

## Schwefel; Phosphor; Selen.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt. Homer spricht von ihm als einem Räucherungsmittel, und als solches wurde der Schwefel namentlich bei religiösen Ceremonien von den Alten vielfach angewandt. Auch als Heilmittel wurde er bald gebraucht. In Bezug hierauf unterscheidet Dioskorides bereits zwei Arten, *θειον άπυρον* und *θειον πεπυρωμενον*, ungebrannten (reinen gediegenen) Schwefel und gebrannten (ausgeschmolzenen). Doch wird von ihm nicht angegeben, wie und aus was das Auserschmelzen vorgenommen wurde, nach Plinius' Bericht aber scheint dieses nie mit einem Schwefelmetall, sondern immer mit unreinem gediegenem Schwefel, zur Trennung der Erde, vorgenommen worden zu sein. Wie man den Schwefel aus Erzen bei dem Rösten derselben gewinnen kann, beschrieb zuerst Agricola in seiner Schrift *de re metallica*. Schwefel.

Die Darstellung der Schwefelmilch findet man zuerst bei Geber in seiner Schrift *de inventione veritatis*. Er schreibt vor, den Schwefel auf folgende Art zu präpariren: *Sulphur vivum clarum et gummosum tere subtilissime, et coque in lixivio facto de cineribus clavellatis et calce viva, quousque clarum videtur; quo facto extrahe et move cum baculo, et caute extrahe illud, quod cum lixivio egressum habuerit, partes grossiores inferius relinquendo. Illud autem extractum infrigida parum, et impone ei quartam ejus de aceto bono, et ecce totum congelabitur ut lac. Lixivium extrahe clarum, quoad poteris, residuum ad lentum desicca ignem et serva.* Allen späteren Chemikern ist die Schwefelmilch wohlbekannt; daß sie weder oxydirter noch wasserstoffhaltender Schwefel sei, wie einige Chemiker in dem Anfange dieses Jahrhunderts glaubten, bewies Bucholz 1807. — Die Schwefelblumen finde

Schwefel. ich zuerst bei Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert erwähnt, jedoch ohne Angabe ihrer Darstellung; er spricht davon wie von einer bekannten Sache. Die Bereitung derselben beschreiben Agricola und Libavius im 16. Jahrhundert.

Als Lösungsmittel des Schwefels erwähnt Geber außer der Aetzlauge auch des Königswassers. Daß starke Salpetersäure den Schwefel auflöst, wußte Lull. Die Löslichkeit des letztern in Baumöl, Wachholderöl, Leinöl oder Terpentinöl kannte Basilius Valentinus, und nannte schon das so entstehende Präparat Schwefelbalsam.

Hinsichtlich des Vorkommens des Schwefels werde ich unten bei den Schwefelmetallen angeben, wie man ihn in diesen erkannte. Sein Vorkommen in Pflanzen wies zuerst Deyeux 1781 nach. — Daß der gewöhnliche Schwefel oft mit Arsenik verunreinigt ist, entdeckte Westrumb 1793.

Ältere Ansichten  
über die Natur  
des Schwefels.

Was die theoretischen Ansichten über den Schwefel betrifft, so habe ich vieles hierher Bezügliche schon in der Geschichte der Ansichten über die Elemente (Seite 271 ff. im II. Theil) und in der Geschichte der Ansichten über die Metalle und die Verbrennung (S. 102 u. 106 ff. dies. Thls.) angeführt. Wir sahen hier, wie unbestimmt die Begriffe über den Schwefel früher waren, wie alles Brennbares als Schwefliges bezeichnet wurde, wie man Schwefel in den Metallen, Schwefelsäure in der Luft (vergl. S. 196) zu finden glaubte, wie jeder Körper von unbekannter Constitution (wie z. B. die Kohensäure, vergl. Seite 285) in dubio als schweflicher betrachtet wurde. Ich will hier noch über einige frühere Meinungen über den eigentlichen darstellbaren Schwefel berichten.

Geber meint in seiner Summa perfectionis magisterii, in dem Schwefel sei etwas Deliges enthalten: *Dicimus igitur, quod Sulphur est pinguetudo in minera terrae, per temperatam decoctionem inspissata, quousque induretur et sicca fiat; et cum indurata fuerit, Sulphur vocatur. Habet siquidem sulphur fortissimam compositionem, et est uniformis substantiae in suis partibus omnibus, quia homogeneum est; ideoque non auferitur ejus oleum ab ipso per distillationem, sicut ab aliis rebus oleum habentibus.* In derselben undeutlichen Weise äußerte man sich noch lange über die Constitution des Schwefels; bei mehreren scholastischen Schriftstellern findet man ihn als eine metallische, fettige Substanz bezeichnet. Auch Kunkel, ob er gleich in seinen »Chymischen Anmerkungen von den Principiis chymicis« (1677) Schwe-

felsäure und brennbaren Stoff als die Hauptbestandtheile des Schwefels anerkennt (vergl. Seite 108), meint doch in demselben Werke, er enthalte auch eine Erde, und seine Ansicht erinnert namentlich in der Ausdrucksweise der lateinischen Uebersetzung jener Schrift (*Philosophia chymica*, 1694) sehr an Geber's Vorstellung, indem es dort heißt: *Sulphur in aliqua primum terrae consistit pinguetudine, quae oleum quoddam est combustibile, cujusmodi in omnibus vegetabilibus reperitur: deinde in sale fixo et volatili, et crassa quadam terrestreitate u. s. w.* — Von solchen unbestimmten Ausdrücken ging man ab, als brennbares Wesen und Schwefelsäure als die alleinigen Bestandtheile des Schwefels wahrscheinlich gemacht wurden. Der Betrachtung dieser Ansicht müssen wir einige Angaben über die Erkenntniß der Schwefelsäure vorausschicken.

Ältere Ansichten  
über die Natur  
des Schwefels.

Schon Geber spricht, jedoch nur undeutlich, von dem *spiritus*, welcher sich durch starke Hitze aus dem Alaun treiben lasse und auflösende Kraft habe. Ebenso unbestimmt deutet auf die Säure aus dem Alaun Vincentius von Beauvais (gewöhnlich *Bellovacensis* genannt) hin, welcher in der Mitte des 13. Jahrhunderts sein *Speculum naturale* schrieb, und da, wo er über die *solutiva corporum* spricht, auch sagt: *sed et alumen sparsum in aqua per bullitionem dissolutum, et per alembicum distillatum, solvit.* Zu gleicher Zeit spricht Albertus Magnus in seiner Schrift *Compositum de compositis* von einem *spiritus vitreoli romani*, welcher nur Schwefelsäure gewesen sein kann. In dem 15. Jahrhundert lehrt Basilius Valentinus die Darstellung der Schwefelsäure zuerst ausführlich. In seiner »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« sagt er: »Nimm ein Theil Kieselsteine, und des calcinirten Vitriols zwei Theile, reibe es zusammen, thue es in einen Waldenburger irdenen Krug, welcher die Geister wohl hält und nicht durchdringen läßt, oder in eine beschlagene gläserne Retorte, lege eine große Vorlage dafür, laß das Feuer gemachsam angehen, wohl verlutirt, erstlich einen ganzen Tag und Nacht, und wieder einen Tag und Nacht, so werden erstlich graue Spiritus kommen, und nach großer Vermehrung des Feuers etliche rothe Tropfen mitunter, so halte das Feuer so lange mit Gewalt, bis die Spiritus und rothe Tropfen alle herüber gestiegen sind; wenn das geschehen, so thue das übergestiegene in einen Blaskolben, setze es wohlvermacht ins *balneum Mariae*, und rectificir es gar gelinde, so geht das Phlegma davon und bleibet ein schwarz-roth Wi-

Schwefelsäure.  
Darstellung.

Schwefel-  
säure.  
Darstellung.

trioldhl am Boden.« Auch die Säure, welche durch Verbrennen des Schwefels mit Salpeter bereitet wird, kannte Basilius; in seinem Triumphwagen des Antimonii sagt er: »Ein Wund=Dehl wird aus dem Spießglas bereitet, also und wie ich dich lehre und vorschreibe: Es wird genommen Antimonium, Schwefel, Salpeter, gleich viel nach dem Gewichte, verpufft unter einer Glocke, wie das oleum sulphuris, oder das Schwefelöhl, wie solches per campanam gemacht wird; welcher Brauch denn bei den Alten von langer Zeit hero bekannt gewesen; doch merk, daß es am besten ist, und der rechte Weg, daß du anstatt der Glocken einen Helm brauchest überzuhängen, daran eine Vorlage gelegt; so bekommt man mehr Dehl, denn sonst; ist an der Farbe wie ein ander Dehl aus dem gemeinen Schwefel«, aber wegen des Zusatzes von Antimon sei es arzneilich wirksamer.

Dieses sind die ersten ausführlicheren Angaben über die Bereitung der Schwefelsäure, welche den Alchemisten besonders wichtig war, weil viele in ihr das sulphur oder den mercurius philosophorum zu haben glaubten. So sagt schon Albertus Magnus in der eben angeführten Schrift, das sulphur philosophorum sei nicht der gemeine Schwefel, sondern der Spiritus aus dem Vitriol. Andere hielten diesen Spiritus für den Mercur der Weisen (vergl. Thl. II, Seite 229), und Basilius Valentinus in seiner »Offenbarung der verborgenen Handgriffe« erklärte, wie jene Säure bald als der eine, bald als der andere Körper gelten konnte: »Den Vitriol calcinire, und thue ihn in eine Retorte, wo eine Vorlage daran lutirt: distillir per gradus, so bekommst du erstlich einen weißen spiritum, der ist Mercurius philosophorum, danach folget der rothe Spiritus, der ist Sulphur philosophorum.« Man unterschied also damals die zuerst übergehende schwächere Schwefelsäure von dem stärkern Vitriolöhl. Ebenso glaubte man, die Säure sei verschieden, je nachdem man sie aus grünem oder (unreinem) blauem Vitriol oder aus verbrennendem Schwefel dargestellt habe; die Säuren aus den ersteren Körpern wurden als olea vitrioli, die Säure aus dem Schwefel als oleum sulphuris unterschieden.

