XVI. *Einige Beobachtungen über die flüssige schweflige Säure; von Hrn. A. De La Rive.*

(Auszug aus der *Bibliothèque univers.* T. 40. p. 196.)

Will man schweflige Säure in den flüssigen Zustand versetzen, was sich, wie Hr. Bussy zuerst gezeigt hat *), ohne Zusammendrückung bloß durch Erkältung bewerkstelligen läßt, so muß man sie vor der Verdichtung möglichst austrocknen. Zu dem Ende leitet man das Gas, welches man durch Erhitzung von Quecksilber mit Schwefelsäure entwickelt, zunächst in eine mit einer Kältemischung umgebene Flasche, dann, durch eine mit trockenem Chlorcalcium gefüllte Röhre, in eine zweite Flasche, welche ebenfalls von einer Kältemischung umhüllt ist, und endlich den nicht verdichteten Rest auf gleiche Weise über Chlorcalcium in eine dritte Flasche, wo dann die Verdichtung vollständig ist, oder, wann nicht, sich durch den Druck, den man mittelst einer in Quecksilber hinabgehenden Röhre erzeugt, vervollständigen läßt. Die Pfropfen und Röhren müssen überall wohl schließen, damit kein Gas entweiche.

Oeffnet man die Flaschen, nachdem die Gasentwicklung acht bis zehn Stunden gedauert hat, so findet man in der ersten weiße Krystalle, die eine Verbindung von schwefliger Säure mit Wasser sind, und in den beiden andern wasserfreie flüssige schweflige Säure. Letztere muß man in einer wohl verschlossenen und in eine Kältemischung gestellten Flasche aufheben, weil sie sonst leicht mit der Zeit verfliehet.

Krystalle von schwefliger Säure und Wasser. Die in der ersten Flasche abgesetzten Krystalle, die bisher noch in keinem chemischen Werke beschrieben wurden,

*) Dies. Ann. Bd. 77. S. 237.

sind schön weiß, haben einen sauren nicht unangenehm kühlenden Geschmack, und erscheinen als dünne Blätter, die ganz die Struktur der Krystalle von Chlor und Wasser besitzen, mit denen sie überhaupt viel Aehnlichkeit haben. Bis zu einer Temperatur von $+4$ oder 5° C. bleiben sie starr; bei diesem Punkte aber lassen sie einen Theil ihres schwefligsauren Gases fahren, und dies ist in einer höhern Temperatur noch mehr der Fall, wo sie dann bald in dem Wasser zerfließen.

Nach einer beiläufigen Analyse, bei welcher eine gewogene Quantität möglichst getrockneter Krystalle erwärmt, das entwickelte Gas gemessen und das zurückgebliebene Wasser gewogen wurde, bestehen die Krystalle aus einem Gewichtstheile des ersten und vier Theilen des letzteren. Sie würden also eine ähnliche Zusammensetzung haben, wie die Krystalle des Chlorhydrats, und in Hundert ungefähr aus 80 Wasser und 20 schwefliger Säure bestehen *).

Wie der Verfasser vermuthet, sind auch andere, in Wasser lösliche Gase, wie z. B. das *Ammoniakgas* und *Schwefelwasserstoffgas*, im Stande, solche krystallisirte Verbindungen mit Wasser einzugehen; doch hat er sich nicht durch Versuche davon vergewissert.

Wasserfreie flüssige schweflige Säure. Die Eigenschaften dieser Flüssigkeit sind größtentheils schon durch Hrn. Faraday und Hrn. Bussy untersucht. Man weiß,

*) Hr. De La Rive giebt diese Resultate nur als Annäherungen, weil er den Versuch nur einmal anstellen konnte. Er macht indess bemerklich, daß die Zusammensetzung der Formel:

$$\text{S} = 401,165$$

$$10\text{H} = 1124,800$$

entsprechen würde, ähnlich wie die Chlorhydratkrystalle, nach Hrn. Faraday's Analyse, gemäß der Formel:

$$\text{Cl} = 442,650$$

$$10\text{H} = 1124,800$$

zusammengesetzt sind. [Ob das von Löwig entdeckte *Bromhydrat* eine ähnliche Zusammensetzung habe, bleibt noch zu untersuchen (d. Ann. Bd. 90. S. 114. 487. P.)]

dafs sie farblos und durchsichtig ist, ein specifisches Gewicht von 1,45 besitzt, und unter dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre bei -10° C. in's Sieden geräth. Sie verdampft ungemein rasch und erzeugt dabei eine grofse Kälte. Einige Tropfen von ihr auf Wasser geschüttet, bringen sogleich eine Rinde von Eis auf demselben hervor; und wenn man zu einer geringen Menge Wasser in einem Uhrglase ein wenig schweflige Säure hinzusetzt, gefriert sogleich das Ganze, und es bildet sich eine schneeartige Masse, die ähnliche Krystalle wie die vorhin erwähnten einzuschliessen scheint. Es bleibt also ein Theil der Säure in Verbindung mit dem Wasser, während ein anderer Theil verfliegt, und die zur Erstarrung des Gemenges nöthige Kälte hervorbringt.

