IV.

UNTERSUCHUNGEN, *wie Schwefel und Kohle gegenseitig auf einander einwirken,*

von

A. B. BERTHOLLET (dem Sohne). *)

Die Einwirkung des Schwefels auf die Kohle haben Herr Lampadius und die Herren Clément und Desormes zum Gegenstande eigener Untersuchungen gemacht; die Folgerungen, welche sie aus ihren Versuchen gezogen haben, sind indeß ebenso verschieden als der Zweck, den sie vor Augen hatten. Hr. Lampadius wollte 1796 durch Behandlung eines Schwefelkieses in großer Hitze mit Kohle, den Antheil desselben an Schwefel bestimmen, und erhielt eine sehr flüchtige Flüssigkeit, die er *Schwefel-Alkohol* nannte, und von der er vermuthete, sie möchte aus Schwefel und Wasserstoff bestehn. **) Die Herren Clément und Desormes hatten die Thatfachen bestritten, durch die die Gegenwart von Wasserstoff in der Kohle bewiesen wird, und waren in diesem Streite darauf gefallen, den Schwefel auf

*) Frei bearbeitet nach den *Mémoires de la Soc. d'Arcueil*, t. 1, p. 304, von Gilbert.

**) Man vergl. meine Bemerkungen über den Schwefel-Kohlenstoff, *Annalen*, XVII, 111. *Gilb.*

die Kohle in einer hohen Temperatur einwirken zu lassen. Die Kohle verschwand, ohne daß irgend ein Gas erschien, und es bildete sich ein Tropfbares, das den Aether an Flüchtigkeit übertraf, und doch schwerer als Wasser war. Im Geruch unterschied es sich nur wenig von dem Schwefel-Wasserstoff; es war sehr entzündlich, und bestand nach ihnen bloß aus Schwefel und Kohle, weshalb sie dafür den Namen: *tropfbarer Schwefel-Kohlenstoff*, wählten. Auch erhielten sie in besondern Fällen einen *festen Schwefel-Kohlenstoff*, der dem Schwefel ähnlich sah, und einen *gasförmigen Schwefel-Kohlenstoff*. *)

Ich wünschte das Dunkel zu zerstreuen, welches so entgegen gesetzte Folgerungen über einen Gegenstand verbreiteten, der mit mehrern der wichtigsten Punkte in der Chemie, in genauem Zusammenhange steht. Und das um so mehr, da es sehr unwahrscheinlich scheint, daß ein Tropfbares verdampfbarer als der Aether, ja selbst eine Gasart aus der Verbindung zweier fester Körper entstehen könne, von denen der eine unter allen bekannten Körpern einer der fixesten ist.

V e r f u c h .

Ich habe das Verfahren der Herren Clément und Desormes befolgt, und ihren Apparat nur

*) Man findet diese ihre Arbeit mit Bemerkungen für und gegen, in diesen *Annalen*, XIII, 73.

wenig verändert. Eine 1 Mètre lange Glasröhre lag zur Hälfte, nur höchst wenig gegen den Horizont geneigt, in einem Reverberiröfen. Der Theil im Ofen hatte einen Beschlag, welcher sie fähig machte, eine hohe Hitze zu ertragen, und enthielt Stückchen *Kohle*. Der untere Theil ragte höchstens 0^m,1 zum Ofen heraus, und stand durch einen Vorstoß mit einer kleinen tubulirten Kugel, die Kugel durch eine Röhre mit einer Mittelflasche, und diese durch eine doppelt gebogene Röhre mit einem pneumatisch-chemischen Apparate in Verbindung. Alles das war luftdicht lutirt. Die Mittelflasche enthielt destillirtes Wasser, und auch in der Kugel befand sich etwas destillirtes Wasser. Die obere Hälfte der Glasröhre, welche zum Ofen heraus ragte, füllte ich mit Schwefelstücken, oder mit Schwefelblumen, und verschloß alsdann die Oeffnung der Röhre hermetisch. Darauf wurde der Ofen geheizt, und als der beschlagene Theil der Röhre weiß glühte, auch der Schwefel durch Hitze in Fluß gebracht, so daß er allmählig herab rinnen mußte.

So bald der Schwefel mit der Kohle in Berührung kam, entband sich ein Gas, dessen Blasen sich schnell einander folgten. Zugleich füllten sich Vorstoß und Kugel mit weißlichen Dämpfen, die sich allmählig condensirten, und unter dem Wasser als Tropfen einer weißen, manchemal etwas gelblichen Flüssigkeit erschienen. Als die Gasentbindung und die Condensation schwächer wurden, ließ ich mehr Schwefel zur Kohle fließen; und reichte

das nicht hin, beide zu verstärken, so erhöhte ich die Temperatur. Mehrentheils floß aus der Röhre zugleich mit dem Gas und den Dämpfen etwas Schwefel heraus, der im Vorstoß erstarrte.