Die Identität dieser verschiedenen Arten von Säuren behauptete zuerst Libavius. An einigen Stellen seiner Alchymia (1595) ist zwar seine Kenntniß darüber sehr unvollkommen, wie er denn z. B. von dem oleum sulphuris meint, Einige bereiten es aus Schwefel mit Terpentinöhl, Andere aus Schwefel mit Salpeter (wie es Basilius gethan hatte) u. s. f., als

ob man hier immer dasselbe Präparat erhalte. In seiner Schrift de iudicio aquarum mineralium (1597) hingegen meint er richtig, in dem Alaun sei derselbe Körper (die Säure), wie in dem Vitriol, und die Vitriolsäure selbst nennt er einen spiritum aluminosum. Er sagt: Alumen sequitur vitriolum, in quo tamen aluminis non virtus tantum est, sed et corpus. Itaque et ex pyrite communi (verwittertem Schwefelkies) interdum excoquantur et spiritus aluminosi segregantur, dum fit oleum vitrioli. — Tertium locum sibi vindicat sulphur, cujus spiritus per campanam factus parum distat ab oleo acido chalcanti (des Vitriols). Daß die aus Kupfer- oder Eisenvitriol gewonnenen Säuren unter sich übereinstimmen, bewies auch Angelus Sala in seiner Dissertatio de natura, proprietatibus et usu spiritus vitrioli (1613); er widerlegte die bisher manchmal ausgesprochene Ansicht, daß die auf die eine Art dargestellte Säure Kupfer-, die andere Eisenthcilchen enthalte.

Schwefelsäure.  
Darstellung.

Was Basilius Valentinus als mercurius und sulphur philosophorum unterschieden hatte, war nach ihm als spiritus und oleum vitrioli benannt und als wesentlich verschieden betrachtet worden; man unterschied sogar die Flüssigkeit, welche bei der Destillation noch vor dem spiritus vitrioli übergeht und fast gar nicht sauer ist, als eine eigenthümliche, und nannte sie ros vitrioli. Kunkel zuerst zeigte in seinen »Chymischen Anmerkungen von denen Principiis chymicis« (1677), daß der Vitriolgeist sich von dem Vitriolöl nur durch einen größern Wassergehalt unterscheidet, und aus dem letztern durch Verdünnung dargestellt werden kann. — Daß die Säure aus dem Schwefel mit derjenigen aus dem Vitriol identisch sei, behauptete auch Boyle in seinen Considerations and Experiments touching the origin of qualities and forms (1664).

Während Basilius Valentinus den Kupfervitriol dem Eisenvitriol zur Bereitung der Schwefelsäure vorgezogen hatte, machte N. L. Lemery in seinem Cours de chymie (1675) richtig darauf aufmerksam, nur der Eisenvitriol gebe eine reine Säure, der Kupfervitriol stets eine solche, welche einen erstickenden Geruch habe. — Die fabrikmäßige Bereitung der Schwefelsäure aus Eisenvitriol beschrieb zuerst J. E. Bernhardt in seinen »Chymischen Versuchen und Erfahrungen« (1755). Zu derselben Zeit wurde bekannt, daß in England solche Säure durch das Verbrennen des Schwefels mit Salpeter fabrikmäßig dargestellt werde. Cornelius Drebbel soll diese Bereitungsweise dort eingeführt haben, doch ist die erste sichere

Schwefel-  
säure.  
Darstellung.

Nachricht darüber Dossie's Aussage (in seinem *Elaboratory laid open*, 1758), daß vor einigen Jahren ein Patent für diese Fabrication erwirkt worden sei. Ein Dr. Ward wird von Einigen als derjenige genannt, welcher diesen Fabrikzweig gründete. Dossie spricht nur von gläsernen Gefäßen, in welchen man die Verbrennungsproducte sammle. Andererseits findet man die Angabe, ein Dr. Roebuck habe schon 1746 zu Birmingham Bleikammern errichtet, wonach der Gebrauch von Glasgefäßen im Großen, welcher dem der bleiernen Behälter sicher vorausging, älter sein mußte. 1774 wurden die Bleikammern in Frankreich eingeführt durch einen gewissen Holker zu Rouen. — Wie der Salpeter und das Stickoxyd bei der Bereitung der Schwefelsäure wirken, erklärten zuerst *Clément und Déformés* 1806.

Eigenschaften.

Daß Verdünnung der Schwefelsäure ihr Vermögen, Metalle aufzulösen, bedeutend verstärkt, war schon frühe erkannt (vergl. Seite 273). — Darüber, daß die Schwefelsäure mit Begierde Wasser aus der Luft anzieht, stellte schon gegen das Ende des 17. Jahrhunderts *Wilhelm Gould* in Oxford Versuche an, und theilte in den *Philosophical Transactions* für 1684 seine Beobachtungen mit, um wie viel das *Bitriolöl* der Luft ausgesetzt an Gewicht zunimmt. — Daß sie aus den Auflösungen von Kalk diesen präcipitirt, erwähnt *Boyle* in seinen *Experiments, Notes etc. about the mechanical origin or production of divers particular qualities* (1675). — *Boyle* konnte das *Bitriolöl* nicht zum Gefrieren bringen, was indeß damals schon *Méret* beobachtet hatte. Später veranlaßte *Cavendish* einen gewissen *M'Nab*, welcher an der *Hudsonsbai* sich aufhielt, Versuche über den Gefrierpunkt der Schwefel- und Salpetersäure anzustellen, und die *Philosophical Transactions* für 1786 und 1788 enthalten Beobachtungen über den Gefrierpunkt dieser Säuren, wie er sich je nach ihrer verschiedenen Concentration ändert. — Daß braunes *Bitriolöl* bei dem Kochen farblos wird, finde ich nicht eher erwähnt, als 1732 in *Boerhave's Elementis Chemicæ*. Zunächst beschrieb diese Erscheinung wieder *Cl. J. Geoffroy* 1742 in einer Abhandlung über die Verflüchtigung des *Bitriolöls*.

Vorkommen.

Der früheren Ansicht, daß Schwefelsäure sich in der Atmosphäre befinde, habe ich schon oben, Seite 196, erwähnt. Gegen *Elsholz'* Behauptung (1675), der *Kalkthar* von *Bitriol* gebe nach längerem Liegen an der Luft bei wiederholter Destillation abermals Schwefelsäure, die ihm nur aus

dem Dunstkreise zutreten könne, suchte Wedel in den Ephemeriden der Schwefelsäure deutschen Naturforscher 1676 zu zeigen, daß durch Erhitzen des Vitriols Vorkommen. niemals alle Säure ausgetrieben werde, und daß das Erscheinen neuer Säure bei späterer Destillation nur darauf beruhe, daß der Rückstand in- zwischen Feuchtigkeit angezogen habe, mit welcher die noch rückständige, aber keineswegs aus der Luft stammende, Säure überdestillire. Doch sahen wir a. a. D., daß selbst noch Stahl der irrigen Ansicht von Schwefelsäure in der Luft beipflichtete.

Ueber die Entdeckung der wasserfreien Schwefelsäure werde ich weiter unten berichten; ihre Natur wurde erst später erkannt, nachdem schon die Beziehungen zwischen Schwefel und Schwefelsäure festgestellt waren. Welche theoretischen Ansichten man darüber hatte, ist jetzt zu betrachten.

Ich habe schon oben bei der Geschichte der Verbrennungstheorien Ansichten über die (S. 106 ff.) angegeben, wie sich die Ansicht feststellte, die Schwefelsäure sei Constitution des ein Bestandtheil des Schwefels, der Schwefel bestehe aus Vitriolöl und dem Schwefels und der Princip der Verbrennlichkeit. Der vermeintliche Beweis für diesen Satz Schwefelsäure. bildete eine der Hauptstützen der Phlogistontheorie. Phlogistische An- sicht.

Glauber hatte bereits (wie er in seiner Schrift „von den dreien Anfängen der Metallen, als Schwefel, Mercurio und Salz der Weisen“ 1666 beschreibt) durch Erhitzen des nach ihm benannten Salzes mit Kohlen und durch Behandlung der so gebildeten Schwefelleber mit Säuren Schwefel erhalten, deutete aber seinen Ursprung falsch, indem er ihn aus den Kohlen ableitete. Boyle stellte (vergl. Seite 107) durch Behandlung der Schwefelsäure mit Terpenthinöl Schwefel dar, ließ es aber unentschieden, ob derselbe nicht schon in der Schwefelsäure enthalten gewesen sei. Daß sich hierbei der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston als seinen Bestandtheilen zusammensetze, lehrte zuerst Stahl (vergl. Seite 111) in seiner *Zymotechnia fundamentalis* (1697). Auf diese künstliche Schwefelerzeugung kam er in der Folge noch oft zurück; man kann dieses Experiment als die Grundlage der Phlogistontheorie betrachten, und es hatte für diese etwa dieselbe Wichtigkeit, wie Lavoisier's Versuche über die Verkalkung der Metalle in verschlossenen Gefäßen (vergl. Theil I, Seite 305) für das anti-phlogistische System. — Stahl ließ es allgemein anerkannt werden, daß der Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe. In seinem Specimen Becherianum (1702) spricht er sich darüber aus: Sulphur inflamm-

Ansichten über die  
Constitution des  
Schwefels und der  
Schwefelsäure.  
Phlogistische An-  
sicht.

mabili suo spoliatum, est acidum sal, spiritus aut olei sulphuris nomine famosum. Hoc acidum, si quocunque modo cum inflammabili substantia subtiliter subigitur et intimius permiscetur, fit iterum sulphur. Wie diese Ansicht selbst von denjenigen Chemikern aus der ersten Hälfte des 18. Jahrhunderts, welche Stahl's Phlogistontheorie in ihrem ganzen Umfange keineswegs billigten, getheilt wurde, sahen wir schon oben, Seite 115 ff. Ganz in gleicher Weise, wie Stahl, wenn auch nicht derselben Ausdrücke sich bedienend, erklärte auch St. J. Geoffroy 1704 die künstliche Erzeugung des Schwefels, und bald wurde dieser allgemein als ein schwefelsaures Salz, als schwefelsaures Phlogiston betrachtet. So steht das Phlogiston in St. J. Geoffroy's 1718 publicirten Verwandtschaftstabellen an der Spitze der basischen Körper, welche zu der Schwefelsäure Verwandtschaft haben (vergl. Theil II, Seite 296). Der Schwefel wurde als ein dem Alaun und Vitriol analoges Salz betrachtet; wie ihn schon Libavius 1597 (vergl. Seite 305) mit diesen Körpern zusammengestellt hatte, meinte auch Boerhave in seinen Elementis Chemiae 1732: Si acidum (Schwefelsäure) pingui jungitur oleo (Brennbarem, Phlogiston), dat sulphur; si terrae calcariae, alumen generat; si ferro, dat vitriolum ferri; si aeri, chalcantum (blauen Vitriol) generat. Und in der Histoire de l'Academie des sciences für 1736 wird der Bericht über eine Abhandlung L'Emery's, die den Alaun zum Gegenstande hat, folgendermaßen eingeleitet: Un Acide est engagé ou dans un métal, et c'est là le Vitriol, différent selon le métal, ou dans une pure terre blanche, et c'est l'Alun; on peut ajouter, pour donner une idée plus complete: ou dans une matière grasse et huileuse, et c'est le Soufre commun. L'acide est toujours le même dans ces trois mixtes, et on ne l'appelle qu'acide vitriolique. — Diese Theorie war, wengleich unrichtig, doch viel rationeller, als was bis zu der Phlogistontheorie über die Constitution des Schwefels geäußert worden war, und sie erhielt sich lange, obgleich noch manchmal Versuche gemacht wurden, Stahl's einfache und alle qualitativen Erscheinungen, die damals bekannt waren, recht gut erklärende Ansicht abzuändern; wie denn Homberg 1703 beweisen wollte, der Schwefel enthalte außer Säure und brennbarem Wesen auch Erde und Metall. Nach ihm sollten die drei ersteren Bestandtheile ungefähr zu gleichen Theilen darin enthalten sein; der metallische Bestandtheil aber sei äußerst unbeträchtlich. Seine Meinung suchte er durch eine Analyse des



Schwefels mittelst Terpenthindöls zu beweisen; bei der Destillation sei saures Wasser übergegangen, und ziemlich viel feuerbeständige Erde zurückgeblieben; es habe sich außerdem noch ein harziger Körper ausgeschieden, welcher der brennbare Bestandtheil des Schwefels sei. — Solche Ansichten konnten vor Stahl's einfacherer Lehre nicht mehr aufkommen.