Nicht blofs Wasser, sondern auch Quecksilber kann durch die schweflige Säure zum Gefrieren gebracht werden, wenn man die Verdampfung derselben unter einer evacuirten Glocke vor sich gehen läfst.

Der Verfasser hat dieses Mittel zu einigen Versuchen über die Elektricitätsleitung in starrem Quecksilber benutzt. Er brachte zwei Quecksilberkügelchen von ganz gleicher Gröfse, zwischen Platinspitzen, in einem Galvanometer mit doppeltem Draht, und überzeugte sich zuvor, dafs sie genau dasselbe Leitungsvermögen besaßen. Während nun in beiden Bögen, in welche sich der elektrische Strom zu gleichen Theilen zertheilen mußte, Alles gleich war, wurde eins der Kügelchen mittelst schwefliger Säure zum Erstarren gebracht. Sogleich leitete dieses viel besser als das andere, flüssig gebliebene. Es scheint also, dafs das Quecksilber durch seine Erstarrung sehr merklich an Leitungsfähigkeit für Elektricität gewinnt. Ob aber diese Erscheinung mit der schnellen Zusammenziehung des Metalls bei der Gestarrung in Verbindung stehe, läfst sich für jetzt nicht entschieden beantworten; der Verfasser denkt indess sich in Zukunft mit dieser Frage näher zu befassen.

Die durch Verdampfung der schwefligen Säure hervorzubringende Kälte ist beträchtlicher, als zur Gefrierung des Quecksilbers erfordert wird. Das Quecksilber erstarrt nämlich bei -40° C., und Hr. B. hat eine Kälte von -60° C. hervorgebracht; doch ist es demselben nicht gelungen, Aether und absoluten Alkohol zum Gefrieren zu bringen.

Eine merkwürdige Thatsache, welche auch die Cyanwasserstoffsäure zeigt, ist die: dafs, bei der Verdampfung einer etwas beträchtlichen Menge von schwefliger Säure, ein Theil derselben durch die Kälte gefriert, welche der andere bei seinem Verdunsten hervorbringt. So sieht man in einem Uhrglase, worin man schweflige Säure geschüttet, sehr deutlich kleine Krystalle nach der Verdampfung zurückbleiben; diese Krystalle bestehen aber nicht blos aus erstarrter Säure, sondern aus einem Gemische von Säure und Wasser, das sich durch die Verdampfungskälte aus der Luft niedergeschlagen hat.

Elektricitätsleitung der schwefligen Säure. Bekanntlich sind, unter den nichtmetallischen Flüssigkeiten, die Säuren im Allgemeinen die besten Elektricitätsleiter; aber ich habe schon Gelegenheit gehabt zu bemerken, sagt Hr. De La Rive *), dafs der mehr oder weniger beträchtliche Wassergehalt derselben einen bedeutenden Einfluß auf das Leitungsvermögen ausübt. Die Schwefelsäure z. B. wird, von einem gewissen Punkte ab, ein desto schlechterer Leiter, je concentrirter sie ist. Das Brom, eine Flüssigkeit, die viele Analogie mit den Säuren hat (? P.), ist im natürlichen Zustande kein Leiter, wird es aber durch Vermischung mit Wasser. Eben so verhält sich das Jod.

Es war daher von Interesse zu untersuchen, ob die flüssige schweflige Säure ein Elektricitätsleiter sey. Der Versuch wurde mittelst eines empfindlichen Galvanometers und einer stark geladenen Säule von 40 Plattenpaa-

*) Dies. Ann. Bd. 86. S. 307.

ren angestellt. Die schweflige Säure befand sich in einer gut verschlossenen Flasche, und zwei Platinspitzen waren, sehr nahe aneinander, in dieselbe eingetaucht. Ungeachtet dieser günstigen Verhältnisse war dennoch weder die geringste Spur einer Zersetzung der Flüssigkeit, noch die mindeste Ablenkung der Magnetnadel des Galvanometers zu bemerken. Als aber ein wenig Wasser zu der schwefligen Säure hinzugesetzt wurde, trat sogleich eine rasche Zersetzung ein; der Schwefel der Säure und der Wasserstoff des Wassers schieden sich am negativen Pol aus, und der Sauerstoff am positiven Pol. Mithin macht das Wasser, welches für sich im Zustande der Reinheit kaum die Voltaische Elektricität leitet, einen ebenfalls nicht leitenden Körper, durch seine Vermischung mit ihm, zu einem sehr guten Leiter dieser Elektricität.

Lichtbrechungsvermögen der schwefligen Säure und
einiger andern flüssig gemachten Gase.