Die Art, wie man den Gang des Versuchs leitet, hat Einfluß auf die Resultate. Will man vornehmlich Tropfbares erhalten, so muß man die Kohle in kirschrother Gluth erhalten, und nur so viel Schwefel hinzu leiten, daß wenig hinaus läuft; auch ist es gut, in diesem Falle die Kugel und die Mittelflasche in eine Frostmischung zu setzen. Läßt man zu wenig Schwefel hinzu rinnen, so erhält man nur Gas und einige Tropfen eines auf dem Wasser schwimmenden Tropfbaren, das während des Versuchs selbst die Gasgestalt annimmt. Geht zu viel Schwefel durch die Kohle, so ist die Wirkung dieselbe, und es fließt in den Vorstoß sehr viel Schwefel in dem eigenthümlichen Zustande, der die Herren Clément und Desormes zu dem Namen: *fester Schwefel-Kohlenstoff*, veranlaßt hat. Dieselben Verschiedenheiten in den Resultaten erfolgen, wenn die Temperatur auf analoge Art abgeändert wird.

Wenn man den Versuch so leitet, wie es für die Bildung des Tropfbaren am vortheilhaftesten ist, so hört nach einiger Zeit die Gasentbindung auf, und die ganze Operation ist zu Ende, wenn man nicht die Temperatur der Röhre gar sehr erhöht und zugleich die Menge des durchfließenden Schwefels außerordentlich vermehrt; geschieht die-

tes, so erscheint dann wieder eine geraume Zeit lang Gas, doch condensirt sich nichts Tropfbares. Man muß daher während der Dauer des Versuchs zwei Perioden unterscheiden; wir werden bald sehen, daß in beiden Produkte verschiedener Natur entstehen.

Die Kohle war bei diesen Versuchen stets zuvor $\frac{1}{2}$ Stunde lang in einem Tiegel in der Rothglühhitze erhalten worden, um sie von allem Wasser und allen Gasarten, welche sie eingefogen hatte, zu befreien; letztere läßt sie bei der ersten Einwirkung der Hitze fahren. Wenn ich den Versuch beendigte, erhielt ich das Rohr, wenn kein Schwefel mehr zufließt, noch eine Zeit lang im Glühen, um fallen Schwefel, der sich zwischen den Kohlen befinden konnte, zu sublimiren. Auch war an der Tubulirung der Kugel ein Hahn angebracht, den ich am Ende des Versuchs verschloß, um zu verhindern, daß keine Luft zur rückständigen Kohle dringen und ihre Natur verändern konnte.

Untersuchung der gasförmigen und tropfbaren Produkte.

Beendigt man den Versuch am *Ende der ersten Periode*, so ist das Wasser der Mittelflasche milchicht, und hat den Geruch und alle Charaktere von Schwefel-Wasserstoff-Wasser. Das Gas, welches hindurch gegangen ist, hat denselben Geruch, und wird vom Wasser, womit man es schüttelt, oder

über dem man es stehen läßt, verschluckt, macht es milchicht, und giebt demselben die Eigenschaften des Schwefel Wasserstoff - Wassers. Das Gas brennt mit blauer Flamme und verbreitet dabei einen Geruch nach schwefliger Säure. Mit Sauerstoffgas gemischt, detonirt es lebhaft vermittelt des electrischen Funkens, und bewerkstelligt man das über Kalkwasser, so wird dieses manchemahl nicht getrübt, doch bildet sich mehrentheils darin ein kleiner Niederschlag. Als nur wenig Schwefel durch die Kohle geflossen war, und das erhaltene Gas mit einem gleichen Volumen Sauerstoffgas gemischt wurde, erfolgte ein reichlicher Niederschlag im Kalkwasser.

Man erkennt an diesen Merkmalen ein im Wasser minder auflösliches *Schwefel-Wasserstoff-Gas*, als das gewöhnliche, welches man durch Zersetzung eines Schwefel - Alkali oder Schwefel - Metalles durch eine Säure erhält. Dieses ist indess nicht das erste Beispiel von Verschiedenheiten dieses Gas in Eigenschaften und Verhältnissen. Scheele *) erhielt ein ganz unauflösliches, Kirwan **) ein nur zum Theil auflösliches Schwefel - Wasserstoff Gas, und der jüngere Chaptal ***) hat große Verschiedenheiten in der Auflöslichkeit verschiedener Gasarten dieser Art beobachtet.

*) *Traité de l'Air et du Feu*, p. 253.

B.

**) *Philosophical Transact.* for 1785.

B.

***) *Statique chimique*, t. 2, p. 104.

B.

Das *Tropfbare*, welches sich unter dem Wasser in der Kugel angesammelt hatte, und wovon auch einige Tropfen in der Mittelflasche verdichtet worden waren, zeigte alle Eigenschaften des *Schwefel-Alkohols* des Hrn. Lampadius oder des *tropfbaren Schwefel-Kohlenstoffs* der Herren Clément und Desormes. Es war fast eben so durchsichtig als Wasser, und hatte einen dem Schwefel-Wasserstoff ziemlich ähnlichen, doch heftigern und pikantern Geruch. Wurde es in der Flasche, worin ich es unter Wasser aufhob, geschüttelt, so hing es sich in Tröpfchen an das Glas, und machte es fettig, nach Art der Oehle. Es brannte lebhaft mit blauer Flamme und schweflig-saurem Geruch. Hier aber ist die Uebereinstimmung meiner Beobachtungen mit denen der Herren Clément und Desormes zu Ende, da sie durch dieses Verbrennen *einen Rückstand* erhalten zu haben behaupten, *der aus schwarzer Kohle, wie gewöhnlich, bestanden habe*: denn ich habe jedes Mal diese Substanz sich ganz beim Verbrennen verzehren gesehen, ohne daß es mir möglich gewesen wäre, auf andere Art, durch Farbenwechsel oder durch Aenderung der Consistenz, irgend ein Zeichen von Veränderung in diesem Tropfbaren, während es brannte, wahrzunehmen; und wenn ich das Brennen unterbrach, zeigte sich nur Schwefel, der von jeder andern Beimischung frei war.