Ansichten über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

Ganz mit der phlogistischen Theorie im Einklang ließ sich auch die Bildung des Schwefels auf nassem Wege erklären, auf welche zuerst von den Gebrüdern Gravenhorst in Braunschweig 1769 aufmerksam gemacht wurde. Nach ihrer Angabe sollte man frisches Wermuthkraut mit einer Glaubersalzlösung übergießen, und faulen lassen; es bilde sich Schwefel. Da man annahm, bei der Fäulniß eines Körpers gehe das Phlogiston von ihm weg, so erklärte sich diese Erscheinung sehr einfach, welche bald durch andere Beobachtungen bestätigt wurde.

Bildung des Schwefels auf nassem Wege.

Die Schwefelsäure selbst wurde von den Phlogistikern als ein einfacher Körper betrachtet, und selbst als die ursprüngliche Säure, welche, durch Beimischungen verändert, die anderen Säuren bilde (vergl. Seite 15).

Lange zweifelte kein Chemiker daran, daß die von Stahl aufgestellte Theorie über das Verhältniß der Schwefelsäure zum Schwefel richtig sei. Kirwan suchte sogar das quantitative Verhältniß der Bestandtheile des Schwefels zu bestimmen, und nahm 1782 an, in ihm seien 41 Gewichtstheile Phlogiston mit 59 Schwefelsäure verbunden.) Unbeachtet blieb, daß schon Boyle 1661 die Möglichkeit eingesehen hatte, der Schwefel könne Bestandtheil der Schwefelsäure sein (vergl. Seite 107); unbeachtet blieb, daß Mayow dieses geradezu behauptet hatte. Schon 1669 hatte dieser in seinem Tractat de sal-nitro et spiritu nitro-aëreo die Ansicht vertheidigt, der Schwefel enthalte nicht fertig gebildete Schwefelsäure als Bestandtheil, sondern sei im Gegentheil ein Bestandtheil von dieser. Schwefel vereinige sich mit Laugensalz ohne Aufbrausen, und es finde keine Neutralisation Statt, was nicht geschehen könne, wenn in dem Schwefel eine so starke Säure enthalten sei. Es entstehe vielmehr die Schwefelsäure aus dem Schwefel unter dem Einfluß des spiritus nitro-aëreus (vgl. S. 14 f. u. 191 ff.) in der Art, ut particulae sulphuris crebris particularum nitro-aërearum ictibus verberentur, atterantur, comminuanturque; ita ut particulae saepius attritae et contusae tandem instar gladiolorum exacuuntur et insuper adeo attenuentur, ut eadem a rigidis solidisque in flexiles fluidasque convertantur. Particulae sulphuris, postquam ita exacuuntur et

Antiphlogistische Ansicht über die Constitution des Schwefels und der Schwefelsäure.

Antiphlogistische  
Ansiht über die  
Constitution des  
Schwefels und der  
Schwefelsäure.

ad fluorem perducuntur, in liquorem acrem acidumque convertuntur, spiritumque sulphuris vulgarem constituunt.

Diese Ansicht Mayow's wurde, wie alle Ideen des scharfsinnigen Gelehrten, fast gar nicht beachtet, und die Lehre, daß Schwefel aus Schwefelsäure und Phlogiston bestehe, erhielt sich bis 1772. In diesem Jahre machte Lavoisier die Entdeckung, daß der Schwefel bei seiner Verbrennung an Gewicht zunehme, und daß also die sich bildende Säure, abgesehen von der aus der Luft ihr zutretenden Feuchtigkeit, mehr wiege als der Schwefel, von welchem sie ein Bestandtheil sein sollte; er fand noch, daß diese Gewichtszunahme auf einer Verbindung des Schwefels mit Luft beruhe. Nach der Entdeckung des Sauerstoffgases bestimmte Lavoisier die Zusammensetzung der Schwefelsäure genauer, in den Memoiren der Pariser Akademie für 1777; durch Erhitzen des Vitriolöls mit Quecksilber und Auffangen der sich entwickelnden Gase zerlegte er das erstere in schweflige Säure und Sauerstoff; von dem erstern Körper hatte er schon vorher nachgewiesen, daß er aus Schwefel und Sauerstoff bestehe.

Die qualitative Constitution der Schwefelsäure war somit ermittelt, aber über das Mengenverhältniß ihrer Bestandtheile herrschte noch Unsicherheit. Lavoisier bezieht sich in seinem *Traité de chimie* (1789) auf Berthollet, welcher 1782 bestimmt hatte, 69 Gewichtstheile Schwefel seien in der Schwefelsäure mit 31 Sauerstoff gesättigt, während ein anderer Versuch ihm das Verhältniß 72 zu 28 ergab. Noch am Anfang unseres Jahrhunderts hatte man sehr irrige Ansichten über den Schwefelgehalt der wasserfreien Schwefelsäure; nach Thénard sollten darin 55,6, nach Chenevix 61,5, nach Trommsdorff 70 Procent Schwefel enthalten sein. Das schon von Richter 1795 angegebene Resultat, die wasserfreie Säure enthalte 42 Procent Schwefel, wurde durch Bucholz 1803 (er fand 42,5) und durch Klaproth 1804 (er fand 42,3) bestätigt. Spätere Untersuchungen ergeben dann immer mehr annähernd das Verhältniß 40 Schwefel auf 60 Sauerstoff.

Der Schwefel wurde in dem antiphlogistischen Systeme von Anfang an als ein chemisch einfacher Körper betrachtet. Keine Beachtung erregten die Hypothesen einiger Chemiker, welche gegen das Ende des vorigen Jahrhunderts die gewagtesten Aussprüche über die Zusammensetzung von damals unzerlegbaren Körpern thaten; wie denn Couraudau 1799 den Schwefel

Spätere Untersuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar sei.

für eine Verbindung von Kohlenstoff, Stickstoff und Wasserstoff hielt, und Spätere Untersuchungen, ob der Schwefel unzerlegbar sei. Gir tanner 1800 meinte, er bestehe aus Sauerstoff und Wasserstoff. Mehr Aufsehen erregte es, als H. Davy 1809 den Schwefel als zusammengesetzt betrachtete. Aus Versuchen, wo er Kalium mit Schwefelwasserstoffgas behandelt hatte, und das gebildete Schwefelkalium mit Salzsäure weniger Schwefelwasserstoffgas entwickeln sah, als dem Wasserstoff, welchen das Kalium allein hervorgebracht hätte, entsprach — schloß er, in dem Schwefelwasserstoffgas müsse etwas enthalten sein, was dem Kalium die Eigenschaft nehme, aus wässriger Säure Wasserstoffgas zu entwickeln, und dieses könne nur Sauerstoff sein, der sich in dem Schwefel befinde. Ebenso glaubte er, Schwefelkalium, durch directe Verbindung seiner Bestandtheile dargestellt, gebe mit Salzsäure weniger Schwefelwasserstoff, als dem von dem Kalium allein zu entwickelnden Wasserstoff entspreche; auch hier müsse ein Theil des Kaliums durch etwas Sauerstoff aus dem Schwefel schon bei der Bildung des Schwefelkaliums oxydirt werden. Mit diesem vermeintlichen Nachweis des Sauerstoffgehaltes des Schwefels stellte er nun noch Versuche von Berthollet dem Jüngern (vgl. bei Schwefelkohlenstoff) zusammen, wonach der Schwefel etwas Wasserstoff enthalte, und er schloß daraus, der Schwefel ähnele in seiner Zusammensetzung den vegetabilischen Substanzen, und er verglich ihn namentlich mit den Harzen. — Gay-Lussac und Thénard widerlegten noch 1809 diesen Irrthum, und die chemische Einfachheit des Schwefels wurde seitdem nicht mehr ernstlich angefochten.

Später erst, als die Natur der wässrigen Schwefelsäure, wurde die Wasserfreie Schwefelsäure. der wasserfreien erkannt, so frühe auch dieser Körper schon beobachtet worden war. Basilus Valentinus spricht bereits von einem krystallinischen Salze, welches bei der Destillation des calcinirten Vitriols erhalten werden könne, und in Uebereinstimmung damit, daß er die anderen Producte dieser Destillation als sulphur und mercurius philosophorum bezeichnet (vergl. Seite 304), nennt er auch dieses Salz ein philosophisches. Eine deutliche Beschreibung davon finde ich aber erst in dem Cours de chymie (1675) des an eigenthümlichen Beobachtungen reichen N. Lemeray's. Dieser sagt, wo er von dem Vitriolöl handelt: Il m'est une fois arrivé qu'ayant mis dans mon fourneau une cornue dont les deux tiers étoient pleins de vitriol d'Allemagne desseiché, pour en tirer les esprits: Je fis distiller en premier lieu le phlegme et l'esprit sulphureux, lesquels je retiray de

Wasserfreie Schwefelsäure.

