

den müßte, der Arsen-Beudantit. Während bei dem Dernbacher Vorkommen damit die Reihenfolge schließt, tritt hier noch der ganz feinstrahlige oder haarförmige Pyrolusit oder das sogenannte Manganfedererz über dem Beudantit auf, dessen feine Nadeln, aber nur selten, endlich noch von einem röthlichgelben Brauneisenstein so scharf umhüllt sind, daß die Form der Pyrolusitaggregate vollkommen erhalten bleibt. Da sich dem Vernehmen nach auch Rammelsberg mit Untersuchung über den Beudantit beschäftigt, so darf ich hoffen, die Lücken, welche in Folge des nicht völlig genügenden Materials in meiner Untersuchung bleiben mußten, durch seine Arbeit ausgefüllt zu sehen ¹⁾.

Carlsruhe den 24. März 1857.

XV. *Untersuchungen über den Schwefel;*
von Hrn. Berthelot.

(*Compt. rend. T, XLIV, p. 318 u. 378.*)

Die Untersuchungen, welche ich heute die Ehre habe der Akademie vorzulegen, betreffen die verschiedenen Zustände des freien Schwefels und die Beziehung zwischen diesen Zuständen und der Natur der Schwefelverbindungen, aus welchen sie hervorgehen können; dieser letztere Punkt ist Hauptzweck meiner Arbeit.

Zunächst will ich an die bekannten Thatsachen über die Zustände des Schwefels erinnern. Ungeachtet seiner einfachen Natur und chemischen Identität ist nämlich der Schwefel von sehr verschiedenem Ansehen, je nach den Umständen seiner Darstellung und den Einflüssen, welchen er ausgesetzt war. Bald zeigt er sich in Gestalt octaëdrischer Krystalle, die vom geraden Rhombenprisma ableitbar sind, bald in Gestalt von schiefen Rhombenprismen (Mit-

1) Die Untersuchung des Hrn. Prof. Rammelsberg ist bereits in diesem Hefte S. 581 mitgetheilt. P.

scherlich). Zuweilen ist er weich, mehr oder weniger flüssig und elastisch, oft emulsionsfähig mit Wasser, manchmal röthlich gefärbt; endlich kann man ihn entweder in Schlauchform (Brame) oder (wie Hr. Ch. St. Claire-Deville entdeckt hat) als amorphe und in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse erhalten. Diese verschiedenen Zustände entspringen aus dem Einfluß einer hohen Temperatur und darauf folgender mehr oder weniger plötzlicher Erkaltung. Der durch Reagentien aus seinen Verbindungen abgeschiedene Schwefel ist derselben Mannigfaltigkeit von Eigenschaften fähig (Fordos und Gélis; Selmi).

Giebt es nun unter diesen so unähnlichen Zuständen, deren Mannigfaltigkeit fast unendlich ist, gewisse fundamentale, stabile Zustände, auf welche alle übrigen zurückgeführt werden müssen? Und wenn es solche Zustände giebt, zeigen sie eine constante Beziehung zu der Natur der Verbindungen, aus welchen man den Schwefel abscheiden kann? Das ist's, was ich durch Versuche zu ermitteln gesucht habe.

I. *Zustand des Schwefels.* — Unter allen diesen Zuständen des Schwefels bin ich veranlaßt zwei als wesentliche zu unterscheiden, zwei feste Grenzen, auf welche alle übrigen zurückgeführt werden können, nämlich octaëdrischen oder elektronegativen Schwefel, welcher die Rolle eines Verbrenners (*élément comburant*) spielt, und elektropositiven Schwefel, welcher die Rolle eines Verbrennlichen (*élément combustible*) spielt, im Allgemeinen amorph und in den eigentlichen Lösemitteln unlöslich ist. Das Studium dieser beiden Zustände vereinfacht das der Schwefelverbindungen und führt sie auf einen fundamentalen Gegensatz zurück: wenn sie nicht für sich existiren, sind wenigstens alle übrigen, deren Mannigfaltigkeit fast bis ins Unendliche geht, intermediäre und transitorische Zustände, die in unzweifelhafter Weise auf diese beiden Hauptzustände zurückgeführt werden können.