Dieses Tropfbare ist sehr flüchtig und erregt daher auf der Haut die Empfindung einer starken

Kälte. — Wird es unter einer Glocke mit atmosphärischer Luft in Berührung gebracht, so vermehrt es bedeutend das Volumen derselben, und nähert man dann dieser Luft einen brennenden Körper, so entzündet sie sich und brennt ruhig fort mit einer blauen Flamme. Der electriche Funke detonirt diese Luft nicht. Wasser bringt dieselbe auf ihr erstes Volumen zurück, und nimmt zugleich die Eigenschaften von Schwefel - Wasserstoff - Wasser an; eine Thatfache, die allein hinreicht, um die Gegenwart von Wasserstoff in diesem Tropfbaren darzuthun. Es mochte noch so durchsichtig seyn, so liefs es sich doch nie ganz verflüchtigen, weder durch allmähliges Verdünsten an der Luft, noch durch Beihülfe von Wärme; immer blieb ein Rückstand an Schwefel, der sich ganz sublimiren liefs und nicht die leiseste Spur von Kohle zeigte; ein Resultat, welches mit dem der Herren Clément und Desormes im Widerspruche steht, aber mit dem des Hrn. Lampadius überein stimmt.

Um mich noch mehr davon zu überzeugen, dafs dieses Produkt keinen Kohlenstoff neben dem Schwefel und dem Wasserstoff enthält, benutzte ich die Bemerkung der Herren Clément und Desormes, dafs Sauerstoffgas, welches dasselbe als Dampf enthält, bei Annäherung eines brennenden Körpers mit ausnehmender Heftigkeit detonirt. Ich bewerkstelligte diese Detonation in Eudiometer-röhren mit dem electricen Funken. Sie ist so heftig, dafs bei aller Vorsicht die Eudiometerröhre,

ungeachtet sie 0^m,03 dick war, jedes Mahl zersprengt wurde, wenn sie mit Quecksilber gesperrt war. Operirt man indess mit wenig Gas über Wasser, in dicken Röhren, so läßt sich die Detonation mit mehr Sicherheit bewerkstelligen. Geschieht dieses über Kalkwasser, so erscheint kein Niederschlag, ungeachtet des Kalkwassers viel mehr da ist, als erfordert wird, um die beiden Säuren, die sich bilden könnten, zu sättigen. Dieses Tropfbare enthält folglich keinen Kohlenstoff.

Hierfür läßt sich noch ein Beweis aus dem Verhalten der *oxygenirten Salzsäure* und der *Alkalien* zu diesem Tropfbaren führen. Die erstere wirkt nur langsam darauf, ohne daß sich Gas entbindet; sie verliert ihren Geruch, und wenn man wiederholt mehr Säure zugießt, so verliert das Tropfbare immer mehr von seiner Flüssigkeit, und endlich bleibt ein Rückstand, der die Farbe und die Consistenz des Schwefels hat, und worin sich nichts von Kohle entdecken läßt. Nach den Herren Clément und Desormes soll die oxygenirte Salzsäure sogleich auf den Kohlenstoff wirken, der, ihnen zu Folge, ein Bestandtheil des Tropfbaren ist; wäre dieses der Fall, so müßten, da kein kohlensaures Gas erscheint, sich Spuren der Kohlensäure in dem Wasser finden, welches der Salzsäure beigemengt ist: Kalkwasser und Barytwasser zeigen aber darin mehr nichts als Schwefelsäure.

Kaliwasser, das man mit dem Tropfbaren schüttelt, geht allmählig in den Zustand von Schwefel-

Wasserstoff-Kali über; Digestion in mäßiger Hitze beschleunigt diese Wirkung. Ich habe auf diese Art, als ich hinlänglich viel Kaliwasser nahm, eine gewisse Menge Tronfbares daran ganz und gar gebunden, ohne daß die geringste Spur eines kohligen Rückstandes blieb, wie man das behauptet hatte.

Aus allem diesem schliesse ich, daß das Tropfbare, welches sich durch Einwirkung des Schwefels auf glühende Kohle bildet, keinen Kohlenstoff enthält, und daß es bloß aus Schwefel und aus Wasserstoff besteht, wie das Herr Lampadius vermuthet hatte. Es muß daher den Namen: *soufre hydrogéné* (*Wasserstoff-Schwefel* *) erhalten, den schon eine dieser ganz ähnliche Verbindung führt, welche von ihr höchstens durch einige Modificatio-

*) Für die längst als Gasart bekannte Verbindung ist im System der Name: *gas hydrogène sulfuré* und für die Vereinigung desselben mit Alkalien der Name: *sulfure hydrogéné*, aufgestellt. Erstern habe ich stets durch *Schwefel-Wasserstoff-Gas*, letztern durch *Schwefel-Wasserstoff Alkali* übersetzt. Dieser Nomenclatur entsprechend bleibt für *soufre hydrogéné* keine andere Uebersetzung als *Wasserstoff-Schwefel*; man müßte denn *wasserstoffhaltender Schwefel* sagen wollen, welcher Name aber theils zu schleppend ist, theils keinen so richtigen Begriff giebt. Auch ist bei den beiden deutschen Namen, die sich nur in der Ordnung der Zusammensetzung von einander unterscheiden, nicht mehr Verwirrung zu befürchten, als bei den beiden französischen Namen, deren Verschiedenheit nicht größer ist.