mon balon; je le r'adaptay ensuite, et par un grand feu continué pendant trois jours et trois nuits, je fis distiller l'esprit acide en la manière accoutumée; quand les vaisseaux furent refroidis, je fus bien étonné de ne trouver dans mon balon qu'une masse de sel ou d'huile de vitriol congelée. Ce sel étoit si caustique et si brûlant, que quand le moindre petit morceau touchoit à la main, on sentoit d'abord une cuisson insupportable et l'on étoit contraint de mettre promptement la main à l'eau; il fumoit toujours, et quand on en jettoit dans l'eau, il se faisoit le même bruit que si l'on y eut jetté un charbon allumé; il echauffoit même l'eau très considérablement, et plus que l'huile de vitriol ordinaire. Je garday cet esprit congelé environ six mois; puis après il se mit en une liqueur dont je me suis servi comme d'huile de vitriol, car c'en étoit effectivement. Il me sembla que cette opération montre bien, que l'huile de vitriol contient des parties de feu. — Das Erscheinen dieses Salzes bei der Destillation von Eisenvitriol wird nachher öfters beschrieben. — Daß man aus rauchender Schwefelsäure ein solches Salz erlangen kann, wurde erst später beobachtet. El. J. Geoffroy erwähnt 1742 kurz, daß er bei der Destillation von Vitriolöl einen salzigen Körper erhalten habe, der indeß keineswegs wasserfreie Säure gewesen zu sein scheint. Ihre Gewinnung auf diese Art beschrieb J. E. Bernhardt in seinen »chymischen Versuchen und Erfahrungen« (1755); er nannte sie *sal volatile olei vitrioli*. Bernhardt unterschied auch diese Art von fester Säure von der wässerigen Vitriolsäure, welche schon über dem Gefrierpunkte des Wassers fest wird, während andere Chemiker diese beiden Körper unter dem gemeinschaftlichen Namen *oleum glaciale* verwechselten. Daß das wahre Eisöl wasserfreie Schwefelsäure sei, behaupteten zwar schon Scheele und Guyton de Morveau 1786, aber ohne die Bestimmung der anderen Chemiker. Diese hielten die rauchende Schwefelsäure für theilweise phlogistisirter, ebenso wie die rauchende Salpetersäure diese Eigenschaft einem Gehalte an phlogistisirter verdanke. Der salzartige Körper aus der wasserfreien Schwefelsäure wurde deshalb für eine Verbindung von Vitriolöl mit phlogistisirter Schwefelsäure (schwefliger Säure) gehalten, welche Ansicht von Fourcroy in den Pariser Memoiren für 1785 entwickelt, und von den meisten Chemikern getheilt wurde (so z. B. von Dollfus, welcher 1785 zuerst bemerkte, daß jener Körper im trocknen Zustande die blauen Farben nicht verändert, welche das Vitriolöl röthet). Diese Meinung er-

hielt sich lange, und man nahm an, die wasserfreie Schwefelsäure absorbire bei ihrem Zerfließen Sauerstoff, um zu nicht rauchendem Vitriolöl zu werden. Daß dieses nicht der Fall ist, bewies F. C. Vogel in Baireuth 1812; obgleich alle seine Versuche zeigten, daß der krystallinische Körper nur entwässerte Schwefelsäure sei, nahm Vogel doch Anstand, dieses zu glauben, weil man jene Substanz aus ihrer Verbindung mit Wasser durch bloße Concentration nicht abscheiden könne; er hielt sie deshalb (Winterl's Ansichten folgend, vergl. Thl. II. Seite 282 ff.) für entwässerte, aber zugleich mit einem unwägbaren begeistenden Princip verbundene, Schwefelsäure. Diese letztere Schlussfolgerung wurde nicht angenommen, aber was Vogel's Versuche sonst wahrscheinlich machten, daß das wahre Eisöl entwässerte Schwefelsäure sei, wurde bald noch von vielen anderen Chemikern anerkannt. — Auf die spätere Bestreitung dieses Verhältnisses zwischen der sogenannten wasserfreien Schwefelsäure und dem sogenannten Hydrat haben wir hier nicht näher einzugehen.

Wasserfreie Schwefelsäure.

Viel früher, als die Schwefelsäure, war die schweflige Säure dargestellt, aber viel später wurde ihre eigenthümliche Natur erkannt. — Daß die Dämpfe des brennenden Schwefels schon zu Homer's Zeit als Räucherungsmittel bekannt waren, wurde schon oben (Seite 301) erwähnt. Zum Reinigen von Zeugen wurden sie schon zu Plinius' Zeiten angewandt; von einer schlechteren Art des Schwefels sagt dieser: *Huic generi unus tantum est usus ad suffiendas lanas, quoniam candorem tantum mollitiemque confert.* Die bleichende Wirkung auf Pflanzenfarben kannte auch Paracelsus, welcher in seinem Tractat von natürlichen Dingen sagt: »Der rohe Sulphur hat eine Art an sich, daß er rothe Dinge weiß macht, durch seinen Rauch, als die rothen Rosen« u. s. w. Bei Libavius finde ich zuerst eine Vorschrift, die Dämpfe des (ohne Zusatz von Salpeter) brennenden Schwefels zu concentriren. In seiner Alchymia (1595) beschreibt er folgende Methode: *Campana vitrea lutata, vel alembicus vastus rostratus, a filo ferreo suspenditur. Subtus accommodatur paropsis lata, siquidem campana usurpatur; sin alembicus, receptaculum admovetur rostro Imponitur concha in strata ferrea lamella. In hanc sulfur collocatum incenditur per ferrum ignitum, operaque datur, ut fumus ascendat recta; id quod facilius assequere, si in summo sit angustum spiraculum. Si absumta est pars, sufficitur nova, et*

Schweflige Säure.  
Frühere Wahrnehmungen darüber.

Schweflige Säure,  
Frühere Wahrneh-  
mungen darüber.

spiritus coagulatus defluit. — Si sulphur purum est, spiritus decurrit albus; sin impurum, a flamma vitatur et nigrescit. Potest tamen corrigi destillando. Er fügt noch hinzu, daß man so aus 5 Pfunden Schwefel kaum 1 Pfund des spiritus erhalte, und daß Andere den Schwefel unter einem Helm verbrennen lassen, an dessen Schnabel ein mit Weingeist gefülltes Gefäß vorgelegt ist. — Von den Dämpfen des brennenden Schwefels wußte van Helmont, daß sie die Flamme erlöschten machen, und sie werden deshalb von ihm als spiritus sylvestris (vgl. Theil I., Seite 122) bezeichnet. In einem Gefäß, worin ein Schwefelfaden gebrannt hat und erloschen ist, brennt ein neu angezündeter nicht, sondern erlöscht augenblicklich, non quidem a fumo sulphureo, sed a Gas sylvestri, cujus solus odor flammam exstinguit; non quidem materiali flatu, sed odore suo. Imo nedum lychnium sulfuratum, sed etiam flammam exstinguit candelae.

Unterscheidung der-  
selben von der  
Schwefelsäure.

Die schweflige Säure war bisher immer mit der Schwefelsäure verwechselt worden; da die ohne Zusatz von Salpeter aus brennendem Schwefel gewonnene Flüssigkeit sich doch bald als mit derjenigen einerlei erwies, welche aus brennendem Schwefel und Salpeter gewonnen wird, so hielt man beide für einerlei und nannte sie auch mit demselben Namen; Basiliius Valentinus nennt die letztere oleum sulphuris (vergl. Seite 304) und ebenso Libavius die erstere, für welche er noch außerdem die Bezeichnung spiritus sulphuris hat. — Den Unterschied zwischen der schwefligen und der Schwefelsäure bestimmte zuerst Stahl. Von der Bereitung der ersten handelt er in mehreren seiner Schriften, am gedrängtesten in dem Specimen Becherianum (1702). Nachdem er hier davon gesprochen hat, daß das Vitriolöl die stärkste aller Säuren sei, fährt er fort: E contra, quando subtiliatum seu volatile redditum est, omnibus mineralibus acidis debilius est, fortius tamen aceto. Quamvis sapore nullam aciditatem sensibilem prae sese ferat, sed solum acerbitem lenem, quae fremitu quodam linguam feriat. Differentia haec ejusdem aëidi sub diversa sui consistentia, his experimentis deprehenditur. Sulphur accendatur ellychnio, ut tranquillissime ardeat; huic fumo, sub aludel posito, adaptentur lintea, aut stuppae, crassa solutione salis alcali madefactae. Ita fumus hic volatilis accrescit isti alcali. Hoc novum compositum sal, si spiritu aut oleo vitrioli imbuatur, exhalat illum spiritum volatilissimum promptissime. Qui, si ita concentratus, objecto sale

volatili urinoso denuo concentratur, concrescit cum hoc in tale sal Schweflige Säure. volatile ammoniacale, cujus haud exigua est penetrantia. Quando vero illud sal compositum, ex alcali fixo et acido hoc volatili, in aqua solutum libero aëri permittitur, ibi convertitur denuo volatile hoc sulphureum acidum in fixum (Schwefelsäure). (Das hier beschriebene schweflige saure Kali wurde nach seinem Entdecker lange noch sal sulphuratum Stahlii, Stahl's Schwefelsatz, genannt.) In seinen Observationibus chymico-physicso-mediceis (1697) theilte er schon die Wahrnehmung mit, daß ein mit schwefliger Säure gesättigtes Wasser im Winter gefriert und geruchlos wird, ohne daß Säure entweicht, welche nach dem Aufthauen wieder wahrnehmbar ist; in seiner Zymotechnia (1697) berichtete er, daß die durch schweflige Säure gebleichten Pflanzen ihre Farbe, wenn auch etwas verändert, dadurch wieder erhalten, daß man etwas Schwefelsäure zusetzt. — Er unterschied also zwei Säuren aus dem Schwefel als acidum volatile und fixum; von der erstern glaubte er, sie entstehe aus der letztern, wenn diese durch etwas Phlogiston flüchtig gemacht werde; so entstehe flüchtige Schwefelsäure, wenn man Vitriolsäure aus einer Retorte mit einem Riß destillire, durch welchen Kohlendämpfe eindringen und die Säure phlogistifiren können. Nach Stahl steht die flüchtige Schwefelsäure zwischen dem Schwefel und der Schwefelsäure, sie ist eine Verbindung von Schwefelsäure mit wenig Phlogiston, der Schwefel eine phlogistonreichere Verbindung derselben Bestandtheile. Deshalb heißt die schweflige Säure bei den Anhängern des Stahl'schen Systems phlogistifirte Vitriolsäure, und ihre Entstehung bei dem Verbrennen des Schwefels wurde durch die Annahme erklärt, es zerlege sich dabei ein Theil des Schwefels in Phlogiston und Schwefelsäure, welche letztere mit einem andern Theile unzerlegten Schwefels zu schwefliger Säure zusammentrete.

In der Stahl'schen Schule wurde seitdem die Verschiedenheit der flüchtigen und fixen Schwefelsäure immer anerkannt, ungeachtet einige andere Chemiker noch ihre Identität behaupteten, wie denn z. B. Boerhave in seinen Elementis chemiae (1732) von der erstern meint: Spiritus sulphuris, oleum per campanam dictum, est ipsum vitrioli oleum.