In der That reihen sich an den octaëdrischen Schwefel zwei weniger stabile Zustände, der prismatische Schwefel

und der weiche Schwefel der Polysulfurete, die beide von selbst, durch den bloßen Einfluß der Zeit in octaëdrischen Schwefel verwandelbar sind. Diese drei Varietäten sind löslich in Schwefelkohlenstoff.

Der elektro-positive Schwefel wird erhalten, wenn man den Schwefel aus seinen Sauerstoff-, Chlor- oder Bromverbindungen abscheidet. Der Schwefel des Chlorürs und des Bromürs bildet den stabilsten Gränzzustand. Er ist amorph und unlöslich in den eigentlichen Lösemitteln (Wasser, Alkohol, Aether, Schwefelkohlenstoff u. s. w.).

An den elektro-positiven Schwefel reihen sich drei andere, weniger stabile Varietäten.

a) der weiche Schwefel der Hyposulfite, löslich in Schwefelkohlenstoff, aber durch bloße Verdampfung des Lösemittels nach und nach unlöslich werdend. Der durch Einfluß der Wärme erhaltene weiche Schwefel und der durch Vermischung eines Sulfurs und eines Hyposulfits (Wirkung der Alkalien auf den Schwefel) entstehende, können betrachtet werden als Gemenge der beiden Arten von weichem Schwefel, die den beiden fundamentalen Zuständen des Schwefels entsprechen.

b) Der unlösliche Schwefel, den man erhält, wenn Schwefelblumen abwechselnd mit Alkohol und mit Schwefelkohlenstoff erschöpft werden.

c) Der unlösliche Schwefel, der zurückbleibt, wenn man durch Wirkung der Wärme erhaltenen weichen Schwefel mit Schwefelkohlenstoff erschöpft. Diese Varietät ist die wenigst stabile von allen; man braucht sie nur einige Minuten mit Alkohol zu kochen, um sie durch Contactwirkung fast gänzlich in krystallisirten, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel zu verwandeln.

Die Farbe dieser verschiedenen Varietäten kann vom Citronengelb bis zum Dunkelroth gehen; sie hängt ab von den Umständen der Bildung derselben, oft auch von einer Spur fremdartiger Substanz.

Diese Varietäten unterscheiden sich von einander durch die mehr oder weniger grofse Leichtigkeit, mit welcher

sie sich in löslichen und krystallisirbaren Schwefel verwandeln, sowohl durch den Einfluß einer Temperatur von 100°, als auch durch den Contact verschiedener Körper, wie Alkalien und ihre Sulfüre, Schwefelwasserstoffe und Alkohol, in gewöhnlicher Temperatur.

Alle diese Varietäten des amorphen Schwefels können in die stabilste Fundamental-Varietät verwandelt werden, wenn man sie kalt in Contact setzt mit Chlorschwefel, Bromschwefel, Jod, und, bis zu einem gewissen Punkt, selbst mit rauchender Salpetersäure.

Umgekehrt lassen sich alle diese Varietäten gänzlich in octaëdrischen Schwefel verwandeln, wenn man sie wiederholten Schmelzungen oder Sublimationen unterwirft, wenn man sie, nachdem sie in einem Alkali oder Schwefelalkali gelöst worden, niederschlägt, oder endlich, wenn man sie einige Wochen lang in gewöhnlicher Temperatur mit einer Kalilösung in Contact setzt. Der prismatische Schwefel scheint in gewissen Fällen eins der Zwischenglieder dieser Umwandlung zu seyn.

Kurz alle Formen des Schwefels reduciren sich auf zwei wesentliche Zustände: den elektro-positiven, amorphen, unlöslichen Schwefel, und den elektro-negativen oder octaëdrischen Schwefel; von diesen beiden Zuständen ist der letztere der stabilste.

Die vorstehenden Resultate betreffen die Zustände des Schwefels, unabhängig von den Umständen, unter welchen sie entstehen; es bleibt nun noch festzusetzen, welche Beziehung diese Zustände zeigen zu den Verbindungen, aus welchen man den Schwefel darstellen kann.

