-,
„lengrüne Färbung und wenig Niederschlag, während in
„dem Infuso der Königschina bei gleicher Färbung sich
„starke Niederschläge bildeten. Eben so wurden die In-
„fusa von beiden Chinaforten
- „2) durch Brechweinstein gelblich weiß gefällt, die
„China rubiginosa aber in weit minderem Grade.
- „3) Durch Leimauflösung wurde bei der China re-
„gia ein geringer röthlich gelber Niederschlag bewirkt,
„während die Reaction bei dieser neuen Sorte fast o
„war.
- „4) Wurden beide Infusionen durch Galläpfelinctur
„gleich stark gefällt.

Einige Beobachtungen über die Flüssigkeit, wel- che man durch Condensation des schweflichtsau- ren Gases erhält;

von

H. A. de la Rive *).

Unter den zahlreichen Entdeckungen, womit die Physik und die Chemie seit einigen Jahren bereichert worden ist, verdient die Verdichtung mehrerer gasförmiger Substanzen zum tropfbar flüssigen Zustande die größte Aufmerksamkeit. Durch diese Entdeckung wird der bisherige Unterschied zwischen permanenten Gasen und Dämpfen unzulänglich, wenigstens ist er nur bei bestimmten Temperatur-Grenzen richtig. Zwei Flüssigkeiten, wovon die eine Gas, die andere Dampf genannt wurde, können in ihrer physischen Beziehung einander näher stehen als einem großen Theile der

*) Journal de Ch et de Phys. XLI.

Körper, welche mit ihnen zu derselben Abtheilung gehören. So zeigt z. B. das schweflichtsaure Gas mehr Analogie mit dem Aetherdampf als mit dem Sauerstoff- und Wasserstoffgase, weil es bei -10° C. flüssig werden kann, und der Aetherdampf bei ungefähr 35° sich verdichtet, während man das Sauerstoff- und Wasserstoffgas bei weit niedrigeren Temperaturen und bei stärkerem Drucke niemals hat flüssig machen können. Eben so steht auch der Aether hinsichtlich der Flüchtigkeit der schweflichten Säure näher, als dem Wasser und allen Flüssigkeiten, welche bei einer Temperatur über 100° zum Kochen kommen; denn da die schweflichte Säure bei -10° und der Aether bei 35° in den elastisch-flüssigen Zustand übergehen, so findet nur ein Unterschied von 45° statt, während zwischen den Kochpunkten des Aethers und Wassers ein Unterschied von 60° statt findet. Weil bei gewöhnlicher Temperatur der Aether flüssig und die schweflichte Säure elastisch-flüssig ist, so hat man im luftförmigen Zustande ersteren Dampf und letzteren Gas genannt! Diese Unterscheidung würde aber nicht aufgestellt worden seyn, wenn die mittlere Temperatur unserer Atmosphäre 50° höher oder niedriger wäre, wie jetzt; denn alsdann wären beide im ersteren Falle Gase, im zweiten Dämpfe. Es ist also die Unterscheidung zwischen Gasen und Dämpfen nicht mehr eine absolute, sondern nur eine nach der Temperatur relative.

Die Entdeckung der Liquefaction der Gase hat noch ein neues Interesse dadurch, daß man die Eigenschaften einer und derselben Substanz im flüssigen und gasförmigen Zustande vergleichen und den Einfluß studieren kann, welchen eine einfache Veränderung im physischen Zustande auf die Phänomene eines Körpers ausüben kann. Diese Entdeckung giebt ferner eins der geeignetsten Mittel, um die geringen

Kenntnisse über den Zustand der Molecüle der Körper zu erweitern, und vielleicht diesen noch so dunklen Theil der Physik etwas aufzuhellen. Leider war die Anzahl der Substanzen, bei welchen sich diese Vergleichen anstellen ließen, bisher sehr gering. Die Entdeckung der Flüssigmachung der Gase hat durch die Vermehrung solcher Körper und vorzüglich, da es Substanzen betrifft, die zu einer ganz verschiedenen Klasse gehören, von denen, welche bisher in diesem Falle waren, wie die Säuren, der Wissenschaft einen wesentlichen Dienst geleistet.

