

des Kartoffelbranntweins als einen Alkohol mit der Formel  $C_{20} H_{20} + H, O_2$  ausdrückte. Diese Ansicht wird nächstens durch Hrn. M . . . ausser Zweifel gesetzt werden. Man wird mir vielleicht einwerfen, dass die empirische Formel  $C_{10} H_{11} O_2$  schon vor mir viele Andere auf den Gedanken gebracht habe, dass das Oel ein Hydrat sey. Allein ich werde fragen, was sie zu dieser Annahme veranlasste? Die Einfachheit der Zahlen, wird man mir antworten. Nun, was die Chemiker in diesem Falle leitete, ist genau das, was mir in allen meinen Theorien als Stützpunkt gedient hat.

(Ann. de Chim. et de Phys. T. LXIII. p. 377.)

---

## Beobachtungen über die Zersetzung der schwefelsauren Metalloxyde durch Kohle; von *Gay-Lussac*.

---

Der Hauptzweck dieser Beobachtungen ist, zu zeigen, dass die Zersetzungsproducte der schwefelsauren Metalloxyde je nach der Temperatur sehr variiren können, und dass es nöthig ist, bei chemischen und metallurgischen Operationen auf diesen Umstand sein Augenmerk zu richten.

Die schwefelsauren Salze, welche ich zur Zersetzung wählte, wurden zuvor so viel wie möglich getrocknet und

die Kohle, die zu ihrer Zersetzung diente, war geglühter Kienruss. Die sich gewöhnlich mit Kohlensäure entwickelnde schweflige Säure wurde mittelst Braunstein, nach dem von mir angegebenen Verfahren davon getrennt.

*Schwefelsaures Zinkoxyd.* Dieses Salz wurde, mit überschüssiger Kohle gemischt, in einer Glasröhre zur Temperatur des Dunkelrothglühens erhitzt, welche man beständig, während der ganzen Dauer der Operation zu erhalten suchte. Auf ein Gramm schwefelsaures Zinkoxyd erhielt man, bei gewöhnlicher Temperatur, ungefähr 212 Cubikcentimeter eines Gemenges von schwefliger Säure mit Kohlensäure, in welchem beide Gase sich genau verhielten wie 2 zu 1. Der Rückstand in der Glasröhre mit Chlorwasserstoffsäure behandelt, brauste nicht im Geringsten auf, und stiess kaum den Geruch nach Schwefelwasserstoffgas aus, es war nur ein Gemenge von Kohle mit Zinkoxyd, ohne Metall noch Schwefelmetall. Nimmt man nach diesem Resultat an, dass blos die Schwefelsäure zersetzt wurde, und dass sie der Kohle  $\frac{1}{3}$  ihres Sauerstoffs zur Bildung der Kohlensäure abgegeben hat; nimmt man weiter an, dass der Sauerstoff genau sein Volumen schwefliger Säure erzeugt, so müsste man auf 1 Grm. schwefelsaures Zinkoxyd, bei 0° und 0,76<sup>m</sup> ein Gasvolumen von 208,6 Cubikcentimetern, zusammengesetzt aus 2 schwefliger Säure und 1 Kohlensäure erhalten: was der Versuch nahezu gegeben hat.

Nimmt man zur Zersetzung des schwefelsauren Zinkoxyds eine kleinere Quantität Kohle, die nur hinreicht, die Schwefelsäure des Sulphats in schweflige Säure umzuwandeln, oder noch weniger, so sind die Producte noch dieselben. Dieses Resultat erklärt, warum man bei der metallurgischen Behandlung des Schwefelzinks, nach

dem Rösten, welches einen Theil davon in schwefelsaures Salz verwandelte, Kohlenstaub zusetzt. Hr. Dumas sagt in seiner angewandten Chemie, indem er von dieser Operation spricht: «viel Kohle verwandelt das schwefelsaure Zinkoxyd in Schwefelzink, wenig in Zinkoxyd,» man sieht aber, dass diess nicht genau ist, wenigstens unter den Umständen, bei welchen ich operirte.

