

De acido sulphurico anhydro ... / scripsit Henricus Rose.

Contributors

Rose, Heinrich, 1795-1864.
Royal College of Surgeons of England

Publication/Creation

Berolini : Typ. Aug. Guil. Schadii, 1836.

Persistent URL

<https://wellcomecollection.org/works/eajwhpuw>

Provider

Royal College of Surgeons

License and attribution

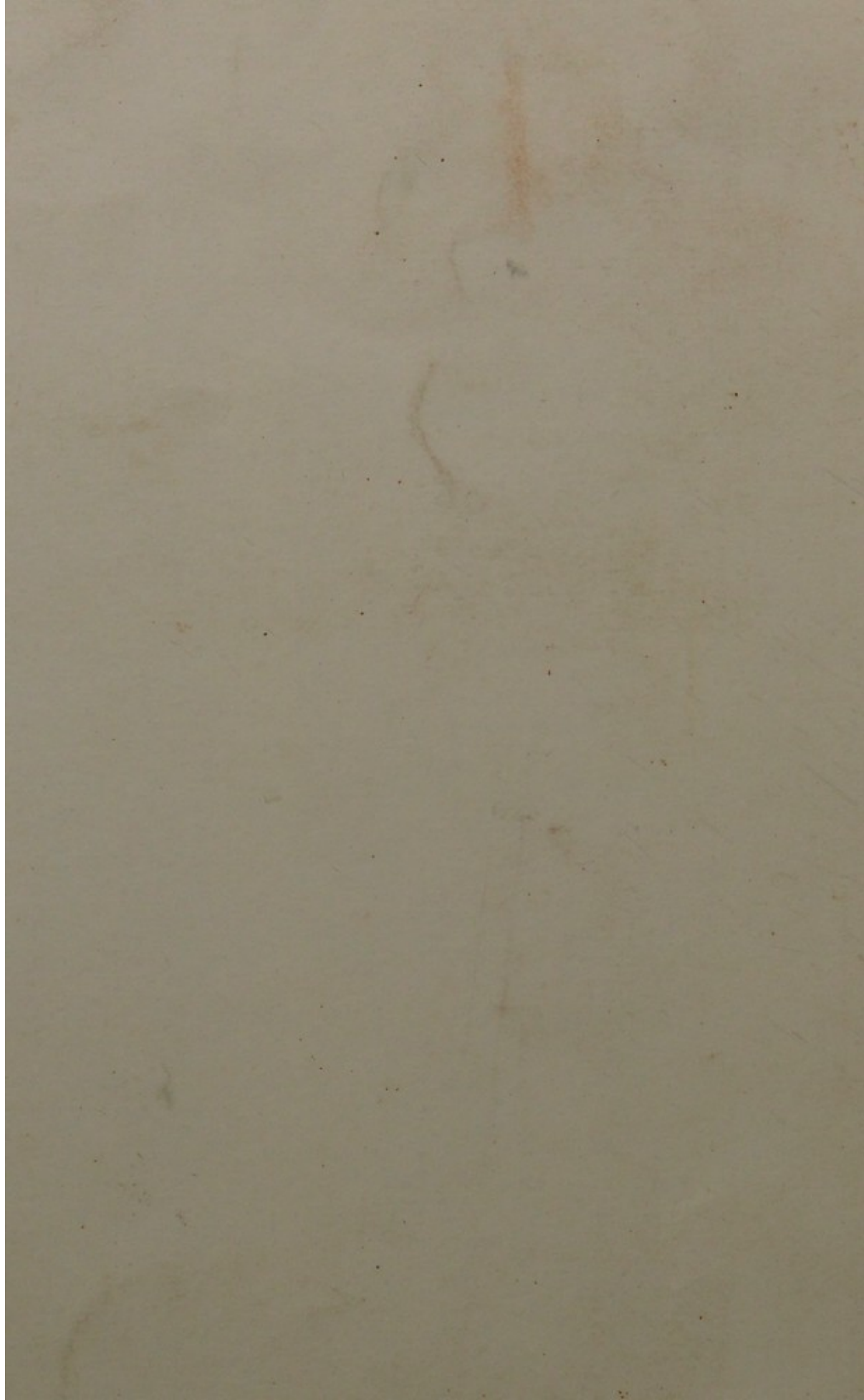
This material has been provided by This material has been provided by The Royal College of Surgeons of England. The original may be consulted at The Royal College of Surgeons of England. where the originals may be consulted. This work has been identified as being free of known restrictions under copyright law, including all related and neighbouring rights and is being made available under the Creative Commons, Public Domain Mark.

You can copy, modify, distribute and perform the work, even for commercial purposes, without asking permission.



Wellcome Collection
183 Euston Road
London NW1 2BE UK
T +44 (0)20 7611 8722
E library@wellcomecollection.org
<https://wellcomecollection.org>





DE
ACIDO SULPHURICO ANHYDRO.

MUNERIS PROFESSORII PROLUSIONEM

EX

INSTITUTO ACADEMICO

SCRIPSIT

HENRICUS ROSE,

PHILOSOPHIAE DOCTOR.

BEROLINI, 1836.

TYPIS AUG. GUIL. SCHADII.

ACIDO STEARICO ANHYDRO

INSTITUTO ACADEMICO

INSTITUTO ACADEMICO

INSTITUTO ACADEMICO

INSTITUTO ACADEMICO

INSTITUTO ACADEMICO

INSTITUTO ACADEMICO

INSTITUTO ACADEMICO

DE ACIDO SULPHURICO ANHYDRO.

Quamvis notae et diligenter exploratae sint conjunctiones, quae a vulgari acido sulphurico aquam continenti cum aliis corporibus efficiuntur, ignotum tamen fere est, quid fiat acido sulphurico anhydro, si ejus vapores ad alia corpora ducuntur. Unde quae eveniunt, cum ex parte admodum insignia sint, id fortasse evincent, ut diversa a vulgari sententia de natura et compositione acidi sulphurici stabiliatur.

Vogel primus, quae propria sint acidi sulphurici anhydri et quomodo ex acido sulphurico fumanti paretur, docuit¹⁾, et quamquam occupatus ab opinionibus illo tempore per Winterlium divulgatis non aperte significabat discrimen compositionis inter illud et oleum vitrioli anglicum, ex plenissima tamen et accuratissima descriptione experimentorum diligenter ab eo institutorum ei, qui a praepjudicata opinione liber sit, manifesto apparet, acidum siccum, quod exhibuit, et oleum vitrioli hoc solo differre, quod illud aqua careat. Quam rem Doebereiner²⁾ primus pronuntiavit et probavit experimentis analyticis, quae postea Bussy³⁾ confirmavit.