Bekanntlich ist es Herrn Faraday gelungen, durch starken Druck und sehr intensive Abkühlung, die Molecüle der Gase so sehr zu nähern, daß sie tropfbar flüssig werden; wie Chlor, Ammoniak, die Gase der schweflichten Säure, der Kohlensäure und Salzsäure und überhaupt alle die, welche einige Affinität zum Wasser besitzen, wenn sie auch im flüssigen Zustande nur eine geringe Menge davon enthalten. Die atmosphärische Luft, Stickstoff, Sauerstoff und Wasserstoff haben bisher allen Versuchen, sie in den flüssigen Zustand überzuführen, widerstanden. Während Faraday zu obigen merkwürdigen Resultaten gelangte, erhielt auch Bussy das Gas der schweflichten Säure durch künstliche Kälte, ohne Mitwirkung von Druck im flüssigen Zustand. Herr Brigue hat auf diesem Wege eine beträchtliche Menge dieser Flüssigkeit dargestellt, und ich habe Gelegenheit gehabt, einige ihrer Eigenschaften studieren zu können, welche nach meiner Ansicht der geringen Zahl Beobachter, welche sich mit dieser sonderbaren Substanz beschäftigt haben, entgangen sind.

Um die schweflichte Säure in tropfbarem Zustande zu erhalten, muß man sie vor der Verdichtung möglichst austrocknen, zu welchem Zwecke man das, durch Einwirkung der Schwefelsäure auf Quecksilber entwickelte Gas in ein mit

einer kaltmachenden Mischung umgebenen Cylinder leitet, von da durch eine mit geschmolzenen salzsauren Kalk angefüllte Röhre in einen zweiten, welcher ebenfalls mit kaltmachender Mischung umgeben ist, und endlich das noch nicht verdichtete Gas durch eine zweite, mit salzsaurem Kalk gefüllte Röhre in ein drittes ebenfalls kalt gehaltenes Gas, worin die letzte Verdichtung statt findet. Aus diesem dritten Cylinder geht eine Röhre, welche in Quecksilber taucht und durch einen leichten, durch das Quecksilber hervorgebrachten Druck die Entweichung des Gases verhindert.

Die Stöpsel und Verbindungen der Röhren oder Cylinder müssen sehr gut lutirt werden. Nach 8 bis 10 stündiger Entwicklung des Gases öffnet man die Cylinder, im ersten finden sich weiße Krystalle, welche aus Wasser und aus schweflichter Säure bestehen, und in den beiden andern ganz reine wasserleere tropfbar flüssige schweflichte Säure, welche man sogleich in ein Glas bringt, das hermetisch verschlossen und mit einer kaltmachenden Mischung umgeben wird; denn ohne diese Vorsicht verdunstet das Gas durch den Stöpsel, oder sprengt das Glas durch die große Elasticität der Dämpfe.

Krystalle der wasserhaltigen, schweflichten Säure.

Ich habe in keinem chemischen Werke eine Beschreibung der Krystalle gefunden, die sich bei der Verdichtung des feuchten, schweflichtsauren Gases in dem ersten Cylinder finden, weshalb ich sie näher geprüft habe. Sie sind schön weiß, haben einen sehr angenehm sauren und erfrischenden Geschmack, und scheinen mit den Krystallen aus Chlor und Wasser, denen sie sehr analog sind, eine gleiche Structur zu haben. Sie bleiben bei einer Temperatur von 4° bis 5° C. über 0 fest; bei dieser Temperatur entbindet sich ein

Theil des Gases, und bei einer etwas höheren Temperatur entweicht eine größere Menge, und die Krystalle zerfließen bald zu Wasser. Nach einem Versuche, wobei die Krystalle durch gelinde Wärme zersezt wurden, bestehen 100 Theile derselben aus 80 Wasser und 20 schweflichter Säure *). Wahrscheinlich bilden außer Chlor und schweflichte Säure noch andere Gase bei einer niedrigen Temperatur mit Wasser feste Verbindungen, wie Ammoniak, Hydrothionsäure und alle übrigen Gase, welche im Wasser löslich sind und sich leicht in den flüssigen Zustand überführen lassen.

