den durch mehr oder weniger ähnliche Prozeduren erzeugt. Grün erhält man, wenn man die mit Kohlenstickstoffsäure gelbgefärbte Seide durch das blaue Bad gehen lässt.

In Bezug auf die Anwendung der Aloesäure zum Färben verweisen wir noch auf die frühern Versuche von Elsner (*d. J. Bd. XII, S. 289*) und von Leuchs (*Erdm. Journ. f. techn. und ökon. Chemie. Bd. 17, S. 419.*) D. Red.

V.

Ueber die freie unterschweflige Säure.

Von

LANGLOIS,

Prof. der Chemie zu Strassburg. *)

(*Compt. rend. T. X, p. 461.*)

Seit den Untersuchungen von Herschel und Gay-Lussac über die unterschweflige Säure und ihre Verbindungen, ist, so viel ich weiss, nichts über diesen Gegenstand bekannt gemacht worden. Diese Gelehrten haben versucht, die Säure zu isoliren, indem sie den unterschwefligsauren Strontian durch starke Säuren zerlegten. Herschel wendete Schwefelsäure an und Gay-Lussac bediente sich der Chlorwasserstoffsäure, welche er in absolutem Alkohol auflöste. Welches Verfahren aber auch angewendet worden war, so war die Existenz der Säure nur eine vorübergehende, sie verwandelte sich sofort in schweflige Säure und in Schwefel; ausserdem war sie nicht rein. Diese Untersuchungen bewiesen indessen, dass die Säure

*) Hr. Langlois begleitet seine Abhandlung mit einem Schreiben, worin es heisst: Diese Denkschrift ist bestimmt, um die Mittel kennen zu lehren, deren ich mich bedient habe, um die unterschweflige Säure zu isoliren. Am 10. März kündigte ich diese Entdeckung mündlich in der naturforschenden Gesellschaft zu Strassburg an. Ein Mitglied derselben, Hr. Oppermann, theilte diess dem Hrn. Persoz mit, welcher mir am andern Tage sagte, dass er zu demselben Resultate, wiewohl auf einem andern Wege, gelangt sei. Ich werde aus diesem Grunde meine Versuche etwas weitläufiger beschreiben, als sonst der Fall gewesen wäre.

62 Langlois, üb. die freie unterschwefl. Säure.

existiren könne, und dass man, wenn man das Verfahren änderte, ohne Zweifel dahin gelangen würde, sie im freien Zustande zu erhalten. Die Untersuchung der Eigenschaften des unterschwefligsauren Kali's hat mich auf diese Entdeckung geführt. Das Salz wurde auf die gewöhnliche Weise bereitet, indem ich Schwefel auf eine Auflösung von zweifach-schwefligsaurem Kali einwirken liess. Seine physikalischen Eigenschaften sind nicht die, welche ihm der englische Chemiker und die übrigen Schriftsteller zuschreiben. Die Krystallform ist prismatisch, es ist nicht zerfliesslich und röthet das Lacomuspapier. Wird es in Wasser gelöst und der Einwirkung starker Säuren ausgesetzt, so erleidet es keine Veränderung; schüttet man in diese Auflösung einen Ueberschuss von Schwefelsäure und überlässt sie jetzt mehrere Tage sich selbst, so verliert sie nicht im geringsten ihre Durchsichtigkeit. Bemerkenswerth ist, dass die Mutterlauge, aus der die Krystalle angeschossen sind, durch die Säuren und auch durch die Dämpfe der schwefligen Säure einen Niederschlag von Schwefel giebt. Es scheint also, dass die Kraft, welche die Krystalle hervorbringt, die Constitution des Salzes verändert, da die Krystalle andere Eigenschaften haben, als die Flüssigkeit, aus denen sie entstanden sind. Diese Beobachtungen brachten mich natürlich darauf, einige Versuche anzustellen, um die Säure aus dem krystallisirten Kalisalze zu isoliren. Anfangs wendete ich die Weinsteinsäure an und erhielt gleich einen Niederschlag von Weinstein, ohne dass ein Zeichen der Zersetzung der Säure wahrgenommen worden wäre. Ich hätte dabei stehen bleiben können, indessen zog ich es vor, mich der Ueberchlorsäure zu bedienen, welche mit dem Kali ein noch unlöslicheres Salz bildet, als die Weinsteinsäure. Das unterschwefligsaure Kali wurde in kaltem Wasser gelöst und darauf die Auflösung der Ueberchlorsäure in kleinen Portionen zugesetzt. Das überchlorsaure Kali fällt sogleich zu Boden, während die Flüssigkeit klar bleibt. Mit wenig Aufmerksamkeit trifft man sehr leicht den Punct, wo weder freie Ueberchlorsäure, noch unterschwefligsaures Kali sich darin befindet, sondern nur reine unterschweflige Säure. Die Flüssigkeit wird von dem überchlorsauren Kali abfiltrirt.

Die Concentration der Säure kann nur bei einer sehr gelinden Hitze geschehen; wird eine zu hohe Temperatur ange-

wendet, so zerlegt sie sich augenblicklich. Um diesem zuvorzukommen, ist es am besten, sie im luftleeren Raume über Schwefelsäure zu concentriren.