1) Versuche und Ansichten über die Natur der rauchenden Schwefelsäure von F. C. Vogel in Bayreuth in Schweigger. Journal für Chemie und Physik Vol. IV. p. 121.

2) Schweigger. Journal Vol. XIII. p. 476.

3) Annales de Chimie et de Physique Tom. XXVI. p. 411.

Conjunctiones, quas acidum sulphuricum anhydrum efficere potest, hac fere de causa constat parum esse exploratas, quod veri nimis videretur esse simile, id in bases et salia pari modo ac vulgare acidum aquam continens vel fortasse aliquanto fortius tantum valere, eaque in re eatenus modo discrimina quaedam, quae facilia sint ad explicandum, ostendere, quatenus hoc, quod aquam contineat, eas simul decompositiones efficiat, quae fiunt, si ei alia corpora v. c. chloreta metallica adhibentur. Mirum vero, quod, cum jam Vogel nonnullas admodum notabiles conjunctiones acidi sulphurici anhydri cum sulphure invenisset, pauci tantum chemici, quomodo illud in alias substantias valeret, experimentis inquirere studuerunt.

Has conjunctiones, quae sine dubio dignissimae sunt, ad quas attendant chemici, postea Magnus¹⁾, Wach²⁾, Fischer³⁾ examinarunt, qui dissentiunt de earum natura. Cum enim Magnus eas ex acido sulphurico anhydro et sulphure conjunctas esse censeat, Fischer o in iis sulphur cum acido sulphurico singularem quendam oxydationis gradum formare videtur, qui per aquam in sulphur et acidum sulphuricum decomponatur. Ex his, quoniam utrumque mera opinione nititur, utrum verius sit, difficile est ad dijudicandum, et res tantum analogae, quas novas inveneris, vel hanc vel illam conjecturam veri similiorem reddere possunt. Conjunctiones ex acido sulphurico anhydro cum aliis substantiis ortae, quas infra expositurus sum, suffragantur sane Magni potius opinioni.

Wach, ut obiter inquireret, quae ratio acidi sulphurici anhydri in caerulea, viridi fuscaque conjunctione esset, seriem notabilium experimentorum instituit, quibus

1) Poggendorf. Annal. Vol. X. p. 491 et Vol. XIV. p. 328.

2) Jahrbuch der Chemie und Physik Vol. XX. p. 1.

3) Poggendorf. Annal. Vol. XIII. p. 153.; Vol. XV. p. 77.; Vol. XVI. p. 118.

has conjunctiones aliquo tempore praeterlapso etiam in vasis hermetice occlusis totas decomponi invenit, eamque decompositionem per aestum maturari, denique, si conjunctio in tubis vitreis geniculatis et occlusis destillaretur, cum refrixisset altera tubi pars, liquorem colore carentem et admodum tenuem condensari, quem postquam examinavit, acidum sulphurosum anhydrum esse reperit.

Fischer aliquanto postea hoc, quod simile est, animadvertit, acidum sulphuricum caeruleum in vasis prorsus clausis post viginti quattuor usque ad duodequingenta horas totum decomponi, et sulphure deposito liquorem colore carentem, spiritui vini similem nasci, qui frigore — 12° non concreveret, sed vel manus calore in apertis vasis aestuaret, nec liqueret nisi in clausis eo, quod ab suo ipsius vapore premeretur. Fischer quoque hunc liquorem pro acido sulphuroso, quod plus minus acidi sulphurici anhydri contineat, habet.

Equidem et ipse nasci hunc liquorem animadverti, idque imprimis, ut Fischer, cum acidum sulphuricum anhydrum vestigia quaedam aquae continebat. Cum ille liquor in vas apertum infunditur, statim magna vis acidi sulphurosi gasiformis gignitur relictæ acidi sulphurici anhydri massa crystallina, quæ propter frigus a prodeunte illo acido sulphuroso excitatum aliquamdiu formam crystallinam retinet, mox multo fumo emissio partim effugere partim aquam attrahere incipit, postremo in vulgare acidum sulphuricum aquam continens abit.

Qua ratione cum aliquantulum tantum liquoris illius nec nisi fortuito acciperem, puram majoremque ejus copiam ita mihi parare studui, ut acidum sulphurosum siccum gasiforme ad acidum sulphuricum anhydrum crystallinum ducerem. Sic liquorem tenuem accepi, qui admodum acido sulphuroso redolebat, eo tamen ab illa conjunctione differebat, quod in vasa aperta infusus inter vehementem fumum et acidi sulphurosi odorem suffocantem fere totus effugiebat nec relinquebat nisi vesti-

gia quaedam acidi sulphurici aquam continentis, quod ex aqua inter effugiendum attracta ortum erat.

Liquor ille certa quadam ratione ex acido sulphurico et acido sulphuroso, utroque anhydro, conjunctus est, nec parari potest, nisi cautiones quasdam adhibeas. Quarum haec praecipua, ne quid humidi admittas; sin minus, si jam natus est, facillime decomponitur, sin, antequam nascatur, in alterutro eorum, ex quibus paratur, vel minimum humidi continetur, omnino non fit.

Quare gasum acidi sulphurosi ex cupro et acido sulphurico comparatum primum in cucurbitam refrigeratam, deinde per tubum, qui ad minimum quattuor pedes longus et chloreto calcico recens ignito repletus esset, duxi. Hinc lentissime in vas vitreum manabat, quod acidum sulphuricum anhydrum continebat, et epistomio subereo, per quod tubus, qui adducebat gasum acidi sulphurosi, immittebatur, clausus erat. Vas usque fere ad punctum congelationis, non vehementius refrigerabatur, ne in conjunctione, quae oriretur, acidum sulphurosum liberum condensatum inesse posset. Jam cum qua copia liquoris orta esset, ab abundanti solido acido sulphurico in vas parvulum transfundebatur et statim examinabatur.