Wasserleere, flüssige, schweflichte Säure.

Die Eigenschaften der völlig wasserleeren, flüssigen, schweflichten Säure, welche bei obiger Bereitung in den zweiten und dritten Cylinder sich findet, sind größtentheils von Herr Faraday und von Herr Bussy beschrieben worden.

Sie ist bekanntlich im höchsten Grade flüchtig, weil sie schon bei 10° C. kocht, und bei gewöhnlicher Tempera-

*) Das Resultat dieses Versuchs, den ich nur einmal habe anstellen können, ist nur als annähernd anzusehen. Die Menge des schweflichtsauren Gases muß vielleicht größer seyn, weil ich das Gas, welches beim Decantiren der Krystalle und beim Einbringen derselben in die Röhre, verflüchtigt, nicht habe sammeln können. Drückt man die Zusammensetzung dieses Hydrats von schweflichter Säure durch die Verhältniszahlen aus, so findet sich dieselbe sehr nahe übereinstimmend mit der des Chlorydrats, welche Faraday in seiner Abhandlung über die Verdichtung der Gase mitgetheilt hat. Man muß für die Verhältniszahl des Chlors 442,65, für die der schweflichten Säure 401,165, und für die des Wassers 112,479 annehmen.

tur und Druck der Atmosphäre ist sie immer gasförmig; im flüssigen Zustande ist sie völlig durchsichtig, schwerer als Wasser (das spec. Gew. = 1,45). Die Schnelligkeit, womit sie in freier Luft verdunstet, ist so groß, daß sie unter Erzeugung einer starken Kälte augenblicklich verschwindet; einige Tropfen dieser Säure auf Wasser gebracht bilden eine Eiskruste auf der Oberfläche, und wenig Wasser wird durch eine darüber gegossene, geringe Menge dieser Säure gänzlich fest; es bildet sich eine feste dem Schnee ähnliche Masse, welche Krystalle, ähnlich den oben beschriebenen, einschließt. Es scheint hiernach, daß ein Theil der Säure mit dem Wasser gemengt bleibt, während der andere sich verflüchtigt und durch die erzeugte Kälte das Festwerden des Gemenges bestimmt.

Nicht nur das Wasser, sondern auch das Quecksilber kann durch die bei der Verflüchtigung der flüssigen schweflichten Säure hervorgebrachte Kälte fest werden: eine haselnuß große Quecksilberkugel auf ein Uhrglas gebracht und mit wenigen Tropfen der Säure übergossen, wird sogleich und vorzüglich im luftverbünnten Raume fest. Auch selbst größere Mengen kann man auf diese Weise gefrieren lassen und in diesem Zustande einige Minuten erhalten.

Ich habe diese einfache Methode, eine starke Kälte zu erzeugen, benutzt, um den Einfluß des Festwerdens des Quecksilbers auf dessen electriche Leitungsfähigkeit zu untersuchen. Zwei völlig gleiche Kugeln wurden jede zwischen zwei Platinspitzen gelegt, und man überzeugte sich mittelst eines doppelten Galvanometers, daß beide genau dieselbe Leitungsfähigkeit besaßen. Da beide Kugeln sich nun unter gleichen Umständen befanden, und der electriche Strom auf gleiche Weise unter beiden sich theilte, so wurde eine der Kugeln mittelst schweflichter Säure in den festen Zustand

übergeführt, wodurch sie sogleich ein viel besserer Leiter für die Electricität wurde, als die andere.

