Zum Schluss glaube ich noch mittheilen zu müssen, dass ich bei meinen jahrelangen Beobachtungen aller derartiger Erscheinungen mich fast in die Nothwendigkeit versetzt fand, die Aggregatzustände etwas anders wie gemein üblich zu classificiren. —

Es wurde mir kein Beispiel bekannt, wo ein Krystall Körper flüssiger oder gasiger Natur absorbirte; ich möchte krystallisirte Körper daher als die allein starren annehmen. Die Cohäsionskraft, die minus mechanische Arbeit = minus Wärme, erscheint mir, wo Krystalle auftreten, im Molecül nach Stärke und Richtung derartig polarisirt, wie die Länge und Richtung der Achsen des entstehenden Krystalls dies ausweisen. Bei amorphen festen und flüssigen Körpern wirkt die Cohäsion in allen denkbaren Achsen des Molecüls gleich stark, und flüssig nennen wir nur Körper, wo die Eigenschwere des Molecüls die Cohäsion überwindet.

Bei der Neubedachung der Lübecker Domthürme im Jahre 1854 sah ich Bleiplatten, die Jahrhunderte auf den Thürmen gelegen hatten, oben waren sie so dünn geworden, dass die Nagellöcher ausrissen, nach unten waren sie birnförmig verdickt. Das Blei war heruntergeflossen. Wo fangen Extracte an fest zu werden und wo hören sie auf flüssig zu sein? Metalle, die dem Hammerschlag weichen, sind doch relativ flüssig. Ein Krystall weicht nur dem Druck, indem er zertrümmert wird.

Im Gaszustand wären dann alle Molecüle einseitig — entweder alle plus oder alle minus cohäsiv, sie stossen sich gegenseitig ab.

Ueber die Gewinnung des Schwefels.

Von Fausto Sestini. *)

Als ich vor einigen Jahren in der Romagna eine Schwefelgrube besuchte, bemerkte ich, dass ein Arbeiter die das

*) Bullet. de la Soc. chim. de Paris, 5. Dec. 1875, p. 490.

Gestein, womit der Doppione (so heisst der mit einer doppelten Reihe von Töpfen besetzte Ofen) beschickt werden sollte, begleitenden Gypskrystalle sorgfältig beseitigte, und auf meine Frage, warum er dies thue, antwortete er: in dem Doppione verzehrt der Gyps den Schwefel. Es war nun an mir, zu ermitteln, ob und in wie weit diese practische Antwort theoretisch begründet sei.

Wenn man in einer langen Röhre ein Gemenge von Schwefel und Gyps im Oelbade erhitzt, so fängt der Schwefel zwischen 115 und 120° an, zu schmelzen, und der Gyps steigt an die Oberfläche. Setzt man das Erhitzen eine Stunde lang fort, so bemerkt man, dass einige Blasen Wasserdampf sich erheben und sich an der kälteren Wand der Röhre niederschlagen. Ueberschreitet die Temperatur 130°, so tritt so viel Dampf auf, dass eine Art Brausen entsteht, und gleichzeitig macht sich ein schwacher Geruch nach Schwefelwasserstoff bemerklich. Bei 165° hört die Dampfentwicklung fast ganz auf, da der klebrig werdende Schwefel das Freiwerden des Wassers verhindert.

Erhitzt man das Gemenge von Schwefel und Gyps in einem bedeckten Porzellantiegel bis auf 450°, den Siedepunkt des Schwefels, so entwickelt sich schweflige Säure, und wenn aller Schwefel verschwunden ist, enthält der Rückstand Schwefelcalcium.

Die bei dem Aufeinanderwirken von Schwefel und Gyps eintretenden Erscheinungen sind also mehrfacher Art: 1) bei 130° verliert der Gyps all sein Wasser; 2) bei etwa 444° reducirt der Schwefel den Gyps zu Schwefelcalcium:

Diese beiden Erscheinungen finden offenbar allemal statt, wenn man den Schwefel durch Destillation gewinnt, wie es namentlich in der Romagna geschieht, während dagegen in den Calcaroni, wo der Schwefel nur flüssig zu werden braucht, um abzufliessen, die Reduction des Gypses zu Sulphid nicht erfolgen kann. Folglich ist die Entwicklung des Wassers des Gypses die Ursache, wesshalb dieser die Gewinnung des Schwefels in Sicilien beeinträchtigt. Das ist auch die Ansicht

des Ingenieurs Lor. Parodi, in dessen Buche „Ueber die Gewinnung des Schwefels in Sicilien“ folgende Stelle vorkommt:

„Die gypshaltigen Gesteine liefern im Calcarone sehr schlechte Resultate, weil der Gyps schon bei etwa 120°, d. h. noch ehe der Schwefel vollständig geschmolzen ist, sein Wasser verliert, und der Aufwand an verbrennenden Schwefel (welcher als Wärmequelle dient) durch die zum Verflüchtigen dieses Wassers erforderliche Quantität erhöht wird.“

Man darf mithin nicht glauben, dass in den Calcaroni gar keine Reduction des schwefelsauren Kalks stattfindet. In der That steigt an gewissen Stellen der Calcaroni die Temperatur über den Schmelzpunkt des Schwefels so bedeutend, dass ein Theil des letztern sublimirt, wovon man sich leicht durch den Augenschein überzeugen kann. Diese Bildung von Schwefeldampf muss übrigens die Vertheilung der Wärme im Innern der Calcaroni begünstigen, da diese, aus erdigen Materien erbauet, der Hitze wenig Leitungsfähigkeit darbieten, und nur da, wo sie mit dem brennenden Schwefel in directe Berührung kommen, eine höhere Temperatur annehmen.

Ich schliesse daraus, dass in den Doppioni der Romagna mehr als in den Calcaroni Siciliens ein Theil des Gypses der Reduction unterliegt, und dadurch ein Theil Schwefel, nemlich der mit dem Sauerstoff des Gypses sich verbindende, verloren geht.

In den Calcaroni befindet sich ebenso wie in den Doppioni der Schwefel öfters in Berührung mit kohlensaurem, als mit schwefelsaurem Kalk. Es schien mir daher von Interesse, den Einfluss zu prüfen, welchen dieses Carbonat auf die Gewinnung des Schwefels auszuüben vermag. Erhitzt man ein inniges Gemenge von Schwefel und karrarischem Marmor, so entweicht, wenn die Temperatur sich dem Siedepunkte des Schwefels nähert, viel Kohlensäure, und im Rückstande findet man viel Schwefelcalcium.

Um zu erfahren, welches der beiden Salze, das Sulphat oder Carbonat, mehr Schwefelcalcium liefert, machte ich zwei Mischungen, eine von 100 g. Schwefel und 100 g. wasser-

freiem Gyps, und eine von 100 g. Schwefel und 100 g. kohlenensaurem Kalk. Diese Mischungen wurden in Porzellantiegeln bis zur vollständigen Verflüchtigung des freien Schwefels erhitzt, die Rückstände mit Salzsäure zersetzt, das dabei auftretende Schwefelwasserstoffgas in eine alkalische Lösung von arsenigsaurem Natron geleitet, und aus dieser der Schwefel als As_2S_3 mittelst Salzsäure gefällt. Ich fand im ersten Tiegel (Sulphat) 0,063 g. Schwefelcalcium, im zweiten (Carbonat) dagegen 2,081, mithin 33mal mehr.

Hieraus folgt, dass in den Doppioni der kohlensaure Kalk mehr Schwefel „verzehrt“, als der schwefelsaure. In der That findet man in den Rückständen von der Gewinnung des Schwefels, welche in Sicilien den Namen Ginese führen, stets Schwefelcalcium als Resultat der Einwirkung des Schwefels auf den vorhandenen schwefelsauren und kohlensauren Kalk.

Diese Rückstände sind, wie die Analyse von 8 Proben zeigte, oft noch reich an Schwefel, bis zu 9, 10 und selbst 51 Procent, während einige nur 2 Proc. und noch weniger davon enthalten. Die schwefelarmen enthalten viel schwefelsauren Kalk.

W.

Ueber die Gewinnung der Borsäure in Toskana.

Von P. Le Neve Foster jun. *)

Die Gewinnung der Borsäure in Toskana aus den heissen Quellen und Dampfströmen, welche dort den Namen soffioni führen, ist jedenfalls einer der wichtigsten Zweige chemischer Industrie in Italien. Das merkwürdige Phänomen von selbst aus dem Boden hervordringender Dampfströme erstreckt sich über ein Terrain von verhältnissmässig beschränkter Ausdehnung, welches zwischen Massa Marittima und Volterra liegt. Die Hügelflächen mehrerer der zum Flussgebiete des Cecina

*) Pharm. Journ. and Transact. — The Americ. Chemist, Juni 1875 p. 455.