II. Der erste aufzuhellende Punkt ist das Daseyn einer constanten Beziehung zwischen dem Schwefel und den Verbindungen, aus welchen er her stammt.

Nun ist einerseits der Zustand des aus einer Verbindung abgeschiedenen Schwefels unabhängig von dem zur Abscheidung angewandten Stoff, sobald derselbe nicht alkalisch und nicht oxydirend ist, auch seine Wirkung *rasch* und ohne merkliche Wärme-Entwicklung geschieht; an-

drerseits ist der Zustand des aus einer Verbindung abgeschiedenen Schwefels unabhängig vom Zustand des Schwefels, mit welchem diese Verbindung gebildet worden. Ich habe Schwefel von den verschiedenen Varietäten bei gewöhnlicher Temperatur verbunden mit folgenden Körpern: Kali, Schwefel-Alkalien, wasserfreier Schwefelsäure, schwefligsaurem Natron, doppelt schwefligsaurem Kali, Brom und Jod. Aus allen diesen Verbindungen abgeschieden, zeigte der Schwefel einerlei Zustand, der vom anfänglichen Zustand unabhängig war.

III. Nach Feststellung dieser Thatsachen kann man versuchen, die Zustände des Schwefels auf die Natur seiner Verbindungen zu beziehen. Folgendes sind die Umstände, unter welchen ich Schwefel darstellte, und die Formen, unter welchen ich ihn erhielt.

1. Schwefel, dargestellt durch die Säule. — Zerlegt man eine wässrige Lösung von Schwefelwasserstoff durch die Säule, so ist der am positiven Pol abgeschiedene Schwefel vollkommen löslich in Schwefelkohlenstoff, auch krystallisirbar. Die Elektrolyse der in Wasser gelösten schwefligen Säure und die des Schwefelsäurehydrats liefern am negativen Pol einen amorphen und in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel.

2. Schwefel aus der Zersetzung einer Schwefelverbindung. — Der Schwefel aus der freiwilligen Zersetzung des Polyhydrosulfurs (bereitet mit einem *reinen* alkalischen Polysulfurs) und des Calcium-Polysulfurs ist in Schwefelkohlenstoff vollkommen löslich und in Octaëdern krystallisirbar. Dasselbe gilt von dem Schwefel aus der Zersetzung reiner Polysulfüre von Natrium und Ammonium durch Säuren. In allen diesen Verbindungen spielt der Schwefel die Rolle des Verbrenners, des electro-negativen Elements.

Dagegen erhält man amorphen und unlöslichen Schwefel, wenn man unterschwefligsaures Natron, trithionsaures Kali, tetrathionsaures Natron, die Pentathionsäure, Chlorschwefel, Chlorschwefelkohlenstoff, Bromschwefel und Jodschwefel durch Wasser oder Chlorwasserstoff zersetzt. In

allen diesen Verbindungen spielt der Schwefel die Rolle des verbrennlichen oder elektropositiven Elements.

3. Schwefel aus wechselseitiger Zersetzung von Schwefelwasserstoff und Schwefelsäure oder schwefliger Säure. — Dieser Schwefel ist ähnlich dem aus der Zersetzung der Thionverbindungen und des Chlorschwefels. Wie bekannt entstehen übrigens die Thionsäuren aus der Reaction der schwefligen Säure und Schwefelwasserstoff, und bei der Zersetzung des Chlorschwefels. Der unter diesen Umständen abgeschiedene Schwefel kann betrachtet werden als hervorgehend aus einer unvollständigen Oxydation, übereinstimmend mit den Thatsachen, die ich weiterhin auseinandersetzen werde.

4. Schwefel unter oxydirenden Umständen dargestellt. — Entzündet man Schwefelwasserstoff oder Schwefelkohlenstoff in der Weise, daß eine unvollständige Verbrennung stattfindet, so erhält man amorphen und unlöslichen Schwefel. Jede Schwefelverbindung, die fähig ist Schwefel zu liefern, (Thionverbindungen, Schwefelwasserstoff, Polysulfüre von Wasserstoff, von Ammonium, Sulfüre von Arsenik, Kupfer u. s. w.) liefert bei Behandlung mit rauchender Salpetersäure amorphen Schwefel der stabilsten Art. Amorpher Schwefel entspringt auch aus der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf schwefelsaures Eisenoxyd und auf ein Gemenge von doppelt-chromsauren Kali und Schwefelsäure.