Wenn man das Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Kohle, statt es in der Dunkelrothglühhitze zu erhalten, rasch in einer kleinen Porzellanretorte zum Hellrothglühen bringt, so sind die Resultate von den beim Dunkelrothglühen erhaltenen völlig verschieden. In dem Moment, wo die Hitze anfängt das Gemenge zu durchdringen, entwickelt sich schweflige Säure, allein die Entwicklung hört bald auf und man erhält dann nur Kohlenoxydgas mit wenig Kohlensäure gemengt; der Rückstand ist nicht mehr Zinkoxyd, sondern Schwefelzink. Dieses Product erhielt auch Hr. Berthier, da er das Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Kohle unmittelbar einer hohen Temperatur unterwarf (*Traité des essais*, II., 371.).

Es kann also das nämliche Gemenge von schwefelsaurem Zinkoxyd und Kohle drei verschiedene Producte geben, je nach dem angewendeten Hitzgrade.

1) Zinkoxyd, wenn die Temperatur die Dunkelrothglühhitze nicht übersteigt.

2) Metallisches Zink, wenn man die Temperatur, nachdem man Oxyd erhalten hat, zum Kirschrothglühen steigert.

3) Schwefelzink, wenn man gleich anfangs die Temperatur rasch zum Hellrothglühen erhöht.

Man wird nach diesen Beispielen leicht einsehen, wie wichtig es ist, dem Einfluss der Temperatur in solchen

Fällen, eine besondere Aufmerksamkeit zu schenken; man muss hauptsächlich nur stufenweise die Temperatur erhöhen, und sie in dem Moment constant erhalten, wo ein Product auftritt, bis zu dem Zeitpunkte, wo es ausbleibt.

Hr. Berthier giebt als das beste Verfahren zur Darstellung des Schwefelzinks an, das wasserleere Sulphat mit etwas überschüssigem Kohlenpulver in einem Tiegel zum Weissglühen zu erhitzen. Allein ich halte dafür, dass es vorzuziehen ist, das schwefelsaure Zinkoxyd durch Schwefel zu zersetzen. Die Operation giebt in einer Retorte von Steingut vorgenommen, zuerst bei Dunkelrothglühhitze, dann bei höherer Temperatur, viel schweflige Säure, welche man benützen kann. Das rückständige Schwefelzink enthält nur wenig schwefelsaures Zinkoxyd, welches man durch eine neue Destillation mit Schwefel zersetzt, oder durch Waschen mit kochendem Wasser auszieht. Auch kann man das Schwefelzink durch Destilliren eines Gemenges von Zinkoxyd und Schwefel darstellen.

*Schwefelsaures Eisenoxydul.* Die Zersetzung durch Kohle geht bei mässiger Temperatur vor sich. Es entwickelt sich ein Gemenge von schwefliger Säure und Kohlensäure, in welchem die erste während der ganzen Dauer des Versuchs vorherrschte. Das mittlere Verhältniss beider Säuren war 78 zu 22. Es blieb nur rothes Eisenoxyd zurück, ohne die geringste Spur von Sulphür. Nach diesem Resultat müsste das Verhältniss beider Säuren wie 80 zu 20 seyn, wenn man keine Verdichtung des Sauerstoffs in der schwefligen Säure annimmt. Der geringe Ueberschuss an Kohlensäure rührt wahrscheinlich daher, dass das schwefelsaure Eisenoxydul schwach oxydirt war.

*Schwefelsaures Manganoxydul.* Dieses Salz bedarf zur Zersetzung durch Kohle einer höheren Temperatur,

als die beiden vorhergehenden Salze. Es entwickelte sich während des ganzen Ganges der Operation mehr Kohlensäure als schweflige Säure, ungefähr 2 bis 3mal mehr<sup>1)</sup>. Der Rückstand musste demnach Schwefel enthalten, und es entstand in der That lebhaftes Aufbrausen von Schwefelwasserstoffgas durch Salzsäure; es war ein Gemenge von Manganoxyd und Schwefelmangan, oder vielleicht ein Oxyd-sulphür.

*Schwefelsaure Magnesia.* Die Kohle zersetzt dieses Salz nur in der Kirschrothglühhitze. Schweflige Säure machte ohngefähr das doppelte Volum der Kohlensäure aus. Der Rückstand war reine Magnesia. Es entwickelte sich ein wenig Schwefel, besonders beim Beginn der Operation. Man weiss, dass Hr. Berthier beim Erhitzen von schwefelsaurer Magnesia in einem Kohlentiegel bei sehr hoher Temperatur ungefähr 10 pCt. Schwefelmagnium mit Magnesia gemengt erhielt.