Tubus ille chloreto calcico repletus semel tantum ad comparandum liquorem adhiberi poterat; sale si iterum uti vellem, id denuo excandescendum erat. Cum conjunctionis illius copia quaedam, grammatum circiter aliquot, nata esset, major ea de causa nasci desinebat, quod acidum sulphurosum non amplius aeque atque antea ab chloreto calcico, quod in tubo erat, penitus siccabatur.

Liquor, qui sic paratur, vehementissime et fumat et acidum sulphurosum redolet. Color ejus semper subfuscus erat. Neque vero is ad naturam hujus conjunctionis pertinet, quae cum per se colore careat, tingitur a subere, quo vas, in quo acidum sulphuricum est, inter parandum clauditur. Propria vero ei est tanta fugacitas, ut, cum ab aëre tangitur, mox effugiat nec relin-

quat, ut jam supra exposui, nisi exiguam copiam acidi sulphurici aquosi. Quod quidem prorsus impedit, ne simili modo atque alii liquores minus fugaces ita in ampullam vitream, quae collum longius et apicem promissorem habet, duci possit, ut ampulla calefacta apex in ipsum liquorem immittatur. Postquam enim ampulla penitus refrixit, conjunctio, quia vapor ab ipsa emissus obstat, in eam non ascendit.

Ab aquae copia vel admodum exigua tactus hic liquor statim remisso acido sulphureo effervescit. Conjunctio enim per paucissimam aquam tota decomponitur. Itaque si eam infundis in vas vitreum, quod ita tantum humeat, ut nullum halitum in ejus lateribus animadvertas, tamen leviter effervescit et decomponitur. Quare dum eam paras, ut nasci possit, hoc diligentissime cavendum est, ne quid humidi admittatur. Quodsi ei multum aquae affundis, subita decompositione vehemens bullitus efficitur.

Si gasum ammoniacum siccum in liquorum illum ducitur, sulphatis et sulphitis ammoniaci anhydri mistio quaedam oritur, quae flavi coloris est et aqua solvitur. Haec solutio acido hydrochlorico temperata acidum sulphureum gignit, sulphuris autem praecipitatum non efficit nisi cocto liquore. Si solutionem nitratis argenticum adhibes, praecipitatum nascitur, quod cum initio album sit, mox flavescit, deinde fuscatur, tandem coquendo praesertim nigrescit. Et haec quidem propria sunt conjunctioni acidi sulphurei sicci et ammoniaci, quam jam alio loco descripsi ¹⁾. Quodsi chloreti strontici solutio adhibetur, praecipitatum sulphatis strontici gignitur; in liquore autem hinc defuso denuo praecipitatum efficitur, id quod sulphatis ammoniaci anhydri proprium est ²⁾.

Cum hanc conjunctionem in partes, ex quibus con-

1) Vide Poggendorf. Annal. Tom. XXXIII. p. 235.

2) Vide ibid. Tom. XXXII. p. 81.

staret, dissolverem, contigit hoc quidem, ut acidi sulphurici, non item, quamvis pluribus modis tentarem, ut acidi sulphurosi copiam, quae inesset, accurate definirem. Copia quaedam certa conjunctionis in vase vitreo parvulo, quod epistomio vitreo claudebatur, expensa, ab acido nitrico fumanti eo modo oxydabatur, ut, cum vehementissime afficeretur, damnum perpeti nequiret. Cum enim acidum nitricum esset in lagena ampliore, quae epistomio vitreo vel aërem arcebat, in hanc lagena illa minor cum expensa conjunctione, demto epistomio, filo platinico alligata propere ita immittebatur, ut non liquores ipsi, sed eorum vapores tantum in se invicem valere possent, quo facto lagena amplior statim claudebatur. Qua aliquamdiu post caute ac leviter quassa, ut paullulum tantum conjunctionis ex lagena minore effugere et acido nitrico misceri posset, semper vehementissima effervescentia oriebatur, nunquam vero ignei quidquam apparebat. Cum contra aliquantum acidi nitrici quassatione illa in lagenam minorem descenderet, massae aliquid crystallinae oriebatur, quam etsi non examinavi accuratius, ejusdem tamen naturae esse puto atque illud, quod saepe, cum oleum vitrioli anglicum paratur, oritur atque ex acido sulphurico et acido nitroso et pauca aqua constat. Mistio conjunctionis illius et acidi nitrici, postquam perfecta est, diluta per aquam solutione chlorety barytici temperabatur.

Ex copia acidi sulphurici, quae in sulphate barytico, quem acceperam, inerat, facile, quae ratio in conjunctione inter acidum sulphuricum et acidum sulphurosum intercederet, computare poteram. Quantum enim illa conjunctio acido sulphurico nato pondere cedebat, non poterat effici nisi oxygenio a conjunctione recepto. Sed duobus experimentis pari diligentia institutis in sulphate barytico minus acidi sulphurici inveni, quam ponderis conjunctioni demeram, id quod manifesto documento erat, partem tantum acidi sulphurosi ab acido nitrico oxydatum in acidum sulphuricum abisse.

Primo experimento ex 2,237 grm. conjunctionis efficiebatur 5,633 grm. sulphatis barytici, quae 1,936 grm. acidi sulphurici continebant. Itaque haec 86,55 p. c. conjunctionis, quam adhibueram, erant.

Altero experimento ex 1,250 grm. conjunctionis, quam alias mihi paraveram, accepi 3,433 grm. sulphatis barytici, in quibus 1,1834 grm. acidi sulphurici insunt. Hinc igitur 94,67 p. c. conjunctionis illius efficiuntur.

Quae quia paullulum tantum discrepant, ostendunt hoc sola methodo effici et multum abesse, ut acidum sulphurosum in conjunctione leviter modo ligatum ab acido nitrico fumanti penitus oxydatum in acidum sulphuricum abeat, id quod fortasse ab acido nitrico, plus aquae continenti effectum esset; id enim, cum oleum vitrioli Anglicum paratur, acidum sulphurosum in acidum sulphuricum mutare potest. Sed ne illud quidem ad disquisitionem quantitativam aptum esse videbatur. — Ceterum conjunctio acido nitrico oxydata et per aquam dilutior facta non redolebat acidum sulphurosum.

Acidum vero sulphurosum in conjunctione ab acido nitrico fumanti non penitus oxydari, docuit eventus tertii experimenti, quod sic institui, ut conjunctionem acido nitrico oxydatam cum copia expensa oxydi plumbici puri et recens igniti miscerem, deinde evaporando siccarem, siccam denique candefacerem. Hac ratione ex 1,613 grm. conjunctionis, cui acidum nitricum fumans adhibueram et 10,739 grm. oxydi plumbici admiscueram, massa ignita 12,238 grm. effecta est, quae 1,499 grm. acidi sulphurici continebat. Haec sunt 92,63 p. c. illius conjunctionis.