Das Festwerden des Quecksilbers scheint hiernach dessen electriche Leitungsfähigkeit zu vermehren. Ob dieses Phänomen mit der plötzlichen Zusammenziehung, welche das Metall in dem Augenblick des Gefrierens erleidet, verbunden ist, läßt sich jetzt nicht bestimmen, ich werde aber darüber Versuche anstellen, sobald ich einige Thatsachen, die diesen und denen des Einflusses der Wärme und des molekulären Zustandes der Körper auf ihre Leitungsfähigkeit für die Electricität analog sind, damit in Verbindung gebracht haben.

Die Kälte, welche durch die Verdunstung der flüssigen, schweflichten Säure hervorgebracht wird, ist noch stärker, als die zum Gefrieren des Quecksilbers erforderliche. Dieses Metall wird bei -40° C. fest, und Bussy hat eine Kälte von -60° hervorgebracht, wobei weder Aether, noch Alkohol gefror. Eine merkwürdige Thatsache, welche auch die Blausäure zeigt, ist die, daß beim Verdunsten einer etwas beträchtlichen Menge schweflichter Säure ein Theil derselben durch die Kälte, welche durch die Verdunstung des übrigen Theils hervorgebracht wird, gefriert. Dieser festgewordene Theil ist aber keine reine Säure, sondern ein Gemenge derselben mit atmosphärischen Wasserdämpfen, die sich durch die erzeugte große Kälte verdichteten.

Die Säuren sind im Allgemeinen von allen Flüssigkeiten die besten Leiter der Electricität, ich habe aber schon Gelegenheit gehabt, zu beobachten, daß das Wasser, welches sie immer in größerer oder geringerer Menge enthalten, auf diese Eigenschaft einen wesentlichen Einfluß ausübt. Die Schwefelsäure z. B. wird ein um so schlechterer Leiter, je

concentrirter sie ist. Das flüssige Brom, welches den Säuren sehr analog ist, ist in seinem natürlichen Zustande kein Leiter, sondern wird es nur durch die Mengung mit Wasser, dasselbe findet beim Tod statt. Es war demnach interessant, über die Leitungsfähigkeit der schweflichten Säure sich zu vergewissern, obgleich sie kein Wasser enthält. Der Versuch wurde mit einem empfindlichen Galvanometer und mit einer stark geladenen Säule von 40 Paaren gemacht; zwei einander sehr genäherte Platinspitzen endigten in einer gut geschlossenen, mit schweflichter Säure gefüllten Flasche; und obgleich alle Umstände sehr günstig waren, so zeigte sich doch keine Spur von einer Zersetzung der Flüssigkeit, noch die geringste Abweichung der Nadel des Galvanometers. Sobald aber der Säure nur etwas Wasser zugesetzt war, fand sogleich eine rasche Zersetzung statt. Der Schwefel der Säure und der Wasserstoff des Wassers schieden sich am negativen, und der Sauerstoff am positiven Pole ab. So kann also das Wasser, welches im sehr reinen Zustande die galvanische Electricität kaum leitet, einen andern Körper zu einem guten Electricitätsleiter machen, welcher es vorher nicht war, und dies durch die bloße Vermischung mit ihm.

Brechungsvermögen der schweflichten Säure und einiger anderer tropfbar flüssig gemachter Gase.

Eine der wichtigsten Folgerungen der Newtonschen Licht-Theorie ist die, daß das Strahlenbrechungsvermögen der Körper von derselben Natur, aber von verschiedenen Dichtigkeiten, mit ihrer Dichtigkeit in Verhältniß steht. Nach den Herrn Arago und Petit machen einige Körper von diesem Geseze eine Ausnahme. So haben z. B. die Dämpfe vom Aether und vom Schwefelkohlenstoff ein Strahlenbrechungsvermögen, welches mit dem derselben Substan-

zen im flüssigen Zustande verglichen, schwächer ist, als es nach dem Verhältniß ihrer Dichtigkeiten und der ihres respectiven flüssigen Zustandes seyn müsse. Diese Resultate, welche mit der Emissions-Theorie im Widerspruch stehen, verdienen große Aufmerksamkeit, und es würde für die Wissenschaft von Nutzen seyn, zu untersuchen, ob es noch andere Fälle ähnlicher Anomalien gebe.