Gilb.

nen abweicht, die offenbar von einem geringern Gehalt an Wasserstoff herrühren. *)

Wenn man diesen Wasserstoff-Schwefel in einem ganz von Luft befreiten Apparate, unter Wasser, bei einer Wärme von 30 bis 36°, destillirt; so erhält man zuerst eine luftförmige Flüssigkeit, ganz der ähnlich, welche durch Verdunstung des Tropfbaren in der Luft oder in Sauerstoffgas entsteht. Sie riecht wie Schwefel-Wasserstoff; ist sie mit Luft vermenget, so brennt sie blau, und ist sie mit Sauerstoffgas vermischet, so detonirt sie heftig. Von Wasser wird sie schnell verschluckt, und dieses wird durch etwas Schwefel, der sich dabei abscheidet, milchicht, und nimmt alle Eigenschaften von Schwefel-Wasserstoff-Wasser an. — Nach diesem Gas geht ein Tropfbares über, das vollkommen durchsichtig und farblos ist, und in Tropfen auf der Oberfläche des Wassers schwimmt. So bald diese Tropfen mit der Luft in Berührung kommen, verdunsten sie, und sehr bald sinken sie entweder in dem Wasser zu Boden, oder fahren fort zu verdunsten, bis nichts als kleine Stückchen Schwefel an der Stelle bleiben, wo sie sich befanden. — Wenn, während die Destillation fortgeht, die Wärme bis auf 45° steigt, so hat keine Entbindung von Gas weiter Statt, und die Tropfen des sich condensirenden Tropfbaren sind nun specifisch schwerer als Wasser. So wie allmählig der Wasserstoff-Schwefel minder verdampfbar

*) *Annales de Chimie*, t. 25.

wird, verändert sich das Ansehen desselben; er wird immer gelber und undurchsichtiger, und wenn man die Destillation unterbricht, nachdem sie eine Zeit lang bei 45° Wärme fortgedauert hat, so erstarrt er beim Erkalten in eine Masse, in der sehr deutliche prismatische Krytalle wahrzunehmen sind. In der vorigen Wärme wird diese Masse wieder flüssig, und erhöht man die Temperatur, so bleibt endlich nichts als Schwefel zurück, der beim Sublimiren gar keinen Rückstand läßt. — Alle diese Erscheinungen zeigen sich gleichfalls in einem Apparate, aus dem man die Luft nicht ausgetrieben hat; nur dafs darin die Menge des erzeugten Gas gröfser, und die des condensirten Tropfbaren kleiner ist. An der freien Luft geht endlich die Verdunstung noch viel schneller vor sich, und es bleibt dabei gleichfalls, wie wir oben gesehen haben, Schwefel als Rückstand. Alle diese kleinen Verschiedenheiten erklären sich genügend aus der allgemeinen Theorie der Verdunstung.

Tropfbares von verschiedenem specifischen Gewichte sieht man ebenfalls sich bilden, wenn zu einer grofsen Menge glühender Kohle zu wenig Schwefel zufließt. Das, welches specifisch schwerer als Wasser ist, condensirt sich in der Kugel; das specifisch leichtere erst in der Mittelflasche und schwimmt in ihr auf dem Wasser; ein drittes schwimmt auf dem Wasser im Gasrecipienten. Bei einer hohen Temperatur bilden sich diese verschiedenen Tropfbaren fast zugleich.

Der Schwefel bildet folglich mit dem Wasserstoffe verschiedene Tropfbare, deren Mischungsverhältnifs von den Umständen abhängt, unter denen beide sich verbinden. Ihrer find um fo mehrere, da der eine Bestandtheil feft, der andere gasförmig ift, und da diefer letztere, der nur eine fchwache Verdichtung erlitten zu haben fcheint, ein großes Beftreben behält, den Zuftand eines Elastifchen wieder anzunehmen, und in diefer neuen Geftalt mit dem erften nach verfchiedenen Verhältniffen in Verbindung treten kann. Die Zufammenfetzung diefer Tropfbaren ift fo veränderlich, dafs ich es für überflüßig halte, hier die Eigenfchaften anzugeben, die von ihrer Zufammenfetzung abhängen, wie die Spannung, das fpecififche Gewicht, und andere.

Nach den hier befchriebenen Verfuchen findet eine große Analogie Statt zwifchen der Deftillation des Tropfbaren, das durch Verbindung des Schwefels mit Wafferftoff entfteht, und der einiger Tropfbaren, welche aus Kohlenftoff und aus Wafferftoff beftehn. In beiden Deftillationen erfeheinen bei der Einwirkung der Hitze zuerft gasförmige Produkte, und dann Produkte, die immer weniger flüchtig find, je mehr fich die der Deftillation unterworfenen Subftanz dem Zuftande der Feftigkeit nähert; und diefe Wirkung ift felbft eine Folge der Natur diefer Zufammenfetzungen.

Untersuchung der feften Produkte.