Etiam multo minus accurata evenerunt ex experimentis, quibus acidum sulphurosum, quod in conjunctione est, per auri solutionem oxydare studebam. Ad quam rem solutione ex duplici sale chloreti natrici et chloreti aurici cautissime parata utebar, quam simili modo conjunctioni adhibebam atque acidum nitricum in experimentis, quae supra enarravi. Deinde mistio per viginti quat-

tuor fere horas excluso aëre calori modico exponebatur. Jam cum duo talia experimenta pari cum diligentia instituissem, adeo inter se pugnancia effecta sunt, ut non habeam, qui explicem tantam hanc differentiam. Nam cum uno experimento ex 1,259 grm. conjunctionis tantum 0,058 grm. auri metallici accepissem, altero ex conjunctionis 0,667 grm., quae multo paucior est copia, quam superior, auri 0,196 grm., quod plus est, nata sunt.

Cum, quantum acidi sulphurici in conjunctione inesset, finirem, accepi, quae multo magis consentirent, iisque sic contentum esse oportebat, ut acidi sulphurosi copiam inde computarem, quantum deesset. Finivi autem hoc modo, ut certam quandam copiam conjunctionis in lagena parvula epistomio vitreo clausa expensam in lagenam majorem, quae item epistomio vitreo claudi poterat et solutionem chlorety barytici cum acido hydrochlorico libero mistam continebat, immitterem. Continuo lagena majore clausa epistomium minori lagenae leviter modo impositum quassando dejeci, ita ut conjunctio cum solutione chlorety barytici misceri posset, id quod cum vehementia maxima illa quidem, sed quae nunquam periculosa esset, fiebat. Postquam sulphas baryticus depositus est, excluso aëre filtravi pondusque ejus finivi. Addi tamen oportebat solutioni chlorety barytici acidum hydrochloricum; aliter enim sulphas baryticus filtrari nequibat, sed lacteus per filtrum transibat.

Quattuor copias diversas singulas seorsum paratas hac analysi examinavi, et, quae eveniebant, consentiebant illa quidem multo minus inter se, quam in substantiis, quae minus facile decomponuntur, videbantur tamen, quoniam conjunctio, quod facillime et decomponitur et effugit, nec ab acido sulphureo nec ab acido sulphurico abundantibus purgari poterat, magis consentire, quam expectare possem. In substantia, si non continuo, postquam parata erat, examinabatur, et acidi sulphurosi aliquid secesserat, plus acidi sulphurici inerat; contra plus

acidi sulphurosi, si continuo examinabatur ideoque aliquid acidi sulphurosi liberi abundantis continere poterat.

Summae quattuor horum experimentorum, prout conjunctiones vel prius vel recentius paratae erant, hae sunt:

	Pondus conjunctionis.	Pondus sulphatis barytici, qui accipiebatur.	P. c. acidi sulphurici, quod inerat.
I.	0,529 grm.	1,122 grm.	72,88 cent.
II.	0,955 —	1,945 —	70,00 —
III.	1,274 —	2,554 —	68,91 —
IV.	2,550 —	5,021 —	67,68 —

Itaque conjunctio non, ut initio suspicari par erat, acidum sulphurosum et acidum sulphuricum ea ratione continet, quae in acido hyposulphurico accipi potest ($\ddot{S} + \ddot{S}$), sed cum binis atomis acidi sulphurici singulos acidi sulphurosi ($2\ddot{S} + \ddot{S}$). Quare, si computatio haec ad centum partes refertur, constabit ex

acidi sulphurici	71,42 part.
acidi sulphurosi	28,58 —
	<hr/> 100,00 part.

Cum acidum sulphurosum in hac conjunctione sit minus forte acidum, ideoque tanquam pro basi, quae subsit, haberi possit, conjunctio composita videbitur ad modum salis sulphurici neutralis, in quo acidum sulphuricum ter plus oxygenii continet quam basis.

Insignis sed nota res est, oxygenium in acido sulphurico artius cum sulphure conjunctum esse quam in acido sulphuroso, quia hoc, non modo, quando gasi formam habet, sed etiam quando per aquam solvitur, penitus gaso sulphidi hydrogenici decomponitur, quod non idem fit in acido sulphurico, tum saltem, cum aqua dilutum est; nam, quo est concentratius, eo minus per gasum sulphidi hydrogenici non decomponi valet. Vel oleum vitrioli anglicum, per quod hoc gasum diutius ducatur, praecipitatum sulphuris gignit, faciliusque etiam oleum vitrioli fumans; celerrime vero acidum sulphuri-

cum anhydrum decomponitur. Cui cum gasum sulphidi hydrogenici siccum adducitur, initio, ut tactum est, quia sulphur separatum cum acido nondum decomposito conjungitur, caeruleum, deinde fuscum redditur; postremo sulphur colorem flavum induens separatur. Qua in re odor aut acidi sulphurosi aut gasi sulphidi hydrogenici adest, prout gasum hoc vel tardius vel celerius ad acidum sulphuricum ducitur. Itaque hoc acidum sulphuricum per gasum illud primum mutatur in acidum sulphurosum, quod deinde per gasum sulphidi hydrogenici nota ratione decomponitur. Si acidum sulphuricum anhydrum ante experimentum aliquid massae crystallinae in lateribus vasi vitrei conglomeraverat, etiam sulphur, quod oriebatur, easdem formas referebat. In fundo autem vasi aliquid acidi sulphurici aquam continentis invenitur.

Gasum phosphoreti hydrogenici cum gaso sulphidi hydrogenici in vi, quam utrumque in acidum sulphuricum habet, hac re similitudinem quandam ostendit, quod, cum phosphoretum hydrogenicum ab oleo vitrioli anglico solvatur, initio vero non decomponatur, et in acidum sulphuricum aqua dilutum nullam vim habeat, acidum sulphuricum anhydrum statim ab eodem phosphoreto in acidum sulphurosum phosphore deposito decomponitur ¹⁾.