Die Bildung des elektropositiven oder verbrennlichen Schwefels unter oxydirenden Umständen ist bemerkenswerth; sie beweist, daß der Schwefel im Entstehen den Zustand annimmt, welchen er besitzt in der oxydirten Verbindung, die er zu bilden sucht.

Diese Thatsache steht ganz im Einklang mit den verschiedenen Contactwirkungen, die vorhin bei Gelegenheit der Zustände des Schwefels bezeichnet wurden. In der That werden die verschiedenen Arten des amorphen Schwefels durch Einfluß des Chlorschwefels, des Bromschwefels, des Jods und der Salpetersäure, was alles durch Contact wir-

kende Körper sind, verwandelt in die stabilste von allen Arten, d. h. in diejenige, welche sowohl im Chlor- und Bromschwefel, als auch in der Schwefelsäure, welche sich unter der oxydirenden Wirkung der Salpetersäure zu bilden sucht, vorhanden zu seyn scheint.

Dagegen werden unter Einfluß der Alkalien, der Schwefelalkalien und des Schwefelwasserstoffs, Substanzen, von denen die einen den Schwefel als Verbrenner enthalten und die andern dahin streben ihn diese Rolle spielen zu lassen, die verschiedenen Arten des amorphen Schwefels durch Contactwirkung übergeführt in den Zustand des octaëdrischen Schwefels, des elektronegativen Verbrenners (*comburant électropositif*). Man wird bemerken, welche Relation diese Thatsachen zwischen den Contactwirkungen und den elektrischen Zuständen der Körper errichten. Wie bekannt kann der elektrisirte Sauerstoff oder das Ozon unter dem Einfluß des Phosphors und verschiedener sehr oxydirbarer Substanzen dargestellt werden; er giebt zu einer ganz ähnlichen Bemerkung Anlaß. Bei allen von mir angeführten Beispielen scheinen der abändernde und der abgeänderte Körper, vermöge der chemischen Erscheinung, die sie hervorzubringen trachten, entgegengesetzte elektrische Zustände anzunehmen, und daraus würden die Contact-Umwandlungen des Schwefels und des Sauerstoffs entspringen.

Die Deutung dieser Phänomene wird noch verstärkt durch verschiedene Betrachtungen in Betreff der ungleichen Leichtigkeit, mit welcher die verschiedenen Arten des Schwefels sich mit Metallen und anderen Substanzen verbinden. Ich nenne besonders folgende Beobachtung: Der elektro-positive Schwefel löst sich leicht und rasch in doppelt-schwefligsaurem Kali, während der octaëdrische oder elektro-negative sich darin nur äußerst langsam und in sehr geringer Menge löst. Die Verbindung aber, die sich zu bilden strebt, ist trithionsaures Kali, welches dem elektro-positiven Schwefel entspricht.

Alle diese Thatsachen zielen auf einen und denselben

allgemeinen Schlufs, nämlich, dafs die Zustände des freien Schwefels geknüpft sind an die Rolle, welche er in seinen Verbindungen spielt. Alle diese Zustände, ich wiederhole es, können zurückgeführt werden auf zwei fundamentale Arten, die der doppelten Rolle des Schwefels entsprechen. Spielt der Schwefel die Rolle eines Verbrenners oder elektro-negativen Elements, analog dem Chlor, oder dem Sauerstoff, so zeigt er sich unter der Form von krystallisirtem, octaëdrischem, in Schwefelkohlenstoff löslichem Schwefel. Spielt er dagegen die Rolle des verbrennlichen oder elektro-positiven Elements, analog dem Wasserstoff oder den Metallen, so erscheint er unter der Form von amorphem, in den eigentlichen Lösemitteln unlöslichem Schwefel.