*Schwefelsaures Nickeloxyd.* Mit Kohle der Dunkelrothglühhitze ausgesetzt, gab dieses Salz ein Gemenge von schwefliger Säure und Kohlensäure zu ohngefähr gleichen Volumen. Der Rückstand war metallisches Nickel, mit einer sehr kleinen Quantität Schwefelnickel.

*Schwefelsaures Bleioxyd.* Mit überschüssiger Kohle zum Dunkelrothglühen erhitzt, lieferte dieses Gas nur Kohlensäure, ohne die geringste Spur von schwefliger Säure. Das Blei hielt folglich allen Schwefel zurück und bildete also ein vollkommen neutrales Einfach-Schwefelmetall. Dieses Resultat ist bemerkenswerth, da es eine neue Analogie zwischen Blei und den Alkalimetallen darthut.

---

<sup>1)</sup> Bei diesem und einigen anderen Versuchen entwickelte sich etwas Kohlenoxydgas; allein es wurde zur Kohlensäure gerechnet, indem man die Hälfte seines Volumens nahm.

Welches auch das Verhältniss der Kohle zum schwefelsauren Bleioxyd sey, das Resultat bleibt dasselbe, vorausgesetzt, dass auch die Temperatur dieselbe bleibt: das schwefelsaure Salz verwandelt sich immer in einfach Schwefelmetall. Nehmen wir z. B. ein Aequivalent schwefelsaures Bleioxyd und ein Aequivalent Kohle. Bei der niedrigsten Zersetzungstemperatur wird sich ein halbes Aequivalent Schwefelblei bilden, und ein halbes Aequivalent schwefelsaures Bleioxyd wird unangegriffen bleiben. Wird dann die Temperatur erhöht, so wirken das schwefelsaure Salz und das Schwefelmetall auf einander, es wird sich ein Aequivalent schwefliche Säure entwickeln und man erhält ein Aequivalent metallisches Blei. Es finden hier demnach zwei wohl unterschiedene Einwirkungen Statt, welche man nicht zusammenwerfen darf: die Wirkung der Kohle auf das schwefelsaure Bleioxyd, deren Resultat Schwefelblei ist, bei alleiniger Entwicklung von Kohlensäure, und die des Schwefelmetalls auf das schwefelsaure Salz, wodurch Blei und schweflige Säure entsteht.

Nehmen wir als zweites Beispiel ein Aequivalent schwefelsaures Bleioxyd und ein halbes Aequivalent Kohle. Bei der niedrigsten Zersetzungstemperatur wird sich  $\frac{1}{2}$  Aequivalent Schwefelblei bilden, und es werden  $\frac{3}{2}$  Aequivalente schwefelsaures Salze übrig bleiben. Steigert man die Temperatur, so wirken das schwefelsaure Salz und das Schwefelmetall auf einander; aller Schwefel wird sich in Gestalt von schwefliger Säure entwickeln und es wird Bleioxyd übrig bleiben.

*Schwefelsaures Kupferoxyd.* Dieses Salz lieferte mit überschüssiger Kohle zum Dunkelrothglühen erhitzt, ein Gemenge von gleichen Volumen schwefliger Säure und Kohlensäure, genau dem theoretischen Volumen beider

Gase entsprechend. Der Rückstand war, abgesehen von der überschüssigen Kohle, metallisches Kupfer, ohne die mindeste Spur von Schwefelmetall. Bei Wiederholung desselben Versuchs, allein bei höherer Temperatur, waren die Resultate verschieden; die Gase entwickelten sich heftig, und Kohlensäure herrschte vor; auch enthielt der Rückstand Schwefelmetall. Hr. Berthier giebt an, das Kupfer bleibe in Gestalt von einfach Schwefelkupfer zurück; diess ist möglich, allein nicht absolut nothwendig nach den vorstehenden Resultaten.

Es wird vielleicht nicht uninteressant seyn, einige Augenblicke bei dieser Verschiedenheit der Resultate zu verweilen, welche durch eine mässige und durch eine stärkere Hitze hervorgebracht wird: nehmen wir als Beispiel die Zersetzung des schwefelsauren Kupferoxyds.