Maxima diversitas acidi sulphurici anhydri et vulgaris acidi aquam continentis apparet, si vis, quam utrumque in salia nonnulla et chloreta habet, consideratur. Quo in genere quamvis complures chemici, quomodo acidum sulphuricum anhydrum in chloretum natricum valeat, examinaverint, quae tamen ex experimentis a me institutis evenerunt, discrepant aliquantum ab illis.

Sertuerner primus per chloretum natricum acido sulphurico anhydro in calore fervido accepisse se dixit gasum hydrochloricum et sulphatem natricum ²⁾. Qua in re cum Doebereiner conjunctionem ex chloro et acido

1) Poggendorf. Annal. Vol. XXIV. pag. 130.

2) Gilbert. Annal. Vol. LXXII. pag. 109.

sulphureo formari suspicatus esset¹⁾, L. Gmelin experimentis docuit, gasa, quae discedant, ex gaso chlori et acidi sulphurei constare²⁾).

Jam cupidus eram inquirendi, quam vim acidum sulphuricum anhydricum in chloretum ammoniacum habeat. Itaque sal ammoniacum subtilissime contusum et quam maxime fieri poterat, siccatum in vas vitreum glacie circumdatum infudi eique vapores acidi sulphurici anhydri admovi. Qui quidem cum statim ab sale magnis haustibus absorberentur, nulla acidi pars alio vasis loco, quamvis is fortius refrigeraretur, consedit, nisi hoc, ubi sal contusum esset. Neque ea in re gasum aut hydrochloricum aut chloricum vel sulphureum gignebatur, sed sal ammoniacum mutabatur in massam salinam densam, pellucidam, continentem, initio molliorem, quae, ubi certam quandam crassitudinem assecuta erat, ab sale contuso, quod sub ea erat, ita vapores acidi arcebat, ut hoc cum iis conjungi amplius nequiret. Si dein pergebam vapores acidi anhydri in vas vitreum ducere, hi in massas crystallinas abibant, et aliis locis vasis refrigerati considebant. Quodsi etiam abundantiam quandam salis ammoniaci adhibebam, eamque contusa crusta, quae formata erat, vaporibus acidi admovebam, massae salinae inter se cohaerentes oriebantur, quae sicco aëri expositae nullum omnino, ut solet acidum sulphuricum anhydricum, fumum mittebant.

Haec massa salina per paucas guttas aquae decomponebatur, simulque vehementi cum effervescentia gignebatur gasum hydrochloricum, quod, si multum aquae ad decompositionem adhibebatur, in abundanti aqua solvebatur. Vel jacendo in humido aëre sal, emissio gaso hydrochlorico, abibat in sulphatam ammoniacam aquam continentem, qui aqua solutus non modo ex chloreti barytici, sed etiam ex chloreti strontici solutione statim praecipitata alba densaque dabat.

1) Gilbert. Annal. Vol. LXXII. pag. 331.

2) Ibid. Vol. LXXIII. pag. 209.

Si conjunctio calefiebat, initio gasum hydrochloricum gignebatur, deinde perdurante calore eadem eveniebant, quae in sublimatione sulphatis ammonici fieri solent.

Initio massam salinam procreatam ex sulphate ammoniaci anhydro et acido hydrochlorico conjunctam esse putabam similique modo compositam ac vulgarem sulphatem ammonicum, nisi quod in illo acidum hydrochloricum locum aquae obtineret. Itaque opinabar per aquam acidum hydrochloricum ex conjunctione pelli et sic formari sulphatem ammonicum aquam continentem, cujus solutio in solutiones terrae baryticae et strontianae eadem ratione valeret ac ceteri sulphates.

Attamen mox hanc quidem opinionem de compositione conjunctionis non veram esse inveni. Nam cum chloretum kalicum siccum et contusum eodem modo atque sal ammoniacum vaporibus acidi sulphurici anhydri exponerem, etiam eadem omnino fiebant. Neque enim ullum omnino gasum nasci animadvertere poteram, sed vapores acidi penitus absorpti chloretum kalicum in massam cohaerentem, pellucidam, duram mutabant, nec acidum aliis locis vasis vitrei considebat, nisi postquam crusta satis crassa formata est. Porro, si quid aquae conjunctioni sic ortae affundebatur, gasum hydrochloricum vehementi cum motu gignebatur. Itaque conjunctio haec simillima erat conjunctioni salis ammoniaci et acidi sulphurici anhydri, nec ullum in paranda ea videbatur esse discrimen, nisi hoc, quod ammoniacum vapores acidi sulphurici anhydri cupidius absorberet, quam chloretum kalicum.

Quodsi calefiebat conjunctio, componebatur, jamque eadem omnino eveniebant, quae L. Gmelin in chloreto natrico per acidum sulphuricum anhydrum fieri narrat. Nascebatur enim odor initio chlori, post demum acidi sulphurosi; residuum autem, quod modico calore liquefiebat, maximam partem ex bisulphate kalico constabat, cui per aquam soluto si solutio nitratis argenticum adhibebatur, debilis tantum opalisatio fiebat.

Chloretum natricum in vapores acidi sulphurici anhydri eodem modo valebat ac chloretum kalicum.

Alia vero chloreta non aequè absorbebant vapores acidi sulphurici anhydri atque chloreta alkalina. Chloretum baryticum omni aqua privatum et, quamquam non liquefactum, subtilissime tamen contusum nihil de vaporibus acidi recipere videbatur, eodemque modo chloretum cupricum, quod fuscum manebat, quamvis diu ei vapores acidi adducerentur. Qui quidem vapores et in hoc et in illo aliis potius vasis locis, qui maxime refrigerassent, condensabantur, quam ibi, ubi salia jacerent.

Jodetum kalicum contusum, dum cupide absorbet vapores acidi, colorem ex fusco et rubro mistum assumebat, nec crystalla acidi, quae paulatim colorem inter caeruleum et viride dubium ducebant, aliis vasis vitrei locis, ubi non esset jodetum kalicum, considebant, nisi postquam illud perfectum est. Acidum vero jam in frigore jodetum kalicum decomposuerat, et nata erant sulphas kalicus, acidum sulphurosum, jodumque, cujus vapores cum acido sulphurico anhydro abundanti abibant in conjunctionem ex viridi caeruleam, quam Bussy primus exhibuit.

Etiam jodetum ammonicum per vapores acidi sulphurici anhydri, quos absorbebat, simili modo in massam ex rubro et fusco subnigram mutabatur.