Zugleich mit dem Gas und dem Tropfbaren dringt, wie wir gefehn haben, aus der glühenden

Röhre flüssiger Schwefel hervor, der beim Erkalten in dem Vorstossc erstarrt. Das Ansehen dieses Schwefels ist verschieden von dem von Schwefel, den man bloß geschmolzt hat. Der Bruch dieses letztern trägt, selbst wenn er schnell erkaltet ist, Spuren eines Bestrebens nach einer nadelförmigen Bildung. Ersterer dagegen, der durch glühende Kohlen durchgegangen ist, ist blättrig, leicht, aufgebläht, manchnahl von goldgelber Farbe, und riecht, wenn er aus dem Apparate kömmt, wie Wasserstoff-Schwefel; er ist mit diesem zuweilen stark genug geschwängert, um in der Temperatur der Atmosphäre das Volumen von Luft, in welche man ihn legt, zu vergrößern. Eine gelinde Hitze reicht hin, ihn zu schmelzen und Schwefel-Wasserstoffgas daraus zu entbinden. Ich habe ihn ganz und gar sublimirt, indem ich die Hitze hinlänglich verstärkte. Beim Verbrennen desselben an freier Luft habe ich keinen kohligen Rückstand, wie die Herren Clément und Desormes, erhalten, die durch ihn bestimmt wurden, diesem Schwefel den Namen: *fester Schwefel-Kohlenstoff*, zu geben. Zwar blieben, als ich mehrere große Stücke dieses Schwefels in einer Porcellanschale verbrannte, auf dem Boden derselben einige kleine irisirende Flecke; doch waren sie von keiner merklichen Dicke. Vor dem Löthrohre verbrannten diese Flecke nicht, schmolzen aber mit etwas Kali bedeckt, zu schwärzlichen Kügelchen. Nach diesen und einigen andern Versuchen halte ich sie für etwas wenig Schwefel-

fel-

fel-Eisen und Schwefel-Manganes, durch die in der Kohle, vielleicht auch in dem Stangenschwefel enthaltenen Eisen- und Manganes-Theile erzeugt. — Man sieht aus allem diesem, daß auch der Schwefel, der über glühende Kohlen weggeflossen und dann erstarrt ist, keinen Kohlenstoff enthält, und daß er nur durch den Wasserstoff, den er zurück behält, modificirt ist. Hält man es daher für nöthig, ihn in einigen Fällen mit einem eigenen Namen zu bezeichnen, so ist der einzige, der demselben gebührt, *fester Wasserstoff-Schwefel* (*soufre hydrogéné solide*).

Ich habe mich vergewissert, daß auch der durch Säuren aus Schwefel-Wasserstoff-Alkalien niedergeschlagene Schwefel, Wasserstoff zurück behält, welcher sich daraus durch eine geringe Hitze entbinden läßt. Es lassen sich folglich auch bei dieser Operation, soßwie bei der, welche den Gegenstand unserer Untersuchung ausmacht, verschiedene Verbindungen von Schwefel mit Wasserstoff erzeugen, die nach Verschiedenheit der Umstände gasförmig, tropfbar oder fest seyn werden.

Diese Bemerkung bestätigt und vollendet, wie es mir scheint, die Analogie zwischen den Verbindungen, welche der Wasserstoff mit dem Schwefel und welche er mit dem Kohlenstoffe einzugehen vermag; eine Aehnlichkeit, die offenbar auf den Dispositionen, welche allgemein den Verbindungen von ihren Elementen mitgetheilt werden, und auf

dem Einfluß des vorherrschenden Elements beruht. *) Auch geben mehrere Thatfachen, auf die wir im Verfolge dieser Untersuchung gekommen sind, auffallende Beispiele der Modificationen ab, welche in den Resultaten der chemischen Wirkungen, die Proportion der Substanzen zwischen denen sie Statt haben, die Temperatur und die andern Ursachen erzeugen, welche zugleich mit der Verwandtschaft die Verbindungen bestimmen. **)

Es ist mir noch übrig, von dem Zustande der *rückständigen Kohle* in dem beschlagenen Theile der Röhre zu handeln. Man sieht an ihr kein äußeres Zeichen von Veränderung; die Stücke haben noch ihre vorige Gestalt und Farbe. Doch behalten sie etwas Schwefel zurück, der mit ihnen chemisch verbunden seyn muß, da ich, als kein Schwefel mehr hindurch ging, noch einige Minuten lang die Röhre im Glühen erhalten habe, und da diese Hitze weit größer als nöthig ist, um allen nicht verbundenen Schwefel zu verflüchtigen. Dieser Schwefel läßt sich den Kohlen entweder durch Alkalien, oder dadurch entziehen, daß man sie an freier Luft bis zu dem Grade, der zum Verbrennen des Schwefels nöthig ist, erhitzt, in welchem Falle an der Oberfläche der Kohle eine blaue Flamme erscheint, und die Kohle selbst zu glühen beginnt; so bald der Schwefel vollkommen verbrannt ist, erlischt sie. Die nun

*) *Statique chimique, tome I, chap. 4.*

B.

**) *Statique chimique, sect. 5.*

B.

vom Schwefel befreite Kohle ist sehr leicht und sehr zerreiblich, und macht auf dem Papier einen Strich vom schönsten Schwarz. Was sie am meisten auszeichnet, ist die große Schwierigkeit, sie zu verbrennen; selbst wenn sie glühend auf gut brennende Kohlen gelegt wird, erlischt sie sogleich, wenn nicht ein lebhafter Strom von Luft auf sie geblasen wird.