Stahl's Ansicht über die Constitution der schwefligen Säure wurde von allen seinen Anhängern getheilt; so erklärte diese Säure namentlich Cavendish 1766 gleichfalls für phlogistifirte Schwefelsäure (vgl. Th. I., S. 232). — Priestley stellte 1775 die schweflige Säure im Gaszustande dar. Er

Schwefelige Säure. nannte diese Luftart vitriolic acid air, und constatirte ihre Entstehung aus Schwefelsäure mit verbrennlichen Körpern. Um diese Zeit erhielt die schwefelige Säure bei mehreren Schriftstellern noch einen Namen, welcher leicht zu Verwechslungen Anlaß geben kann; man nannte sie nämlich Schwefelsäure, im Gegensatz zu der eigentlichen Schwefelsäure, welche als Vitriolsäure bezeichnet wurde.

Daß die schwefelige Säure das Zwischenglied zwischen Schwefel und Schwefelsäure bildet, wurde auch von den Antiphlogistikern anerkannt. Daß der Unterschied nicht in einem Phlogistongehalt der erstern, sondern in dem ungleichen Sauerstoffgehalte beider Säuren liegt, zeigte Lavoisier 1777.

Unterschweflige Säure.

Stahl spricht schon in seinen »Gedanken und Bedenken von dem Sulphure« (1718) von der Auflösung des Eisens in wässriger schwefeliger Säure zu einer rothgelben Flüssigkeit, und von der Bildung von Eisenvitriol aus der letztern. Daß sich das Eisen in schwefeliger Säure ohne Gasentwicklung auflöst, entdeckte Berthollet 1789, welche Wahrnehmung Fourcroy und Bauquelin (1798) auch auf das Zink und das Zinn ausdehnten. Das Studium der Verbindungen, welche auf diese Art entstehen, wurde noch wesentlich durch Chaus sier's Entdeckung des unterschwefligsauren Natrons (1799) angeregt, dessen Bildung dieser bei der Bereitung von Soda durch Glühen des schwefeligen Natrons mit Kohle wahrnahm. Chaus sier fand noch, daß man dasselbe Salz aus schwefeliger Säure mit Schwefelnatrium oder aus schwefligsaurem Natron mit Schwefelwasserstoff erhalten kann, und hielt es für schwefelhaltiges hydrothionsaures Natron (hydro-sulfure sulfuré de soude). Bauquelin zeigte sogleich, daß es schwefel-saures Natron mit Schwefel verbunden sei, und entdeckte seine Darstellung durch Kochen des schwefligsauren Natrons mit Schwefel. Er betrachtete die unterschwefligsauren Salze als sulfites sulfurés, schwefelhaltige schwefligsaure Salze. Berthollet meinte 1803, in ihnen sei mit der schwefeligen Säure nicht Schwefel, sondern Schwefelwasserstoff verbunden, ohne daß diese Meinung jedoch weitere Unterstützung fand. Die unterschwefligsauren Salze wurden nach Bauquelin's Ansicht betrachtet, bis Gay-Lussac 1813 die Ansicht aufstellte, sie möchten eine niedrigere Drydationsstufe des Schwefels, als die schwefelige Säure, enthalten, welche erstere er zuerst acide persulfureux, später acide hyposulfureux nannte. Diese Ansicht wurde durch Herschel 1820 bestätigt.



Die Unterschwefelsäure entdeckte Welter 1819, indem er Braunstein Unterschwefelsäure. mittelst schwefliger Säure untersuchen wollte, und ein Salz erhielt, dessen Säure Baryt nicht fällt. Er vereinigte sich mit Gay-Lussac zu einer Untersuchung, welche die Existenz einer neuen Drydationsstufe des Schwefels nachwies. — Die Entdeckung der anderen Säuren dieses Körpers gehört der neuesten Zeit an.

Wenn man erwägt, wie frühe die Bereitung der Schwefelmilch aus Schwefelwasserstoff. der Schwefelleber bekannt war (vgl. Seite 301), so sollte man glauben, das Schwefelwasserstoffgas müsse schon frühe beobachtet worden sein. Doch findet man lange Zeit nicht einmal eine Erwähnung des üblen Geruches, welcher sich bei jener Präcipitation des Schwefels zeigt. Es ist möglich, daß unter der allgemeinen Bezeichnung: schweflige Dämpfe, wie sie sich bei Schriftstellern des 16. und 17. Jahrhunderts manchmal findet, auch Schwefelwasserstoff einbegriffen gewesen sein kann. So sagt N. Lemeroy in seinem Cours de Chymie (1675), nachdem er die Darstellung der Schwefelmilch beschrieben hat: on doit éviter de faire cette opération dans les lieux où il y a de la vaiselle d'argent, parceque la vapeur qui sort du soulfre, la noircit; und Schwefeldämpfe derselben Art meinte vielleicht schon Libavius, wenn er in seiner Alchymia (1595) sagt: cerussatae facies caveant sibi a fumo sulphuris, quo denigrantur. — Daß die Luft aus Schwefelwassern Silber schwarz anlaufen läßt, wie es auch Schwefelleber thut, erwähnte Boyle in seinen Experiments and considerations touching colours (1663); auf dieselbe Reaction der Schwefelwasser und auf ihren Geruch machte Fr. Hoffmann aufmerksam, auch auf den Geruch, der sich bei der Präcipitation der Schwefelmilch zeigt (Sulphur solvitur facile in lixivio, et cum acido summo cum foetore, wie faule Eier, in pulverem lividum praecipitatur, sagt er in seiner Sammlung observationum physico-chymicarum selectiorum, 1722).

Daß die luftförmige Flüssigkeit, welche sich bei der Zersetzung der Schwefelleber durch Säuren entwickelt, entzündlich ist, entdeckte Meyer in Dönnabrück (in seinen chemischen Versuchen zur Erkenntniß des Kalks, 1764); diese Eigenschaft war auch H. M. Rouelle, welcher sie in seinen Vorlesungen zu zeigen pflegte, und Anderen bekannt. In einer Abhandlung über die Luft in Mineralwässern (Journal de Médecine, 1774) versicherte Rouelle, die Entzündlichkeit der Schwefelleberluft schon 1754 wahrgenommen

Schwefelwasserstoff zu haben; er machte hier noch darauf aufmerksam, daß dieses Gas von Wasser stark absorbiert werde, welches seinen Geruch annehme und mit der Zeit Schwefel absetze. Durch Meyer und Rouelle wurde auch die giftige Eigenschaft dieses Gases erkannt. Der Letztere wies zuerst auf eine Uebereinstimmung zwischen der Luft aus Schwefelleber und der aus Schwefelwassern sich entwickelnden hin, sofern beide das Silber schwärzen.

Genauer wurde das Schwefelwasserstoffgas durch Scheele untersucht. In seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) lehrte er diese Luft aus Kalk- oder Kalischwefelleber oder aus Schwefelmangan mit Säuren bereiten; als die beste Darstellungsmethode empfahl er die aus Schwefeleisen. Er bemerkte noch, daß sich diese Luft bilde, wenn man Schwefel in Wasserstoff erhitze. Scheele war auch der Erste, welcher eine bestimmtere Ansicht über die Constitution dieses Gases aussprach; er meinte, es bestehe aus Schwefel, Phlogiston und Hitze; den Schwefel lehrte er durch Einwirkung der Salpetersäure oder des Chlors daraus abscheiden. — Vor ihm hatte Meyer gemeint, der Schwefel werde von dem Dampfe, welcher bei der Zersetzung der Schwefelleber sich bilde, nur mitgerissen und sei die Ursache seiner Entzündlichkeit; Rouelle hatte 1774 gemeint, durch Waschen mit Wasser könne man dem Gase den Schwefel entziehen, und es sei dasselbe, wie die entzündliche Luft aus den Metallen; Baumé hatte in demselben Jahre die Schwefelleberluft für sehr reich an Phlogiston erklärt, und ihre giftigen Eigenschaften wie ihre Brennbarkeit hieraus ableiten wollen.

Zunächst nach Scheele arbeitete Bergman darüber, in den Abhandlungen der Stockholmer Akademie für 1778 und in einer Dissertatione de aquis medicatis calidis arte parandis. Er bewies die Identität der Schwefelleberluft mit der in Schwefelwassern befindlichen, und lehrte viele Reactionen kennen, welche diese Luft mit Metallösungen zeigt. Er sprach auch davon, daß dieses Gas Lackmustinctur röthet, schien jedoch zu glauben, daß dieses nur bei nicht gewaschenem Gas eintrete.

Die Schwefelleberluft wurde jetzt von vielen Chemikern untersucht, von allen, welche über brennbares Gas Versuche anstellten. Ich hebe hier nur die wichtigsten Forschungen hervor. — Scheele's Ausspruch über die Constitution dieses Gases war von den meisten Anhängern der Phlogistiontheorie so aufgefaßt worden, daß sie es als eine Verbindung von Schwefel mit Wasserstoff (welcher damals meist als identisch mit Phlogiston galt) und Wärmestoff betrachteten. Diese Ansicht wurde durch Gengembre

bestätigt, welcher 1785 der Pariser Akademie eine Abhandlung darüber vor-<sup>Schwefelwasserstoff.</sup>legte. Nach ihm bildet sich dieses Gas aus Schwefelleber durch Säure unter Zersetzung des Wassers, dessen Bestandtheile einen Theil des bisher mit dem Alkali verbundenen Schwefels zu dem hepatischen Gas, einen andern zu Schwefelsäure machen. Demgemäß erhielt diese Luftart, welche bisher nach Scheele als stinkende Schwefelluft, meist aber als Schwefelleber- oder hepatische Luft benannt worden war, die Bezeichnung hydrogène sulfuré. Gegen die Annahme einer solchen Constitution dieses Gases sprach sich Kirwan aus in den Philosophical Transactions für 1786. Er behauptete, dasselbe enthalte keinen Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil, wenn es aus Schwefelleber (die man damals noch für eine Verbindung von Schwefel mit Alkali hielt) dargestellt sei; wohl enthalte das aus Schwefel-eisen entwickelte Gas Wasserstoff, aber nur beigemengt. Das hepatische Gas sei Schwefel, welcher durch Wärmestoff in Luftform gebracht sei. Kirwan untersuchte übrigens die Niederschläge, welche dieses Gas in Metalllösungen hervorbringt, genauer als irgend Einer vor ihm; er zuerst lieferte den Beweis, daß es wirklich saure Eigenschaften hat, im reinen Zustande Lackmustrinctur röthet, und sich mit den Alkalien und Erden verbindet.

Kirwan's Ansicht über die Constitution des Schwefelwasserstoffgases fand keine Anhänger. — In der chemischen Analyse wurde dieser Körper jetzt öfter angewandt, zunächst zur Abscheidung des Bleies, wie denn Fourcroy und Hahnemann 1787 das damit gesättigte Wasser zur Weinprobe empfahlen. — Vollständiger wurde dieser Körper noch 1796 durch Berthollet untersucht, welcher seine Eigenschaften und Verbindungen genauer bestimmte, und es als eine wahre, sauerstofffreie, Säure hinstellte.