Similem decompositionem per vapores acidi etiam brometum ammonicum patitur, quod in massam flavam abit et vas vaporibus gasi bromi replet.

Contra nitras kalicus, cum contusus est, vapores acidi sulphurici anhydri ita absorbet, ut non decomponatur, sed in massam glutinosam albi coloris abeat. Vas vero, quamvis satis clausum esset, post aliquot dies rubris vaporibus acidi nitrosi impletum erat; eademque decompositio efficiebatur conjunctionis recens paratae, quae non illud decomposita esset, si calefiebat.

Vel sulphas kalicus contusus absorbebat vapores acidi

sed lentissime. Si calefiebat conjunctio, acidum sulphuricum effugiebat et supererat residuum sulphatis kalici, quod igne non liquefiebat. Itaque, quia aqua deerat, bisulphas kalicus non natus erat.

Etiam vulgaris sulphas ammonicus aquam continens, quamquam et admodum lente nec magnis haustibus, absorbet tamen vapores acidi sulphurici anhydri, sed format massam, quae modico calore liquefit, fervore, ut bisulphas ammonicus, decomponitur.

Insignior vero est conjunctio acidi sulphurici anhydri cum sulphate ammonico anhydro, quae semper fit, si gasum ammoniacum siccum ad nimiam copiam acidi sulphurici anhydri, quae etiam crassitudine nimia sit, ducitur. Cujus quidem conjunctionis jam alio loco ¹⁾ mentionem feci, narravique eam impedire, ne sulphatis ammonici anhydri, qui paretur, magna copia, quae purissima sit, nascatur. Format autem conjunctio haec frusta dura et vitrea, quae gummi arabico albo similia sunt, moxque, postquam humorem ex aëre attraxit, dilabitur. Per aquam facile solvitur, qua si perfunditur, stridet, id quod idem in sulphate ammonico anhydro, si quid hujus conjunctionis in se contineat, fit. In sulphatem ammonicum anhydrum neutralem, quamvis diu in contactu gasi ammoniaci sicci maneat, difficulter tamen mutatur.

Ex his experimentis apparet, acidum sulphuricum anhydrum frigore cum salibus ita jungi posse, ut ea non decomponat, id quod tum demum fit et facile fit, si aut aquae quid affunditur, aut pro acido anhydro oleum vitrioli anglicum aquam continens adhibetur, aut denique frigus in calorem mutatur. Itaque forte acidum sulphuricum, vulgari saltem temperatura, non est acidum anhydum (\ddot{S}), sed aquam continens ($\ddot{S} + \dot{H}$).

Attamen etiam ulterius ita procedi potest, ut forte hoc acidum sulphuricum aquam continens, tanquam ana-

1) Poggendorf. Annal. Vol. XXXII. pag. 83.

logum, quod quidem ad compositionem attineat, acido hydrochlorico aliisque acidis hydrogenicis, constare putetur ex radicali, quod cum quaternis atomis oxygenii singulos sulphuris contineat, una cum atomo duplici hydrogenii ($\ddot{\text{S}} + \text{H}$). Jam vero si conjecturale hoc radicale analogum putetur haloidibus, chloro, bromo, jodo, sulphuri cyanoque, eadem ratio, quae in formatione salium haloidicorum, quae dicuntur, valet, etiam in sulphatibus, fortasse in omnibus omnino salibus oxygenicis accipi poterit, et experimenta illa de conjunctionibus acidi sulphurici anhydri, quae supra exposui, id fortasse efficere possunt, ut conjectura haec jam multo abhinc tempore a Dulong proposita veri similior reddatur.

Acidum sulphuricum anhydrum, ut jam adnotavi, facilius decomponitur, quam id, quod aquam continet, nec solet mutari in acidum sulphurosum, nisi cum ei corpora desoxydantia adhibentur, quam quidem desoxydationem per chloreta metallorum alkalinarum calore fieri jam commemoravi. Insigniores vero, quam hae decompositiones, eae sunt, quae per chloreta volatilia et acidum sulphuricum anhydrum efficiuntur.

In duo tantum chloreta volatilia, chloretum sulphuris et chloridum phosphorosum quomodo valeat acidum sulphuricum anhydrum, examinare potui. Etenim cum experimenta haec proxima praeterita hieme instituerem, quoniam ea non ideo quidem, quod frigore carebat, sed quod extrema imprimis parte humidissima erat, minus quam quaevis alia huic generi experimentorum apta erat, fieri non poterat, ut acidum sulphuricum anhydrum, quod corpus est, ut aliud ullum, maxime hydropicum, examinarem; eandemque ob causam omnia haec experimenta non tam omnibus partibus absoluta et perfecta sunt, quam par erat. Attamen operam dabo, ut ea insequenti hieme partim repetam, partim multiplicem, unde quae evenerint, alio loco enarrabo.

Adhibui autem in experimentis de chloreto sulphuris

hoc chloretum, quod solum firmam quandam compositionem habet et ex quovis chloreto sulphuris cum sulphure abundanti caute destillato nascitur. Vapores acidi sulphurici anhydri, quos adducebam, cupide ab chloreto sulphuris ita absorbebantur, ut hoc, praeterquam quod color ejus fuscior reddebatur, nullam aliam mutationem subiret. Nec gasum frigore gignebatur aut, primo certe parationis tempore, ullus odor acidi sulphurosi oriebatur; etiam ipse color fuscior post aliquot horas peribat. Vapores autem acidi sulphurici saepissime deinceps ad eandem hanc copiam chloreti sulphuris adducebantur semperque ab ea cupide absorbebantur, nec ulla crystalla acidi anhydri aliis locis vasis vitrei, si qui etiam fortius refrigerati essent, considebant, nisi his, ubi chloretum sulphuris esset. Quoties adducebantur vapores, nulla omnino alia mutatio animadverti poterat nisi haec, quam jam commemoravi, quod chloretum sulphuris initio colorem fuscio-rem, deinde, illo aliquanto post amisso, ubi admodum multum acidi sulphurici anhydri absorpsit, flavio-rem, quam qui solet esse in chloreto sulphuris principali, ducebat, tandem stando odorem acidi sulphurosi sensim vehementer crescentem emittebat.