Alles vorher gehende beweist, daß die Kohle eine große Menge *Wasserstoff* enthält, welche ihr der Schwefel in hoher Temperatur entzieht. Die Menge des aufgefangenen Schwefel - Wasserstoffgas führt selbst auf die Vermuthung, daß die Kohle hierdurch alles ihres Wasserstoffs beraubt wird. Stellt man den Versuch mit Kohle an, welche man eine Stunde lang in einem heftigen Tiegel verschlossen vor dem Gebläse in einer Hitze erhalten hat, bei welcher der Tiegel zu erweichen anfängt, und die dadurch ein Viertel an Gewicht verloren hat; so entbindet sich dessen ungeachtet, in einer viel geringern Temperatur, im Augenblicke, wenn der Schwefel die Kohle berührt, eine bedeutende Menge von Schwefel - Wasserstoffgas. Von 1 Gramme solcher Kohle habe ich, ungeachtet des Gewichtsverlustes, den sie schon erlitten hatte, mehr als ein Litre Schwefel - Wasserstoffgas aufgefangen, und doch die Operation nur bis dahin getrieben, wo ich die Hitze sehr hätte erhöhen müssen, um mehr Gas zu erhalten. Diese Kohle war nicht mehr verändert, als die, von der ich schon geredet habe. Man

mufs daher annehmen, dafs Wasserstoff selbst noch in der Kohle vorhanden ist, welche man der grössten Hitze, die wir hervor bringen können, ausgesetzt hat. Diese Folgerung, auf welche wir geleitet werden, ist nicht neu; schon Kirwan *) hatte sie aus überzeugenden Thatfachen abgeleitet, und meine Beweisgründe sind blofse Ergänzungen der schon früher bekannten. **)

Die Einwirkung, welche der Schwefel auf den Wasserstoff von Kohle äufsert, welche in der höchsten Hitze gewesen ist, schien ein Mittel darzubieten, die Mischungsverhältnisse mit einiger Genauigkeit zu bestimmen, so schwer es auch ist, die Menge und das Verhältnifs der verschiedenen Produkte, die man erhält, zu bestimmen. Ein viel grösseres Hindernifs zeigte sich indess in der Unmöglichkeit, statt der vagen Kennzeichen, mit denen ich mich bis jetzt begnügt habe das Ende dieser Operation zu bezeichnen, bestimmte Charaktere zu setzen. Es bedarf nur einer höhern Hitze, als die, welche ich vorgeschrieben habe, so nimmt man in dem Versuche keine solche Unterbrechung wahr, als die, wonach ich sie in *zwei Perioden* getheilt habe.

Hat man alle Bedingungen, welche ich als die vortheilhaftesten für die Erzeugung des Wasserstoff-Schwefels angegeben habe, genau erfüllt, und

*) *Philosophical Transact. for 1785.*

B.

**) *Statique chimique, t. 2, p. 41. Mém. de l'Institut, t. 4.*

B.

erhöht man die Temperatur und läßt zugleich mehr Schwefel zufließen, wenn die äußere Luft im Begriff ist, in den Apparat abforbirt zu werden; so fängt die Gasentbindung aufs neue an. Alsdann findet man in der beschlagenen Röhre keine Kohle als Rückstand; sie muß folglich ganz in die Verbindungen mit eingehen, die sich nunmehr bilden. Diese sind ganz denen ähnlich, die man in den Operationen erhält, in welchen man gleich von Anfang an zu viel Schwefel durchfließen läßt. Von diesem in Menge durchfließenden Schwefel erhärtet sich in beiden Fällen in dem Vorstosse sehr viel unter der oben beschriebenen Gestalt; von dem tropfbaren Wasserstoff-Schwefel findet man dagegen nur kaum einen Tropfen. Das Wasser der Mittelflasche und der Kugel sind milchicht und enthält Schwefel-Wasserstoff aufgelöst; und das Gas hat die vornehmsten Charaktere des Schwefel-Wasserstoffgas. Es ist das in größter Menge erscheinende Produkt dieses Versuchs, und die Art, wie es brennt, der Geruch, die Auflöslichkeit desselben im Wasser, und die Eigenschaften, welche es dem Wasser ertheilt, lassen keinen Zweifel daran, daß Wasserstoff und Schwefel Bestandtheile dieses Gas sind. Ein Gramme calcinirter Kohle hat mir 4 bis 5 Litre von diesem Gas gegeben, und der Versuch dauerte, bis alle Kohle verzehrt war, 5 bis 6 Stunden. Man sieht hieraus, daß man nicht sicher seyn kann, durch diesen Prozeß Kohle zu erhalten, welche ganz frei von Wasserstoff ist.