In die deutsche Nomenclatur wurde die Bezeichnung Schwefelwasser-gas durch Scherer und Gilbert in den letzten Jahren des vorigen Jahrhunderts, der Name Hydrothionsäure durch Trommsdorf 1801 eingeführt.

Die schwefelreichere Verbindung mit Wasserstoff beobachtete zuerst<sup>Wasserstoffschwefel.</sup> Scheele. In seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) berichtete er, wenn man zu einer Auflösung des Schwefels in Alkali viel Säure auf einmal gieße, so entstehe weniger stinkende Luft und es bilde sich ein dünnes Del, welches an der Luft bald dick und hart werde. Scheele meinte, dieses Del sei eine ähnliche Verbindung, wie die stinkende Schwefel-luft, nur enthalte das erstere weniger Hitze und Phlogiston, und sei deshalb

Wasserstoffschwefel. nicht luftförmig. Zunächst machte auf diese Verbindung wieder Berthollet (1796) aufmerksam, welcher sie als *soufre hydrogéné*, im Gegensatz zu dem *hydrogène sulfuré*, bezeichnete. Erst später wandten andere Chemiker dieser Substanz ihre Untersuchung zu.

Schwefelkohlenstoff.

In der eben erwähnten Abhandlung (1777) Scheele's giebt dieser auch an, daß der Schwefel und die Kohle bei dem Erhitzen eine stinkende, durch Wasser nicht absorbierbare Luft geben, welche er für Schwefelwasserstoff hielt, und aus dem Schwefel durch das Phlogiston der Kohlen erzeugt glaubte. Es läßt sich nicht wohl entscheiden, ob Scheele hier den Dampf des Schwefelkohlenstoffs wahrgenommen habe. In flüssigem Zustande erhielt diesen Körper zuerst Lampadius \*) 1796 zufällig, als er Schwefelkies mit Kohlen destillirte; doch gelang es ihm nicht, denselben wieder darzustellen. Bei den Streitigkeiten über das Kohlenoxydgas (vgl. Seite 295 f.) untersuchten Element und Desormes 1802, ob wirklich die Kohle eine hinlängliche Menge von Wasserstoff enthalte, daß man in dem Kohlenoxydgas Wasserstoff als wesentlichen Bestandtheil anzunehmen habe; sie studirten zu dem Ende auch die Einwirkung des Schwefels auf glühende Kohlen, und erhielten den Schwefelkohlenstoff auf die Weise, wie man auch jetzt noch diese Verbindung gewöhnlich darstellt; auch seine Bildung aus Kohle und Schwefelantimon beobachteten sie. Sie hielten die entstehende Flüssigkeit

\*) Wilhelm August Lampadius war 1772 zu Gehlen, einem braunschweigischen Dorfe, geboren. Er erlernte zu Göttingen die Apothekerkunst und studirte dann daselbst Naturwissenschaften. Nach einer Reise durch Rußland wurde er 1794 außerordentlicher und 1795 ordentlicher Professor der Chemie und Hüttenkunde an der Bergakademie zu Freiberg, wo er besonders für die wissenschaftliche Begründung der Metallurgie thätig war. Er starb 1844. Von seinen Schriften gehören mehrere der Meteorologie an; auf die Chemie haben Bezug: »Kurze Darstellung der Theorien über das Feuer« (1793), »Beiträge zur Erweiterung der Chemie und deren Anwendung« (1804), »Systematische chemische Darstellung der einfachen Naturkörper u. s. w.« (1806), »Grundriß der Electrochemie« (1817), »Handbuch der chemischen Analyse der Mineralkörper« (1801, Nachträge dazu 1818), »Erfahrungen im Gebiete der Chemie und Hüttenkunde« (2 Bde., 1816 u. 1817), »Grundriß der technischen Chemie« (1815), »Experimente der technischen Chemie« (1815), »Handbuch der Hüttenkunde« (4 Bde., 1801—1810, neue Auflage 1817—1818, Supplemente dazu 1818—1826), »Handwörterbuch der Hüttenkunde« (1817) »Grundriß der allgemeinen Hüttenkunde« (1827), und mehrere kleinere Schriften.

zuerst für Wasserstoffschwefel, überzeugten sich aber bald von ihrer Eigenthümlichkeit, und erklärten sie für eine wasserstofffreie Verbindung von Schwefel mit Kohle. Sie erhielten den Schwefelkohlenstoff noch nicht vollkommen rein, und hielten den mit Schwefel fast bis zur Consistenz gesättigten für verschieden von dem flüssigen; sie meinten, es sei möglich, daß selbst eine gasförmige Verbindung von Kohle mit Schwefel existire. Berthollet erklärte fogleich, daß die Versuche von *Désormes* und *Élément* den Kohlenstoffgehalt der neuen Verbindung darzuthun scheinen, daß aber die große Flüchtigkeit derselben anzeige, daß auch Wasserstoff in ihr enthalten sei. *Lampadius* erhielt 1803 die schon 1796 wahrgenommene Flüssigkeit wiederum bei der Destillation schwefelkieshaltenden Holzes, und lehrte sie nun aus Schwefelkies und Kohle darstellen. Er konnte in den Verbrennungsproducten keine Kohlen Säure auffinden, und glaubte, diese seien nur schweflige Säure und Wasser; hiernach und nach der vermeintlichen Beobachtung, jener Körper theile dem Wasser alle Eigenschaften mit, welche dieses mit Schwefelwasserstoff gesättigt zeige, hielt er ihn für eine Verbindung von Schwefel und Wasserstoff, die er als Schwefelalkohol bezeichnete, und welche von dem durch *Élément* und *Désormes* erhaltenen Körper verschieden sei. Doch stimmten die physikalischen Eigenschaften beider Substanzen vollkommen überein, und *Amedée Berthollet* publicirte 1807 eine Untersuchung, wonach *Élément's* und *Désormes'* Schwefelkohlenstoff keine Kohle enthalten und nur aus Schwefel und Wasserstoff bestehen sollte. *A. Berthollet* stützte sich dabei darauf, das Gas dieses Körpers gebe mit Sauerstoff verbrannt keine Kohlen Säure. Er behauptete, die Kohle enthalte immer Wasserstoff, und ebenso der Stängenschwefel; aus der Einwirkung beider bilde sich bei der Rothglühitze flüssiger Wasserstoffschwefel, bei stärkerer Hitze eine gasförmige Verbindung von Schwefel, Kohle und Wasserstoff. Auch *Vauquelin* sprach sich 1807 für diese Ansicht über die Constitution des von *Élément* und *Désormes* so genannten Schwefelkohlenstoffs aus, und behauptete, daß nichts auf einen Kohlenstoffgehalt desselben schließen lasse, auf Versuche gestützt, welche er mit *Robiquet* angestellt hatte. Diese Meinung erhielt sich auch, bis *Cluzel* der Pariser Akademie 1811 eine Untersuchung vorlegte, wonach jene Verbindung Kohlenstoff, Wasserstoff, Schwefel und Stickstoff enthalten sollte. *Berthollet*, *Thénard* und *Vauquelin* berichteten über diese Arbeit, auf Versuche hin, welche der Letztere anstellte. *Vauquelin* zersezte jene Verbindung mittelst glühenden Kupfers, und

erhielt dabei Schwefelkupfer und Kohle; er bestimmte die Zusammensetzung zu 14 — 15 Procent Kohle auf 86 — 85 Schwefel, welche Zusammensetzung Berzelius' und Marcet's 1812 ausgeführte Untersuchung bestätigte, in welcher der Schwefelkohlenstoff durch glühendes Eisenoxyd zerlegt wurde.

Schwefel-  
metalle.

In früher Zeit bereits waren Schwefelmetalle bekannt, wie das Schwefelantimon, das Schwefelarsenik, der Zinnober u. s. w., ohne daß jedoch damit eine Kenntniß der Bestandtheile verbunden gewesen wäre. Wichtiger als die Beweise für frühes Bekanntsein natürlich vorkommender Schwefelmetalle ist für die Chemie die Angabe, wann zuerst solche Verbindungen künstlich dargestellt wurden, weil die Synthese hier, wie bei vielen anderen Körpern, sogleich zu einer Ansicht über die Constitution leitete. Bei den alexandrinischen und griechischen Alchemisten vom 5. Jahrhundert an findet man zuerst Mittheilungen, wonach sie bereits Schwefel mit Metallen zu vereinigen suchten; diese Mittheilungen sind jedoch meist unklar und ohne Angabe bestimmter Resultate. Diese findet man im 8. Jahrhundert bei Geber, welcher in seiner *Summa perfectionis magisterii* sich folgendermaßen ausspricht: *Qui in praeparatione sulphur commiscere et amicare corporibus noverit, sciet unum de secretis naturae maximum.* — — *Quodcunque corpus (metallicum) ex ipso (sulphure) calcinatur, acquirit pondus sine dubio; aes quoque assumit ex eo solis effigiem; Mercurio quoque associatum et assatum per sublimationem fit usufur (Zinnober). Calcinantur denique omnia corpora ex eo facile, praeter Solem et Jovem; Sol vero difficillime.* Als Verbindungsproducte des Schwefels mit Metallen kannte er also das Schwefelkupfer und den Zinnober; er wußte, daß der Schwefel sich nicht leicht mit dem Golde vereinigt, und daß seine Verbindung mit Metallen diese schwerer macht. Die Einwirkung des Schwefels auf geschmolzene Metalle besprachen nachher die Alchemisten als eine häufig vorkommende Sache; Albertus Magnus im 13. Jahrhundert weiß in seiner Schrift *de rebus metallicis*, daß der Schwefel sich mit allen Metallen, außer dem Golde, auf diese Art verbinden kann, und erklärt dies durch die Annahme ähnlicher Bestandtheile in dem Schwefel und den Metallen (vgl. Theil II, Seite 288).

Erkenntniß des  
Schwefels in den  
natürlichen.