Quamvis multum acidi anhydri in chloretum sulphuris manasset, tamen non tota hujus copia decomposita erat, id quod cum ex flavo colore chloreti sulphuris non decompositi, tum inde apparebat, quod paucae guttae aqua mistae per sulphur separatum lacteae fiebant, et solutio ejus, si nitratis argenticum solutio adhibebatur, praecipitatum gignebat, quod primo album, deinde fuscum, mox nigrum colorem induebat multumque sulphureti argenticum continebat.

Itaque chloreti sulphuris quantum nondum esset decompositum, destillatione ab eo, quod natum erat, sejungere studebam idque bene cessit. Inter destillandum tamen, initio praecipue, vehementissimus odor acidi sulphurosi gignebatur. Primum destillatum, quod jam calore

30° — 40° C. transfundebatur, subflavum erat et fere totum ex chloreto sulphuris constabat; posterius contra album, sed et ipsum acido sulphuroso redolebat. Residuum, quod difficulter dissiparetur, non supererat. Alterum destillatum rectificatione purgavi, et id tantum, quod calore 140° — 150° C. transfunderetur, separatim collegi, ut accuratius examinarem.

Quod sic oritur, oleosum est et gravius aqua, eaque penitus illud quidem, sed lentissime ita solvitur, ut gasum nullum nascatur. Etenim copia unius vel duorum grammatum per tres quattuorve horas gravi oleo similis in fundo aquae jacet nec tamen tota solvitur. Solutio ipsa clarissima est, praeterquam quod, si illud, quod solvebatur, vestigia quaedam chlorete sulphuris nondum decompositi continebat, exigui nonnulli flocculi sulphuris non soluti supersunt; parique modo atque illud, quod solvendum erat, solutio interdum paullulum olet acido sulphuroso, quod ita tamen immistum est, ut altera rectificatione effugiat. Si ei solutio nitratis argenticum adhibetur, gignit praecipitatum album, quod etiam diu, vel cum calefit, album retinet colorem, et ex chloreto argentario constat; sin solutiones terrae baryticae, efficit praecipitatum sulphatis barytici. Continet autem nihil nisi acidum hydrochloricum et acidum sulphuricum.

Conjunctionis 2,779 grm. aqua soluta cum solutione nitratis argenticum effecerunt 3,580 grm. chlorete argenticum, quae sunt 31,78 p. c. chlori. Ex liquore per filtrum defuso, cui per acidum hydrochloricum etiam oxydum argenticum ademeram, per solutionem chlorete barytici accepi 6,096 grm. sulphatis barytici, quae 30,27 p. c. sulphuris in conjunctione indicant.

Altera copia 1,503 grm., separatim quidem parata, sed pari modo tractata effecit 1,902 grm. chlorete argenticum, quae sunt 31,22 p. c. chlori, et 3,314 grm. sulphatis barytici, quae sunt 30,42 p. c. sulphuris.

Cum in solutione conjunctionis nec hyposulphurosum,

nec aliud acidum sulphuris praeter acidum sulphuricum inveniretur, necesse erat, chloridum sulphuricum nondum notum inesset, cujus compositio analogae compositioni acidi sulphurici ($S+3Cl$). Sed utraque analysis magnum damnum significavit, quod non poterat constare nisi oxygenio, quod cum parte sulphuris in acidum sulphuricum anhydruum abisset et in conjunctione inesset. Itaque conjunctio haec ex novo chlorido sulphurico, quocum acidum sulphuricum junctum est, constat.

Summae analysium duarum, quas commemoravi, haec erant:

	I.	II.
chlori	31,78	31,22
sulphuris	30,27	30,42
damni	37,95	38,36
	<u>100,00</u>	<u>100,00.</u>

Quodsi damnum illud constare putatur oxygenio, quod cum sulphure conjunctum in acidum sulphuricum abierit, 37,95 particulae oxygenii poscunt 25,45 particulas sulphuris, ut acidum sulphuricum nascatur. Quae cum sint fere quinque sextae sulphuris omnis duabus analysibus inventi, una tantum sexta sulphuris cum chloro conjuncta in chloridum sulphuricum ($S+3Cl$) abisse poterat, cum qua ratione etiam chlori copia inventa satis convenit. Jam formula chemica compositionis haec erit: $S\overset{\cdot\cdot}{Cl}^3+5\ddot{S}$; chlorum autem in hac conjunctione, quae parem numerum simplicium atomorum ex singulis elementis continet, eandem rationem cum sulphure habebit atque in vulgari chloreto sulphurico ($Cl+S$).

Jam, si compositio talis conjunctionis ad calculos revocatur, haec fere efficietur:

6 atom. chlori	32,91	
6 atom. sulphuris	29,91	
15 atom. oxygenii	37,18	
	<u>100,00</u>	vel

chloridi sulphurici	37,89
acidi sulphurici	62,11
	<hr/> 100,00.

Quod differunt summae calculis et experimentis effectae, hinc accidit, quod copiae, quae examinabantur, non omnino liberae erant ab chloreto sulphuris non decomposito, quare etiam, si aqua solvebantur, vestigia quaedam sulphuris, quae expendi nequirent, restabant non soluta. Potuissem equidem per destillationes saepius repetitas conjunctionem omnino puram reddere; sed non satis multum ejus aderat. Paratio enim ejus molesta est et longi temporis eam maxime ob causam, quod admodum magnae copiae vaporum acidi sulphurici in chloreto sulphuris immittendae sunt, ipsaque haec immissio, ut acidum omnino anhydrum gignatur, lentissime fieri debet.

Quam multum autem acidi sulphurici opus sit, ut chloreto sulphuris in hanc conjunctionem mutetur, facile perspicit, qui considerat, ad singulos atomos conjunctionis $\text{S}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}^3 + 5\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$ formandos quinos denos atomos acidi sulphurici anhydri ($\overset{\cdot\cdot}{\text{S}}$) desiderari, ex quibus quini compositione conjunctionis consumuntur, deni reliqui cum quinis sulphuris acidum sulphurosum efficiunt.

Conjunctio haec, cui aptissime nomen dederis sulphati chloridi sulphurici, non prima est chloreto volatilisi et acidi oxygenici, quae nota sit. Etenim jam pridem ¹⁾ conjunctionem, quae chloridum chromicum appellabatur, similem compositionem habere et ex chlorido chromico et acido chromico ($\text{Cr}\overset{\cdot\cdot}{\text{Cl}}^6 + 2\overset{\cdot\cdot}{\text{Cr}}$) constare docui.