Da man jetzt mehrere Substanzen, die sich gewöhnlich nur in Gasform zeigen, in den flüssigen Zustand überführen kann, so lassen sich diese Vergleichen vervielfachen, wenn man das Strahlenbrechungsvermögen ein und desselben Körpers im flüssigen und im gasförmigen Zustande bestimmt. Sehr genau habe ich dieses bei der schweflichten Säure noch nicht bestimmen können, habe mich aber überzeugt, daß es etwas stärker ist, als das des Wassers, vielleicht ist es diesem gleich, gewiß aber nicht geringer. Bestimmt man aber das Strahlenbrechungsvermögen nach dem des schweflichtsauren Gases, nach Dulong, und nach dem Verhältniß der Dichtigkeit dieser Substanz im flüssigen und elastischen Zustande, so findet man dasselbe gleich 0,661, während das des Wassers = 0,784 ist. Dieses Resultat, welches von dem durch den Versuch erhaltenen verschieden ist, zeigt, daß das Princip, welches unserer Rechnung zum Grunde liegt, nicht ganz genau seyn kann. Auf gleichem Wege und nach dem von Dulong bestimmten Strahlenbrechungsvermögen der Gase, habe ich gefunden, daß das flüssig gemachte Ammoniak ein Strahlenbrechungsvermögen = 0,752, der flüssige Schwefelwasserstoff = 0,767 *) ha-

*) Die Zahlen, welche diesen Berechnungen zum Grunde liegen, sind bei der schweflichten Säure: Brechungsvermögen des Gases = 0,001331, Dichtigkeit des Gases = 2,247; Dichtigkeit der Flüssigkeit = 1,45; für das Am-

ben muß, welche Zahlen beide kleiner sind, als 0,784; beide haben aber nach Faraday, vorzüglich ersteres, ein Brechungsvermögen, welches stärker ist, als das des Wassers.

Diese drei Beispiele, wie auch die von Arago und Petit angeführten, zeigen also, daß das Brechungsvermögen eines Körpers, welcher aus dem tropfbar flüssigen Zustande in den elastisch flüssigen übergeht, sich in einem größeren Verhältnisse vermindert, als das, nach welchem die Dichtigkeiten wachsen, welches nach der Emissions-Theorie nicht statt finden müßte, da nach derselben diese beiden Verhältnisse nicht variiren, sondern bei den verschiedenen Zuständen der Körper gleich bleiben müssen, vorausgesetzt, daß die chemische Natur nicht geändert werde.

Ueber Calcaria sulphurata stibiata der neuen Preussischen Pharmacopoe.

Herr Duflos hat in unserm Vereins-Archiv No. 85 mehrere Bemerkungen „über einige Formeln der neuen Preussischen Pharmacopoe“ mitgetheilt, wovon Manche wohl zu beherzigen seyn möchten.

Es sey mir erlaubt, auch etwas über Calcaria sulphurata zu sagen, worüber Herr Duflos mehrere Versuche mitgetheilt hat, die seinen Wünschen nicht genügend ausstie-

monial-Brechungsvermögen des Gases = 0,000771; Dichtigkeit des Gases = 0,591; Dichtigkeit der Flüssigkeit = 0,76; für Schwefelwasserstoff: Brechungsvermögen des Gases 0,001288; Dichtigkeit des Gases 1,178; Dichtigkeit der Flüssigkeit 0,9. — Die Dichtigkeiten der Gase sind im Verhältnisse zur atmosphärischen Luft und die der Flüssigkeiten zum Wasser angegeben.