Diese Beobachtungen liefern ein neues Beispiel von den Relationen, die zwischen den chemischen und den elektrischen Erscheinungen bestehen; sie thun dar, dafs ein einfacher Körper unter dem Einflufs elektrischer Kräfte, die in eben dem Moment wirken, wo er in Freiheit gesetzt wird, vielfache bleibende Zustände annehmen kann. Die Bildung des Ozons (elektro-negativen Sauerstoffs?), fast alle die dem Entstehungszustand zugeschriebenen Thatsachen, sowie mehr von den durch Contactwirkung erzeugten Phänomenen, entspringen ohne Zweifel aus analoger Ursache. Wie dem auch sey: der Schwefel stellt einen der vollkommensten und best charakterisirten Typus dieser Art von Erscheinungen dar.

Nicht minder merkwürdig ist die Analogie zwischen den permanenten Zuständen, welche der Schwefel durch Wirkung der Wärme annimmt, und denen, in welche er bei seiner Bildung unter dem Einflufs von Elektrizität versetzt wird. Dadurch stellt sich zwischen diesen beiden Ordnungen von Phänomenen ein neues Band her, das um so wichtiger ist, als es sich auch beim Studium einer anderen einfachen Substanz, des Selens, wiederfindet, vielleicht gar bei dem des Phosphors, wie ich zu zeigen versuchen werde.

IV. Die Charaktere, welche den Schwefel dem Selen nähern, sind wohl bekannt; diese beiden einfachen

Körper bilden sehr analoge und oft isomorphe Verbindungen. Bekanntlich finden sich diese Aehnlichkeiten selbst in den Modificationen wieder, welche das Selen unter Einfluß der Wärme erlangt, und in den verschiedenen Varietäten, welche bei ihm vorkommen. So unterscheidet man krystallisirbare und amorphe Varietäten, in Schwefelkohlenstoff lösliche und unlösliche (Hittorf, Mitscherlich, Regnault). Man weiß ferner, daß das aus seinen Verbindungen abgeschiedene Selen nicht immer einerlei Eigenschaften zeigt; das aus dem alkalischen Seleniuren erhaltene Selen z. B. ist krystallisirbar, während das aus der selenigen Säure reducirte amorph und glasig ist. Ohne in das Detail dieser verschiedenen, noch wenig bekannten Zustände einzugehen, habe ich mich darauf beschränkt, Selenwasserstoff und selenige Säure durch die Säule zu zersetzen, so daß das Selen einerseits am positiven und andererseits am negativen Pol erhalten werden mußte.

Das bei der Elektrolyse der Selenwasserstoffsäure am positiven Pol erhaltene Selen ist ganz oder beinahe löslich in Schwefelkohlenstoff, dagegen das bei der Elektrolyse der selenigen Säure am negativen Pol abgeschiedene größtentheils unlöslich in Schwefelkohlenstoff und die anfangs gelöste Portion wird durch bloßes Abdampfen fast ganz unlöslich, beinahe wie der Schwefel der Hyposulfite.

Diese Thatfachen sind ganz ähnlich denen, welche man bei der Elektrolyse der Säuren des Schwefels beobachtet; sie beweisen ebenso das Daseyn zweier Arten Selen, einer elektro-negativen und einer elektro-positiven.

Die verschiedenen Zustände, welche der Phosphor unter Einfluß der Wärme annimmt, nämlich der rothe, amorphe in Schwefelkohlenstoff unlösliche Phosphor (Schrötter) und der weiße, krystallisirbare, in Schwefelkohlenstoff lösliche Phosphor, sind gleichfalls analog den Zuständen, die der Schwefel unter demselben Einfluß annimmt. Unglücklicherweise kann man, wegen accessorischer Umstände, den Phosphor nicht durch Elektrolyse aus den Verbindungen abscheiden, worin er eine antagonistische Rolle spielt; allein

man muß erwägen, daß der rothe Phosphor durch Einfluß des Jods, des Broms und des Chlors dargestellt werden kann, und daß er auch gebildet wird sowohl durch Reaction des Phosphorwasserstoffs auf Chlorphosphor als auch durch unvollständige Verbrennung des Phosphors und des Phosphorwasserstoffs. Diese Bedingungen sind aber ganz ähnlich gewissen von denen, unter welchen der amorphe elektro-positive Schwefel entsteht. Bemerken wir auch, daß die Verbrennungswärmen des rothen Phosphors und die des amorphen Schwefels respective geringer sind als die des weißen Phosphors und die des octaëdrischen Schwefels (Favre).