Der Umstand, daß man das hypothetische Princip der Verbrennlichkeit in den gediegenen Metallen als *sulphur* bezeichnete, macht den Nachweis

etwas unsicher, wann man in natürlich vorkommenden Schwefelmetallen den Schwefelgehalt bestimmt erkannt habe, da die Angabe, in einem Mineral sei sulphur enthalten, keineswegs immer in dem letztern Sinne gedeutet werden darf. Doch scheint mit Sicherheit aus Albertus Magnus' Aussage hervorzugehen, daß ihm der Schwefelgehalt natürlicher Schwefelmetalle bereits bekannt war. Er bezeichnete diese in seiner Schrift *de rebus metallicis* ziemlich allgemein als *Marchasitas*, dieses Wort etwa in der Bedeutung nehmend, wie nachher die Bezeichnung *Kiese* oder *Glanze* gebraucht wurde, begriff aber bestimmt auch den Schwefelkies darunter. Von der *Marchasita* sagt er nun: *Ipsam habere sulphureitatem comperimus manifesta experientia. Nam cum sublimatur, ex illa emanat substantia sulphurea manifesta comburens. Et sine sublimatione similiter perpenditur illius sulphureitas. Nam si ponatur ad ignitionem, non susceperit illam, priusquam inflammatione sulphuris inflammetur et ardeat.* — Bei *Basilius Valentinus* im 15. Jahrhundert bedeutet sulphur der Metalle oder des Antimons fast nie den Schwefel aus den Schwefelmetallen oder aus dem Schwefelantimon; doch kannte er den Gehalt des letztern an gemeinem Schwefel. Er unterscheidet im »Triumphwagen des Antimonii« von dem natürlichen vorkommenden Spießglanzerz zwei Arten, (graues und weißes), und sagt, das eine (Grauspießglanzerz) enthalte viel Schwefel, das andere (Weißspießglanzerz) nicht; daß er unter diesem Schwefel gemeinen versteht, geht aus einer andern Stelle derselben Schrift hervor, wonach sich aus jenem Erz ziehen lasse »ein Schwefel, welcher da brennt wie ein anderer gemeiner Schwefel, so daß man Büchsenpulver daraus bereiten kann«. Hinsichtlich des Schwefelantimons kannte auch *Glauber* den Schwefelgehalt (vgl. *Theil II*, Seite 302). *Kunzel* leugnete in seinen »chymischen Anmerkungen von denen principis chymicis«, daß in dem Bleiglanz, dem Silberglanz, dem Rothgültigerz u. s. w. Schwefel enthalten sei, obgleich er von dem zweiten bemerkt hatte, daß ein demselben ganz ähnlicher Körper durch Zusammenschmelzen von Silber und Schwefel erhalten werden kann, und er auch den Schwefelgehalt in Kupfererzen, in dem Zinnober und dem rohen Spießglanz als erwiesen betrachtete. Daß der Schwefel in dem letzteren mit dem gemeinen vollkommen übereinstimmend sei, bewies er noch besonders in seinem (erst 1716 publicirten) *Laboratorium chymicum*. Auch *N. L. L. emery* betrachtete es in seinem *Cours de chymie* (1675) als erwiesen, daß der rohe Spießglanz einen dem

Schwefelmetalle.  
Erkenntnis des  
Schwefels in den  
natürlichen.

gemeinen Schwefel mindestens sehr ähnlichen Körper enthalte. — Bei Boerhave heißen die Schwefelmetalle *semimetalla sulphurea*.

Erkenntnis der  
verschieden gro-  
ßen Verwandtschaft  
des Schwefels zu  
den Metallen.

Die verschieden große Verwandtschaft, mit welcher der Schwefel sich mit den verschiedenen Metallen verbindet, erörterte Stahl in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sogenannten sulphure« (1718). Eine Reihe zusammenhängender Experimente kommt zu jener Zeit noch selten genug vor, daß seine Worte hier Anführung verdienen: »Die Metalle verdienen Aufmerksamkeit, wie der Schwefel eines leichter als das andere ergreift, welches durch folgende Experiment am klarlichsten zu erweisen. — Wenn man Zinnober, z. E. 6 Unz, mit 2 Unz Reguli Antimonii aus einer Retorte treibet, so gehet das Quecksilber lebendig über; der Schwefel aber wird mit dem regulo, soviel er ergreifen kann, wieder zu Spießglas. — Dieses Spießglas 3 Theil mit 2 Theil Silber verdeckt geschmolzen, so ziehet das Silber den Schwefel an sich (doch fällt etwas Silber mit in den regulum) und stehet in einer Schlacke oben. — Diese Silberschlacke mit gleich schwer Blei wieder verdeckt geschmolzen, so fällt das Silber mit etwas Blei, und stehet oben auf eine schwefelige Bleischlacke. — Diese Bleischlacke mit halb so schwer Kupfer geschmolzen, so fällt das Blei, und stehet eine schwefelige Kupferschlacke darüber. — Diese Schlacke mit halb so schwer Regulo Antimonii und auch halb so schwer Eisen geschmolzen, so fällt das Kupfer in den Regulum (welcher nur deswegen dazu gesetzt wird, weil das Kupfer für sich gar zu schwer schmelzet) und oben stehet eine schwefelige Eisenschlacke. — Diese Eisenschlacke klein zerrieben und mit Scheidewasser das Eisen solviret, so liegt der Schwefel an dem Boden. Ist zwar schwarz; wenn man ihn aber sublimiret, gehet er gelb in die gewöhnlichen flores. — Durch diese Experiment erweist sich des Schwefels Abfall, von einem Metall an das andere.«

Ansichten über  
ihre Constitution.

Stahl sprach auch zuerst bestimmt aus (was übrigens schon die ihm zunächst vorhergehenden Chemiker gedacht zu haben scheinen), daß das Metall als regulinisches in dem Schwefelmetall enthalten ist; seines Beweises, daß sich Schwefel mit keinem verkalkten Metall vereinigt, habe ich schon oben (Seite 78) erwähnt. Auch Boerhave betrachtete in seinen *Elementis chemiae* (1732) die *Metalla sulphurea* (welche er übrigens als eine Unterabtheilung der Halbmetalle aufführt, vergleiche Seite 95), als regulinisches Metall und *verum sulphur fossile* enthaltend. Proust bewies im Anfange dieses Jahrhunderts noch besonders für viele Schwefelmetalle, daß sie keinen Sauerstoff enthalten, wenn er gleich noch für einzelne,



das Zinnsulphid z. B., einen Sauerstoffgehalt annahm; Berthollet dagegen behauptete 1796 und noch in seiner *Statique chymique*, daß sich der Schwefel mit Dryden vereinigen könne, und meinte namentlich, in manchem Schwefelkies sei das Eisen schwach oxydirt. Die Frage, ob sich Schwefel mit Dryden vereinigen könne, gewann besonderes Interesse nach der Entdeckung der Alkalimetalle, wo sie in eine Discussion über die Constitution der Schwefelleber (vgl. Schwefelkalium) überging. — Daß sich eine Schwefelverbindung eines Metalls mit einem Dryd desselben wirklich chemisch verbinden kann, entdeckte später Arfvedson (1822).

Schwefelmetalle.  
Ansichten über  
ihre Constitution.

Was die Schwefelmetalle betrifft, welche durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Dryde entstehen, so sprach Berthollet schon 1796 aus, daß hierbei der Wasserstoff des erstern sich oft mit dem Sauerstoff der letztern zu Wasser vereinige; er nahm indeß nicht an, daß eine solche Wasserbildung jedesmal vollständig eintrete, er glaubte an die Möglichkeit, es könnten trockne schwefelwasserstoffsaurer Metalloxyde bestehen. In seiner *Statique chymique* (1803) giebt er jedoch an, Gay-Lussac habe für mehrere von ihm angeführte Beispiele die Unrichtigkeit seiner Ansicht bewiesen.

Proust's Untersuchungen (vgl. Theil I., Seite 359) stellten fest, daß die eigentlichen chemischen Verbindungen zwischen Schwefel und Metallen nur in constanten Gewichtsverhältnissen stattfinden. Die Uebereinstimmung, welche zwischen den Drydations- und den Schwefelungsstufen eines Metalls stattzufinden pflegt, hob vorzüglich Berzelius (seit 1811) hervor.

Daß sich Schwefelverbindungen unter einander, ähnlich wie Sauerstoffverbindungen zu Salzen, vereinigen können, entdeckte gleichfalls Berzelius. Schon in einer Abhandlung über die geschwefelten Alkalien und Erden in den Denkschriften der Stockholmer Akademie für 1821 machte er darauf aufmerksam, daß sich die Schwefelverbindungen der Alkali- und Erdmetalle mit den Schwefelverbindungen anderer Metalle ebenso vereinigen, wie die Dryde dieser Körper unter sich zusammentreten. Die so entstehenden Schwefelsalze untersuchte er genauer noch 1825 und 1826.

Die Feuererscheinung, unter welcher sich der Schwefel mit Metallen vereinigt, scheint zuerst van Helmont wahrgenommen zu haben, welcher angeht, bei dem Rösten von Blei mit Schwefel und Quecksilber Feuer wahrgenommen zu haben, ohne daß ein brennender Körper die Mischung berührt habe. Später spricht Kunkel manchmal davon, das lumen des Schwefels scheide sich mit dem volatile desselben ab, wenn man Schwefel mit Metal-

Wahrnehmung der  
Feuererscheinung  
bei ihrer Bildung.

Wahrnehmung der  
Feuererscheinung  
bei der Bildung  
der Schwefelme-  
talle.

len, namentlich mit Kupferseile, erhize, wo der andere Bestandtheil des Schwefels, eine Säure, sich mit der Erde der Metalle vereinige; er erwähnt namentlich in seinem *Laboratorium chymicum* (1716 erschienen) des Erglühens von Schwefel mit Zinn, Blei und Antimon bei dem Erhizen und vergleicht es mit demjenigen, welches sich bei dem Erhizen mit Salpeter zeige. Stahl war gleichfalls mit dieser Erscheinung wohl bekannt, und suchte sich bereits zu erklären, wie diese Feuererscheinung ohne Zutritt der Luft vor sich gehen kann; sie beruht nach ihm auf einer Abscheidung des Phlogistons aus dem Schwefel und aus dem Metalle, und in seinen »Gedanken und Bedenken von dem sulphure (1718)« sagt er darüber: »Ich bemerke nur kürzlich von der Entzündung des Schwefels mit dem Eisen, Zinn und Blei, daß allerdings so viel vom Schwefel mit solchen Metallen sich wirklich flammend entzündet, auch wirklich dergestalt destruiret werde, daß es sein Theilchen Verbrennliches, mit gleichmäßigen Theilchen in solchen Metallen haftenden brennlichen Wesens vergesellschaftet, fahren lasse; — — und daß eigentlich das, in solcher Salzmischung innig verhaftete Wasserstäubchen, da es in solcher Losreißung wie zu einem Luftdunst wird, den Brand der brennlichen Stäubchen in die Heftigkeit und Gestalt einer lichten Flamme, oder doch (mit dem Eisen) rothen hellen Gluth, aufblase.« Und in derselben Schrift: »Das einige möchte zu weiterem Nachdenken kürzlich berührt werden, daß der Schwefel auch mit dem Quecksilber selbst ein solches Entzünden abgebe, wovon sich ein schwarzer Rauch an die Seiten, zumal eines engen dazu gebrauchten Kolbens anschläget.« Nachher wurde dieses Phänomen lange Zeit hindurch nicht beachtet; deutlich beschreibt es wieder Scheele, welcher in seiner »Abhandlung von Luft und Feuer« (1777) sagt: »Man siehet beinahe bei jedwedem Metalle, welches im Feuer mit Schwefel eine Vereinigung eingehen kann, daß in eben dem Augenblicke, da solches geschieht, die Mischung sich entzündet; es entsteht aber auch eine dergleichen ähnliche Erscheinung, wenn diese Verbindung in verschlossenen Gefäßen unternommen wird.« Er beschreibt nun, wie sich bei dem Erhizen in einer Retorte Eisen oder Blei mit Schwefel unter Entwicklung eines rothen Lichtes vereinigt. Scheele gab die Erklärung, bei dieser Vereinigung trete das Phlogiston aus dem Metalle, und vereinige sich mit der Hitze, welche man zuführe, zu Licht. Für die ersten Antiphlogistiker, welche jede Verbrennung als die Verbindung eines brennbaren Körpers mit Sauerstoff betrachteten, war es damals schwer, eine Erklärung zu geben; indem sie die Feuererschei-