Beendigt man den Versuch eher, als die Gasentbindung aufhört, so findet man die Kohlenstückchen ausgefressen, wie das auch die Herren Clément und Desormes bemerkt haben. Setzt man mit derselben Kohle den Versuch fort, so giebt sie wieder dasselbe Gas, worin sich Schwefel und Wasserstoff so deutlich zeigen. Dafs der Kohlenstoff hierbei Bestandtheil eines dem Wasserstoff-Schwefel ähnlichen Tropfbaren werde, ist auf keine Art anzunehmen; denn es bilden sich nur wenige, ja in den meisten Fällen gar keine Tropfen eines Tropfbaren. Der in dem Vorstofs erhärtete Schwefel ist zwar mit Wasserstoff verbunden, und in der Wärme entbindet sich daraus Schwefel-Wasserstoff-Gas; beim Sublimiren und Verbrennen desselben habe ich aber nie eine Spur von Kohle entdecken können. Folglich mußte die verschwundene Kohle in dem Gas verborgen seyn. Als ich es mit Sauerstoffgas über Kalkwasser detonirte, entstand in der That im Kalkwasser ein bedeutender Niederschlag. *) Folglich ist in diesem Gas der Wasserstoff mit Schwefel und mit Kohlenstoff verbunden, und dieses Gas ist wahrscheinlich dem ähnlich, welches die Herren Clément und Desormes

*) Da auch schweflig-saurer Kalk nur wenig auflöslich im Wasser ist, so könnte es zweifelhaft scheinen, ob dieser Niederschlag kohlen-saurer Kalk war. Nimmt indeß das Gas nur ein Fünfzigstel des Eudiometers ein, worin die Detonation geschieht, so kann kein Salz dieser Art niederfallen.

gasförmigen Kohlenstoff-Schwefel (*soufre carboné gazeux*) genannt haben. — Dieses aus drei Bestandtheilen zusammen gesetzte Gas löst sich nur zum Theil im Wasser auf. Zum Detoniren erfordert es ein seinem eigenen Volumen fast gleiches Volumen Sauerstoffgas, und es dehnt sich dabei so außerordentlich aus, daß, wenn die Röhre die Gasfäule nicht wenigstens 15 Mal an Länge übertrifft, von dieser beim Explodiren ein Theil unfehlbar entweicht.

Bedenkt man, welch ein großes Volumen von Gas übergang, und daß wir gefunden haben, daß Schwefel im festen Zustande Wasserstoff gebunden zu enthalten vermag, so wird es gar nicht unwahrscheinlich, daß der Schwefel, der zu diesen Versuchen gedient hat, selbst Wasserstoff enthalten und hergegeben habe.

Um mich zu vergewissern, in wie weit diese Vermuthung gegründet sey, liefs ich sogleich Stücke Stangenschwefel durch eine beschlagene Glasröhre, welche weiß glühte, und vermöge einer angekiteten Röhre mit dem pneumatisch-chemischen Apparate verbunden war, durchgehen, und erhielt sehr geringe Spuren von Schwefel-Wasserstoff-Gas. Als ich

Will man sich indess noch mit mehr Sicherheit von der Gegenwart des Kohlenstoffs in dem Gas überzeugen, so lasse man den Niederschlag im Kalkwasser sich setzen, giesse das Wasser ab, und überschütte ihn mit schwefliger Säure; ist es kohlen-saurer Kalk, so zeigt sich das durch Aufbrausen. B.

aber darauf in irdenen Retorten Schwefel-Metalle bereitete, erhielt ich von diesem Gas so viel, daß ich damit Bleiauflösung fällen, und es mehrmahls entzünden konnte. Ich hatte keine Vorsicht verabsäumt, um jede Ungenauigkeit von Versuchen zu entfernen, von denen ich nur eine geringe Menge eines Produkts erwarten konnte. Ich überzeugte mich zuvor, daß kein fremdartiger Körper in den Retorten war, und trocknete sie stark im Feuer, ehe ich mich ihrer bediente, und nahm bald Streifen Rosettenkupfers, bald Nägel, bald ausdrücklich dazu bereitete Eisenfeile, welche Metalle zuvor in einem Tiegel geglüht wurden, bald Quecksilber, das ich in der Retorte hatte kochen lassen, bevor ich den Schwefel hinein brachte. Mit dem Quecksilber entband sich das Schwefel - Wasserstoff - Gas am leichtesten. Der Schwefel selbst konnte keinen Körper enthalten, der Irrthum veranlaßt hätte, denn ich hatte mich versichert, ehe ich ihn anwendete, daß die Destillation kein Gas daraus entband. Priestley hatte bemerkt, *) daß, wenn man Wasserdämpfe über Schwefel wegsteigen läßt, der in einer irdenen Retorte geschmolzen erhalten wird, sich ein brennbares Gas entbindet, und er schrieb dieses derselben Ursache als das Gas zu, welches er auf ähnliche Art mit Eisen erhalten hatte. Ich habe allerdings Schwefel-Wasserstoffgas aufgefangen,

*) *Observations sur différ. branches de la physique.* t. 4, p. 161. B.

zugleich aber habe ich mich überzeugt, daß dabei kein Wasser zersetzt worden war; denn das Wasser, wodurch das Gas gestiegen war, zeigte mit salzsaurem Baryt geprüft, keine Spur von Schwefelsäure, und schweflig-saures Gas konnte nicht entstanden seyn, da es sich mit Schwefel-Wasserstoff-Gas zersetzt, so bald es damit in Berührung kömmt. Das Schwefel-Wasserstoff-Gas rührte folglich allein aus dem Schwefel her, und der Wasserdampf diente bloß, es daraus zu entbinden, auf dieselbe Art, wie der Wasserdampf die Zersetzung des kohlenfauren Kalks und des kohlenfauren Baryts durch Wärme befördert. *)