Quodsi ad sulphatam chloridi sulphurici gasum ammoniacum siccum ducitur, massa sicca gignitur. Qua in re, ut in parando sulphate ammonico anhydro, difficile tamen est conjunctionem penitus neutralem efficere, cum facile sulphas ammonicus anhydrous acidus formetur, de

1) Poggendorf. Annal. Vol. XXVII. p. 570.

quo, qui formetur, supra narraui. — Massa illa initio paullulum subflavo colore tingitur, id quod ideo tantum fit, quod, quoniam vestigia quaedam chloreti sulphuris non decompositi in conjunctione continentur, admodum exigua copia sulphuris chloreti ammoniacalis, cui color ex rubro fuscus est ¹⁾, formatur; post vero massa tota alba redditur.

Solutio massae illius (facile enim et penitus per aquam solvitur) cum solutione nitratis argenticum efficit chloreti argenticum praecipitatum, quod tum modo colorem subflavum induit, cum quid sulphuris chloreti ammoniacalis in conjunctione erat. Per solutionem chloridi platinumici solutio illa praecipitatum flavum gignit; per chloreti strontici solutionem frigore nullum praecipitatum efficit, sed efficit coquendo. Per chloreti barytici solutionem sulphatis barytici praecipitatum nascitur illud quidem, sed si filtrando separatur, liquor filtratus per se ipsum turbidus fit et denuo copiam quandam sulphatis barytici deponit.

Postrema haec duo experimenta docent, in conjunctione eundem sulphatem ammonicum anhydram inesse atque eum, qui ex sociatione ipsius acidi sulphurici anhydri cum gaso ammoniaco sicco formatur. Porro eadem docent chloridum sulphuricum in conjunctione, postquam cum ammoniaco sicco junctum est, si per aquam solvitur, formare sal ammoniacum et sulphatem ammonicum anhydram, non vulgarem aquam continentem, id quod satis dignum attentione videtur esse. Si enim illud non fuisset, solutio chloreti strontici frigore praecipitatum genuisset.

Si conjunctio ammoniaci et sulphatis chloridi sulphurici sublimatur, eadem apparent atque in sublimatione sulphatis ammonici anhydri. Discrimen praecipuum eorum, quae in sublimatione sulphatis ammonici anhydri

1) Poggendorf. *Annal.* Vol. XXIV. p. 306.

et vulgaris aquam continentis apparent, hoc est, quod in illo sulphate aliquid sulphidis ammonici anhydri, cui flavus color est, formatur, quod in hoc non item fit. Jam sulphis ammonicus anhydrus etiam in sublimatione conjunctionis ammoniacalis sulphatis chloridi sulphurici nascitur, et, si massam sublimatam aqua solvis, in solutione per nitratem argenticum multum praecipitati fusci accipis; vel frigore sic praecipitatum solutionis chloreti strontici gignitur.

Alia, quam ex chloreto sulphuris, efficiuntur ex chlorido phosphoroso liquido, si ei adducuntur vapores acidi sulphurici anhydri, cujus multo minor copia ad chloridum phosphorosum penitus decomponendum opus est, quam in chloreto sulphuris; et, si quid acidi abundantis adductum erat, non diu post crystallae hinc nata in lateribus vasis vitrei considebant.

Jam liquor de his crystallis defundebatur et separatim destillabatur. Admodum multum abundantis acidi sulphurici anhydri solutum erat, quod calore vel 40° — 50° C. effugiebat et in pulchra crystallae mutatum in cucurbita considebat. Diutissime tenuit (in exigua modo copia conjunctionis per totum diem), dum acidum abundans omne abierat. Tum calore usque ad fervorem aucto circiter 114° C. liquor albus escendebat relicto syrupo glutinoso, qui in fervore illo vitrum retortae vehementissime afficiebat. Syrupus hic per epistomium subereum, quo tubulus retortae, per quem thermometer immissum erat, claudebatur, sensim colorem fuscum ducebat.

Syrupus ille crassus quia facile, sed vehementi calore genito decomponitur. Qua in re si non nimis destillabatur, gasum hydrochloricum sejungebatur et solutio cum nitrate argentico praecipitatum album chloreti argentici gignebat. Sin in destillatione eo usque procedebatur, dum tota conjunctio volatilis, quae nata erat, escenderat, non idem illud fiebat, sed solutio oxydi argentici

in residuo per aquam soluto opalisationem tantum admodum debilem, non praecipitatum efficiebat.

Solutio syrupi in aqua per solutionem chloreti barytici vehementer praecipitabatur, et liquor hinc filtrando defusus satiatumque ammoniaco et ipse magnum praecipitatum efficiebat. Si solutio oxydi argentici in solutione chloretum argenticum praecipitabat, in liquore defuso, qui ammoniaco satiaretur, praecipitatum flavum phosphatis argenticum nascebatur. Itaque residuum non volatile ex conjunctione acidi sulphurici et acidi phosphorici constabat. Adesse autem simul acidum phosphorosum animadverti non poterat.

Jam ipse ille liquor, qui destillando escenderat, externa specie similis erat sulphati chloridi sulphurici. Nam, ut hic, si aqua perfundebatur, tanquam oleum in fundo vasis jacebat. Eo tamen differebat, quod copia quinque grammatum jam quarta fere parte horae tota solvebatur, nec tantum temporis ad solutionem desiderabat, quantum illa conjunctio.

Solutio per reagentia acidum sulphuricum et acidum phosphoricum, non item acidum phosphorosum inesse demonstrabat. Attamen duabus analysibus duarum copiarum separatim paratarum summas inter se pugnantes accepi, id quod ideo factum esse apparet, quod in una copia conjunctio per destillationem melius ab acido sulphurico abundanti purgata erat quam in altera. In utraque tamen plus acidi phosphorici accepi, quam ad chloridum phosphoricum ex phosphore, quod inerat, et chloro invento formandum ($P + 5Cl$) opus erat. Itaque conjunctionem, quae nata erat, constituisse puto ex chlorido phosphorico, acido sulphurico, acido phosphorico. — Tempestas primis mensibus hujus anni et humida et mollior facta omnino impediabat non modo, ne denuo hanc conjunctionem pararem, sed etiam, ne, quomodo acidum sulphuricum anhydrium in aliis chloreta volatilia valeret, examinarem. Itaque, ut jam supra commemoravi, coactus sum continuanda haec experimenta in proximam insequentem hiemem differre.