Wenn die Wärme sich in dem Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kohle schnell verbreitet, so erscheint es gleichgültig, mässig oder stark zu erhitzen; das Resultat würde dasselbe seyn. Um aber eine stärkere Hitze zu erhalten, muss man eine schwächere durchlaufen, welche metallisches Kupfer und gleiche Volume schwefliger Säure und Kohlensäure liefert; wäre demnach das Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd und Kohle sehr innig, so würde die Einwirkung vollkommen und augenblicklich vor sich gehen; es würde sich aller Schwefel in Gestalt von schwefliger Säure entwickeln, und eine stärkere Hitze würde nichts mehr zur Zersetzung finden.

Da aber die Wärme, wenn sie auch heftig ist, nur langsam und von einer Lage zur andern das Gemenge durchdringt, so wird die erste Lage, als die äussere zersetzt, wenn es die andern noch nicht sind. Wenn die zweite Lage zur Zersetzungstemperatur gelangt, hat die erste sie schon überschritten; das schwefligsaure Gas,

welches die zweite liefert, zersetzt sich, in Berührung mit dem metallischen Kupfer und der Kohle bei höherer Temperatur, durch die doppelte Verwandtschaft des Schwefels zum Kupfer und des Sauerstoffs zur Kohle; das schwefelsaure Salz zersetzt sich also nach und nach von Lage zu Lage und geht in den Zustand des Sulphürs oder Subsulphürs über. Eine wesentliche Bedingung zur Erlangung dieses Resultats ist, das Gemenge rasch und stark zu erhitzen, um ihm nicht Zeit zu lassen, seinen Schwefel in Gestalt von schwefliger Säure zu verlieren: was unfehlbar eintritt, wenn es einige Zeit die Temperatur besitzt, welche die Schwefelsäure zersetzt, aber nicht die schweflige Säure <sup>1)</sup>).

Wenn im Gegentheil starke Verwandtschaft zwischen der Schwefelsäure und dem Oxyd statt findet, wie bei den schwefelsauren Alkalien, so fallen beide Temperaturen, wovon die eine die Schwefelsäure, die andere die schweflige Säure zersetzt, zusammen, und man erhält unmittelbar ein Oxysulphür, wenn die Temperatur die Hellrothglühhitze nicht überschreitet, oder ein Einfachschwefelmetall, wenn sie zum Weissglühen gesteigert wird.

*Schwefelsaures Silberoxyd* zersetzt sich mit Kohle in der Dunkelrothglühhitze. Die sich entwickelnden Gase sind schweflige Säure und Kohlensäure zu gleichen Volumen. Der Rückstand ist demnach metallisches Silber.

*Schwefelsaures Quecksilberoxyd und Kohle.* Die Zersetzung geht leichter vor sich, als die des schwefelsauren

---

<sup>1)</sup> Diess erklärt die Beobachtung von Hrn. Berthier (Ann. de Chimie et de Phys. XXII. 238), dass schwefelsaures Zinkoxyd, bei seiner Umwandlung in Sulphür mittelst Kohle in einem Tiegel, einen beträchtlichen Verlust erleidet. Er könnte selbst total seyn.



Silberoxyds. Schweflige Säure und Kohlensäure traten beständig zu gleichen Volumen auf. Das Quecksilber war reducirt.

Man sieht aus dieser kleinen Anzahl von Beobachtungen, von welcher Wichtigkeit es ist, bei chemischen Operationen, welche bei ungleichen Temperaturen verschiedene Resultate liefern können, die Einwirkung der Hitze nach dem Grade zu unterscheiden und sie auf dem Grade constant zu erhalten, bei welchem eine Wirkung eintritt, so lange diese anhält. Ohne diese Vorsicht erhält man verwirrte Resultate, welche keine Anwendungen mit Sicherheit gestatten.

Die Zersetzung der schwefelsauren Salze durch Wasserstoff, wird, bei Anwendung verschiedener Temperaturen, zu ganz analogen Resultaten führen: ich habe mich davon, durch Versuche mit einigen schwefelsauren Salzen, überzeugt.

(Annal. de Chimie et de Physique T. LXIII. p. 431.)

---

**Berichtigung einiger Druck- und anderer Fehler  
in Wöhler's und Liebig's Abhandlung:  
«Vorschlag zur Einführung eines neuen Arzneimittels» betitelt.**

---

Nach dem Vorschlag, den wir zur Bereitung eines im Gehalt dem Bittermandelwasser gleichen Präparats gemacht haben, soll in einer Emulsion von süßen Mandeln Amygdalin aufgelöst werden; in der Vorschrift steht nun