Es läßt sich hiernach nicht bezweifeln, daß im Schwefel Wasserstoff vorhanden ist. Dieser Wasserstoff trägt mehr, als man nach diesen letzten Versuchen schließen sollte, zu der großen Menge von Gas bei, welche sich entbindet, wenn Schwefel in Ueberfluß mit Kohle in Berührung kömmt, und von einer hohen Temperatur unterstützt, den Wasserstoff verflüchtigt. Das Gas, welches sich dann entbindet, entsteht durch gegenseitige Einwirkung des Schwefels und der Kohle auf einander, und beider auf den Wasserstoff, den sie gebunden enthalten; und zwar berechtigt uns die große Menge von Schwefel, welche hierzu erfordert wird, zu dem Schluß, daß, obgleich in der Kohle Wasserstoff vorhanden ist, doch der Schwefel in diesem Falle den

*) Vergl. *Annalen*, XIII, 145, 147.

Gilb.

größten Theil desselben zu den sich bildenden Gasarten hergiebt.

Results.

1. Kohle enthält immer Wasserstoff, auch wenn man sie einer noch so hohen Temperatur ausgesetzt hat.

2. Der Schwefel wirkt in der Rothglühehitze auf den in der Kohle enthaltenen Wasserstoff, und geht mit demselben Verbindungen nach verschiedenen Verhältnissen ein, die nach Beschaffenheit der Umstände elastisch, tropfbar oder fest sind. Dieselbe Verschiedenheit von Zuständen findet sich in den Verbindungen von Wasserstoff mit Schwefel, welche bei der Zersetzung von Schwefel - Wasserstoff-Alkalien entstehen.

3. Die ihres Wasserstoffs großen Theils beraubte Kohle verbindet sich mit dem Schwefel zu einem festen Körper, worin Schwefel in geringer Menge eingeht, und der das Aussehen von Kohle behält.

4. Der Stangenschwefel enthält Wasserstoff.

5. In einer hohen Temperatur bildet sich durch gegenseitige Einwirkung von Schwefel, Kohle und Wasserstoff auf einander ein brennbares Gas, das aus diesen drei Substanzen zusammen gesetzt ist. *)

*) Ich habe aus meinen Beobachtungen mit Fleiß bloß die Folgerungen gezogen, welche unmittelbar aus ihnen flossen, und mich auf die weiter

liegenden nicht eingelassen. Man ahnet indess leicht, daß sie Einfluß auf unsre Vorstellung von dem Verhältnisse haben müssen, worin der *Diamant* zum Kohlenstoffe steht. Auch machen sie das Mischungsverhältniß der *Kohlenfäure* sehr ungewiß, welches als Datum in alle Berechnungen über die Respiration, die thierische Wärme, die Entwicklung und Ernährung der Pflanzen, und die meisten Analysen thierischer und vegetabilischer Materien mit eingeht. Es bedürfte keines so mächtigen Sporns, um mich anzutreiben, diese Untersuchungen weiter zu verfolgen. Gesetzt auch, sie entsprächen in Rücksicht dieser Fundamentalfragen nicht ganz meiner Erwartung, so werden sie doch wenigstens einigen meiner Resultate mehr Gewissheit geben, welche, wie ich mir nicht verberge, noch nicht alle die gewünschte Genauigkeit haben.

Berthollet.

Ist es mir erlaubt, gegen die Folgerungen, welche der jüngere Herr *Berthollet* aus seinen musterhaft angestellten Versuchen zieht, einige Zweifel zu äußern, so würden diese hauptsächlich das erste Resultat betreffen. Die Beweiskraft der Gründe, welche er für dasselbe anführt, scheinen mir nämlich durch das vierte seiner Resultate geschwächt zu werden. Ist es richtig, daß der meiste Wasserstoff, welcher sich in den elastischen, den tropfbaren und den festen Produkten des Versuchs findet, von dem Schwefel selbst zugeführt wird; wäre es da ganz undenkbar, daß der Schwefel die einzige Quelle des Wasserstoffs in den Produkten gewesen wäre? und müßte man daher nicht, um über den Gehalt stark geglüheter Kohle an Wasserstoff mit Zuverlässigkeit zu urtheilen, doch wieder zu dem

Verbrennen stark geglüheter Kohle in ganz trockenem Sauerstoffgas zurück kehren, und mit möglichster Sorgfalt untersuchen, ob das Produkt ganz trockenes und reines kohlensaures Gas ist, oder ob sich nicht etwas Wasser in tropfbarer Gestalt oder als Feuchtigkeit, oder vielleicht etwas Kohlenwasserstoff-Gas zugleich mit bildet? Die Art, wie der Versuch angestellt wurde, verhinderte wahrscheinlich Herrn Berthollet, das Gewicht der schwefelhaltenden Kohle, welche zurück blieb, mit Genauigkeit zu bestimmen; durch Vergleichung desselben mit dem der reinen Kohle, die zu dem Versuche genommen worden war, würde sich sonst mit mehr Gewissheit über die Quelle des Wasserstoffs haben urtheilen lassen, ob sie bloß im Schwefel, oder bloß in der Kohle, oder in beiden zugleich, und nach welchem Verhältnisse sie in ihnen zu suchen ist.

Gilbert.