Wie Newton zuerst gezeigt hat, ist eine der nothwendigen Folgerungen aus der Emissionstheorie des Lichtes die: daß, bei Körpern gleicher Art in verschiedenen Zuständen der Dichtigkeit, das Lichtbrechungsvermögen dieser Dichtigkeit proportional seyn muß. Das Verhältniß zwischen der (absoluten) Brechkraft und der Dichte, welches man für die nämliche Substanz als constant betrachtet, heißt man in der Newton'schen Theorie specifische Brechkraft. Schon Arago und Petit haben gezeigt, daß einige Körper eine Ausnahme von dem erwähnten Gesetze machen, daß so z. B. der Aether und Schwefelkohlenstoff in Dampfgestalt eine Brechkraft besitzen, die verglichen mit der, welche dieselben Körper im flüssigen Zustand ausüben, viel schwächer ist, als sie nach dem Verhältniß der Dichte dieser Körper in beiden Zuständen seyn müßte *). Diese Resultate, welche

*) *Ann. de chim. et de phys. T. I. p. 1.* (dies. Ann. Bd. 81. S. 250.)

mit der Emissionstheorie im Widerspruche stehen, verdienen Beachtung, und es wird daher nicht nutzlos für die Wissenschaft seyn, zu sehen, ob es nicht noch mehrere Beispiele solcher Anomalien gebe.

Da es jetzt möglich ist, einige der gewöhnlich in Gasform auftretenden Körper tropfbar-flüssig zu machen, so hat man dadurch ein Mittel, die Brechkraft eines und desselben Körpers, in seinem flüssigen und gasigen Zustande, zu untersuchen. Bis jetzt habe ich die Brechkraft der flüssigen schwefligen Säure noch nicht genau untersucht, sondern mich bloß überzeugt, daß sie etwas größer ist als die des Wassers, vielleicht ihr gleich kommt, ihr aber gewiß nicht nachsteht. Wenn man dagegen die Brechkraft der flüssigen Säure nach der der gasigen, wie sie Dulong bestimmt hat *), und nach dem Verhältnisse der Dichte dieser Säure im flüssigen und gasförmigen Zustande berechnet, so findet man sie 0,661, während die Brechkraft des Wassers 0,784 ist.

Dies von dem beobachteten ganz abweichende Resultat beweist, sagt Hr. R., daß der unserer Rechnung zum Grunde gelegte Satz nicht richtig ist. Durch einen ähnlichen Gang habe ich, mit Hülfe der von Dulong bestimmten Brechkräfte der Gase, gefunden, daß die Brechkraft des *flüssigen Ammoniak*s 0,752, und die des *flüssigen Schwefelwasserstoff*s 0,767 seyn müßte **). Beide Zahlen sind geringer als 0,784, während doch Hr. Faraday in seiner Abhandlung sagt, daß beide Flüssigkeiten, und be-

son-

*) *Ann. de chim. et de phys. T. XXXI. p. 154.* (dies. Annalen, Bd. 82. S. 393.)

**) Die der Rechnung zum Grunde gelegten Zahlen sind: für *schweflige Säure*, Brechkraft der gasigen 0,001331, Dichte der gasigen 2,247, Dichte der flüssigen 1,45; für das *Ammoniak*, Brechkraft des gasigen 0,000771, Dichte des gasigen 0,591, Dichte des flüssigen 0,76; für den *Schwefelwasserstoff*, Brechkraft des gasigen 0,001288, Dichte des gasigen 1,178, Dichte des flüssigen 0,9. Die Dichten der Gase beziehen sich auf die atmosphärische Luft, die der Flüssigkeiten auf das Wasser.

sonders die erste, ein stärkeres Brechungsvermögen als das Wasser besitzen *).

Wir sehen also in diesen drei Beispielen bestätigt, was die HH. Arago und Petit gefunden haben, daß die Brechkraft eines Körpers, bei dessen Uebergang aus dem flüssigen in den gasigen Zustand in einem größeren Verhältnisse wie die Dichte abnimmt; ein Resultat welches mit der Emissionstheorie im Widerspruche steht, denn nach dieser dürfen die beiden Verhältnisse sich nicht verändern, sondern müssen für jeden Zustand, den der Körper ohne Aenderung seiner chemischen Natur annimmt, constant bleiben.

XVII. *Bildung von Harnstoff aus Harnsäure.*

Professor Wöhler hat gefunden, daß bei der Destillation von Harnsäure eine bedeutende Menge Harnstoff gebildet wird, den man aus dem Sublimat von sogenannter brenzlicher Harnsäure mit kaltem Wasser ausziehen kann. Es entsteht nämlich bei der Zerstörung der Harnsäure auch cyanichte Säure, die mit dem zugleich erzeugten Ammoniak Harnstoff bildet.

P.

XVIII. *Ueber eine unauslöschliche Dinte; von Hrn. H. Braconnot.*

(*Ann. de chim. et de phys.* T. LX. p. 219.)

Die leichte Zerstörbarkeit alles dessen, was mit gewöhnlicher Dinte geschrieben ist, hat schon längst den Wunsch

*) *Annal. de chim. et de phys.* T. XXIV. p. 403.

Annal. d. Physik. B. 91. St. 3. J. 1829. St. 3.