Durch diese verschiedenen Charaktere wird man dahingeführt, mit einiger Wahrscheinlichkeit zu betrachten: den rothen, amorphen, unlöslichen Phosphor als das Analogon des elektro-positiven, amorphen und unlöslichen Schwefels, und den weißen, löslichen, krystallisirbaren Phosphor als das Analogon des elektro-negativen, löslichen und krystallisirbaren Schwefels.

Bis wie weit mögen sich nun diese Analogien zwischen den Zuständen des Schwefels, Selens, Phosphors und selbst des Sauerstoffs erstrecken auf die verschiedenen Zustände, welche man beim Studium der meisten Metalloide, namentlich der Kohle, des Bors und des Siliciums, beobachtet hat? Das ist eine Frage, die ich ohne vorzeitige Hypothesen nicht zu discutiren wüßte. Ich will nur bemerken, daß der krystallisirte Kohlenstoff durch Einfluß des elektrischen Feuers amorph wird, und daß der aus Eisencarburet sich abscheidende Kohlenstoff krystallisirt ist, Erscheinungen, die bis zu einem gewissen Punkt denen beim Schwefel analog sind. Diese Fragen sind desto schwieriger als die meisten der einfachen Körper nicht, wie der Schwefel, durch schwache und zu regelnde Actionen aus ihren Verbindungen abgeschieden werden können; sie vermögen nicht leicht verschiedene Zustände von scharfen, leicht zu erweisenden Charakteren anzunehmen. Alle spielen überdies nicht zwei gut bestimmte antagonistische Rollen und alle scheinen auch

nicht fähig, wenn sie frei sind, in mehreren permanenten Gleichgewichtszuständen aufzutreten.

Diese Umstände geben indess der Untersuchung des Schwefels ein ganz besonderes Interesse. Schwefel, Selen, Sauerstoff und Phosphor, wenn sie frei sind, zeigen sich in mehren mit verschiedenen physischen und chemischen Eigenschaften begabten Zuständen, und ich glaube, besonders beim Schwefel nachgewiesen zu haben, daß diese Zustände bezogen werden können auf die verschiedenen chemischen Functionen, die der einfache Körper in seinen Verbindungen ausübt¹⁾.

XVI. Ueber die Bildung des unlöslichen Schwefels unter Einfluß der Wärme; von Hrn. Berthelot.

(*Compt. rend. T. XLIV, p. 563.*)

Die sonderbaren Erscheinungen, welche der Schwefel unter der Einwirkung der Wärme zeigt, die allmähliche Zunahme seiner Zähigkeit und seiner Färbung in dem Maasse als die Temperatur steigt, endlich seine Umwandlung in weichen und in unlöslichen Schwefel unter dem Einfluß einer plötzlichen Erkaltung, sind Gegenstand der Untersuchung einer sehr großen Zahl von Physikern gewesen. Ich werde weiterhin einige ihrer Resultate anführen.

Ohne auf diese verschiedenen Beobachtungen zurückzugehen, nahm ich mir vor zu studiren: welchen Einfluß die Temperatur auf die Bildung des unlöslichen Schwefels ausübe, bis zu welchem Punkte die beim erhitzten Schwefel auftretenden Erscheinungen verknüpft seyen mit der Ent-

1) In einer diesem Aufsatz angehängten Notiz verweist Hr. Ch. Sainte-Claire-Deville auf seine in den *Annales de chim. et de phys. Ser. III, T. XLVII, p. 94* (1855) veröffentlichte Arbeit, in welcher er schon nachgewiesen habe, daß von allen Schwefelarten bloß zwei, der octaëdrische und der unlösliche, stabil seyen.