Die so erhaltene Säure ist eine farblose Flüssigkeit, von fast syrupartiger Consistenz. Es tritt ein Augenblick ein, wo ihre Dichtigkeit nicht mehr zunehmen kann, ohne dass sie theilweise zersetzt wird; ihr Geschmack ist ausserordentlich sauer und bitter, scheint aber nicht sehr ätzend zu sein.

Der Luft ausgesetzt, zieht sie Feuchtigkeit an, in eine kleine Glasröhre gebracht und erhitzt, zerlegt sie sich bei 80° , es bildet sich schweflige Säure, und Schwefel wird abgesetzt. Sie trübt weder Strontianerde- noch Kalkerde-Salze; der Niederschlag, welcher sich in einer Barytauflösung bildet, verschwindet, wenn man destillirtes Wasser hinzufügt oder einige Tropfen Salpetersäure. In den Auflösungen der Salze des Eisens, des Zinks und des Kupfers wird keine Reaction hervorgebracht, die Bleisalze erzeugen einen weissen Niederschlag, welcher in der Wärme schwarz wird. In der Auflösung des salpetersauren Silberoxydes wird zuerst ein gelblichweisser Niederschlag erzeugt, welcher augenblicklich schwarz wird, indem sich Schwefelsilber bildet. Die Salze des Quecksilbers und des Platins werden gleichfalls schwarz gefällt. Man sieht, die Säure wirkt auf die verschiedenen Salze auf dieselbe Weise ein wie ihr Kalisalz.

Die Salpetersäure reagirt augenblicklich auf die concentrirte freie Säure, es bildet sich Stickstoffoxyd, Schwefel setzt sich ab und die Flüssigkeit enthält Schwefelsäure. Die Einwirkung der Chlorsäure ist nicht weniger bemerkenswerth als die der Salpetersäure. Die Zersetzung beider Säuren findet augenblicklich statt, und zwar ausserordentlich tumultuarisch. Schwefel wird frei, wie auch Chlor und Schwefelsäure erzeugt sich. Die Erscheinung ist ähnlich als wenn man einige Tropfen Chlorsäure in Alkohol oder Aether fallen lässt, nur dass in dem letzteren Fall sich der im Ueberschuss vorhandene entzündliche Körper entzündet. Die Chlorsäure, deren Einwirkung auf die unterschweflige Säure so lebhaft ist, wirkt nicht im geringsten auf das unterschwefligsaure Kali ein.

Die Anwendung der Ueberchlorsäure, um die schweflige Säure abzuscheiden, musste die Vermuthung erregen, dass beide

64 Ueber d. Krystallisationssystem d. Eisenapatits.

Säuren mit einander in Berührung stehen können, ohne sich zu zerstören. In der That wirkt die Ueberchlorsäure, wenn sie mit unterschwefliger Säure gemengt wird, durchaus nicht auf diese ein. Die Schwefelsäure scheint die Zersetzung dadurch hervorzurufen, dass sie eine Temperaturerhöhung bewirkt. Die Chlorwasserstoffsäure übt keine Einwirkung auf sie aus.

Ich habe keine Versuche angestellt, um die Zusammensetzung der Säure direct zu bestimmen. Meine Untersuchungen in dieser Hinsicht haben sich nur auf das unterschwefligsaure Kali beschränkt. Ich bin fast gewiss, dass Schwefel und Sauerstoff sich in den Proportionen darin finden, wie sie von Gay-Lussac angegeben worden sind. Das unterschwefligsaure Kali lässt beim Erhitzen auf einem Platinblech oder in einer Glasröhre Schwefel entweichen, der Rückstand besteht völlig aus neutralem schwefelsauren Kali, ohne im geringsten Schwefel oder Kali im Ueberschuss zu enthalten. Diese Thatsache kann nicht anders erklärt werden, als wenn man das Salz betrachtet als bestehend aus 1 At. Kali und 3 At. unterschwefliger Säure. Die Hitze zerstört 2 At. Säure, deren Sauerstoff auf das nicht-zersetzte Atom der Säure übergehen würde, um mit dem Kali schwefelsaures Kali zu bilden.

VI.

Ueber das Krystallisationssystem des Eisenapatits.

Von

A. BREITHAUPT.

Durch die Güte des Hrn. Oberbergraths Fuchs bin ich in den Besitz einiger Bröckchen des von ihm bestimmten „*Eisenapatit*“ gekommen. Ich erlaube mir zu der *Bd. 18. S. 502* dieses Journals gegebenen Beschreibung Folgendes zu bemerken. Sehr richtig sagt jener geistreiche und für Beobachtung reich begabte Naturforscher, dass weder bei dem Triplit noch bei dem neuen Mineral alle drei Spaltungsrichtungen, die basische, brachydiagonale und makrodiagonale, vorkämen; die letztere nämlich fehlt sowohl bei den genannten zwei Körpern, wie bei Triphylin und Hetepozit, während die brachydiagonale und die basische wohl zu erkennen sind. Die genaunten vier Minera-