nung davon ableiten wollten, daß immer etwas Luft oder Wasser zugegen sei, deren Sauerstoffgehalt eine Verbrennung und Lichtentwicklung möglich mache, arbeiteten sie Denjenigen in die Hände, welche aus jenen Versuchen einen Einwurf gegen das Lavoisier'sche System ableiteten. Die holländischen Chemiker Deimann, Paets van Troostwyk, Nieuwlandt, Bondt und Lauwerenburgh zeigten 1793, daß die Feuererscheinung auch bei der Verbindung von Schwefel mit Metallen in sauerstofffreien Gasen stattfindet. Berthollet zuerst unter den Antiphlogistikern gestand hierauf zu, daß eine Feuererscheinung bei der Bildung von Verbindungen auch ohne die Anwesenheit von Sauerstoff eintreten könne (vgl. Seite 168).

Wahrnehmung der Feuererscheinung bei der Bildung der Schwefelmeralle.

Phosphor (von  $\varphi\omega\sigma\varphi\acute{o}\rho\omicron\varsigma$ , Licht gebend, Lichtträger) hieß während des vorigen Jahrhunderts jeder Körper, welcher im Dunkeln, ohne angezündet zu sein, leuchtet. Das erste chemische Präparat, an welchem man diese Eigenschaft wahrnahm, war der schon im Anfange des 17. Jahrhunderts bekannte bononische Leuchtstein (vergl. bei Baryterde), welcher auch bereits 1640 unter dem Namen Litheosphorus (aus litheosphorus, steinerner Lichtträger, zusammengezogen?) von dem Italiener Fortunius Licetus beschrieben wird. Gebräuchlicher wurde noch das Wort Phosphor unter den Chemikern, als der Deutsche Balduin 1674 den wasserfreien salpetersauren Kalk (vgl. da) als einen Lichtträger erkannte, und als phosphorum hermeticum bezeichnete.

Phosphor.

Früherer Begriff dieses Wortes.

Der letztere Name trug sich bald auf den jetzt ausschließlich als Phosphor bezeichneten Körper über, dessen chemische Erkenntniß wir jetzt genauer betrachten wollen, ohne zugleich die Geschichte aller sonst als Phosphor bezeichneten Substanzen schon hier zu geben, da sich dafür weiter unten bessere Gelegenheiten bieten werden.

Hinsichtlich des Antheils, welchen verschiedene Chemiker an der Entdeckung des Phosphors haben, herrscht insofern einige Ungewißheit, als sie selbst sich ihre Verdienste zu vindiciren suchten, aber von Gleichzeitigen Widersprüche erhoben wurden. Am vollständigsten verbreitet sich über die Entdeckung des Phosphors Kunkel in seinem *Laboratorium chymicum*. Diesem glückte es, Balduin's Phosphor — welchen der Letztere 1774 entdeckte, seine Bereitung aber vor Kunkel geheim hielt — nachzumachen.

Entdeckung des Phosphors.

Entdeckung des  
Phosphors.

Er erzählt nun, einige Wochen nach der Entdeckung dieses Phosphors habe er (von Wittenberg) nach Hamburg reisen müssen, und ein Probestück von jenem Präparate mitgenommen. Bei Gelegenheit, daß er dieses in Hamburg vorgezeigt habe, sei ihm gesagt worden, ein verunglückter Kaufmann, der sich Doctor Brand nennen lasse, habe neulich eine ähnliche Substanz entdeckt, welche in der Dunkelheit fortwährend leuchte. Er habe darauf mit Brand Bekanntschaft gemacht, auch dessen Präparat gesehen, die Zubereitung desselben aber nicht erfahren können. Dies Alles habe er an einen Freund, Krafft in Dresden, gemeldet, welcher hierauf heimlich nach Hamburg gereist sei und von Brand das Geheimniß für 200 Thaler gekauft habe, unter der Bedingung, es nicht an Kunkel mitzutheilen. Kunkel sei nach Wittenberg zurückgekehrt, und da er auf nochmalige Bitten von Brand nichts über die Bereitung des Phosphors erfahren, so habe er diese selbst zu entdecken gesucht. Er gesteht zu, daß er bereits wußte, Brand habe ihn aus Urin dargestellt. Bald habe er auch die Bereitung gefunden. Jetzt kamen die ersten öffentlichen Nachrichten über den neuen Körper heraus; Kunkel's Freund, der Wittenbergische Professor Kirchmaier beschrieb ihn 1676 in einer Dissertation: *Noctiluca constans et per vices fulgurans, diutissime quaesita, nunc reperta*, und Kunkel selbst publicirte 1678 eine »öffentliche Zuschrift vom Phosphoro mirabili und dessen leuchtenden Wunderpilulen«.

Etwas anders berichtet den Hergang Leibniz, von welchem die *Miscellanea Berolinensia* von 1710 einen Aufsatz über die Entdeckung des Phosphors enthalten. In diesem finden sich einige nachweisbare Unrichtigkeiten, doch scheint Leibniz mit den in Rede stehenden Personen gut bekannt gewesen zu sein. Er sagt aus, Brand sei früher Soldat gewesen, und habe sich durch Heirath Vermögen erworben, dieses aber durch alchemistisches Laboriren verthan, obwohl er nicht nach dem eigentlichen Stein der Weisen gesucht, sondern nur nach Particularprocessen (um einzelne Metalle zu veredeln) gearbeitet habe. Den Phosphor habe er entdeckt, als er nach der Angabe Anderer aus Urin einen Liqueur habe darstellen wollen, welcher Silber zu Gold zeitigen solle. Die Bereitung des Präparats habe Brand in Hamburg an Krafft und an Kunkel offen gelehrt, dem Letztern sei aber das Verfahren nach seiner Rückkehr nicht sogleich geglückt, und als es ihm dann gelungen sei, habe er sich fälschlich für den Entdecker des Phosphors ausgegeben.

Diejenigen, welche zuerst von der Verfertigung des Phosphors Kenntniß hatten, verschwiegen dieselbe oder verkauften sie als ein Geheimniß. Der Phosphor selbst galt damals für eine der kostbareren und merkwürdigsten Substanzen, und die Besizer desselben präsentirten sich damit vor hohen Personen; so z. B. zeigte Kraft den Phosphor 1676 dem Kurfürsten von Brandenburg zu Berlin, und 1677 Karl II. von England zu London. Bei der letztern Gelegenheit wurde Boyle mit dem Phosphor bekannt, und zwar, wie er behauptet, ohne von Kraft über die Bereitung mehr erfahren zu können, als daß zu demselben etwas aus dem menschlichen Körper genommen werde. Boyle versichert, darauf hin selbstständig die Darstellung des Harnphosphors gesucht und gefunden zu haben. Er beschrieb die neue Substanz in seinen Schriften: *The Aërial Noctiluca etc.* (1680), *New Experiments and Observations made upon the icy Noctiluca* (1681) u. a. Eine Beschreibung seines Verfahrens, den Phosphor zu bereiten, deponirte er 1680 bei dem Secretariat der Royal society; sie wurde in den *Philosophical Transactions* für 1692 veröffentlicht. — Kraft selbst versicherte indeß später (wie Stahl, der mit ihm bekannt war, in seinen *Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc.*, 1731, ausfragt), er habe seine Bereitungsmethode an Boyle offen mitgetheilt.

Entdeckung des Phosphors.

In der That bereitete Boyle den Phosphor gerade so, wie Kunkel (dessen Verfahren Homberg mit angesehen hatte und 1692 der Pariser Akademie bekannt machte), was zu dem Glauben Anlaß geben kann, daß beide wirklich nach derselben Vorschrift arbeiteten. Die Darstellung bestand in der Destillation von abgedampftem und mit Sand vermischtem Harn bei sehr starkem Feuer. Ähnliche Methoden wurden schon um 1683 hin und wieder publicirt, denn außer Kunkel und Boyle kannten noch mehrere andere Personen das Geheimniß der Phosphorbereitung, da Kraft und Brand es bald für billigen Preis den Wißbegierigen mittheilten, und namentlich Læsterer es, wie Kunkel erzählt, zuletzt für 10 Thaler Jedem lehrte. Die Mittheilungen von beiden waren indeß in vielfacher Beziehung mangelhaft, und der Proceß gelang selbst Kunkel und Boyle nur unvollkommen und gab geringe Ausbeute. Kunkel selbst sagt in seiner letzten Schrift, dem *Laboratorium chymicum* (1716 gedruckt), er bereite den Phosphor seit einiger Zeit nicht mehr, weil er zu vielen Unglücksfällen Anlaß geben könne. — Ich halte es für unnöthig, hier alle Schriften jener

Darstellung des Phosphors.

Darstellung des  
Phosphors.

Zeit anzuführen, welche über die Darstellung des Phosphors etwas enthalten; sehr wenigen Chemikern nur glückte es, ihn in erheblicher Quantität zu erhalten. Ein Deutscher, Gottfried Hantwick, war der Einzige, welcher die Phosphorfabrikation zu London mit Vortheil betrieb; er hatte die Darstellung desselben von Boyle gelernt und versorgte allein die andern Chemiker mit der kostbaren Substanz. Nach Juncker's Angabe (1730) wurde damals die Unze Phosphor in England mit  $10\frac{1}{2}$ , in Amsterdam mit 16 Dukaten bezahlt. — 1737 bot ein Fremder der französischen Regierung das Geheimniß, Phosphor mit sicherem Erfolg zu bereiten, zum Kauf an; das Anerbieten wurde angenommen, der Proceß durch Hellot, Dufay, El. J. Geoffroy und Duhamel geprüft und durch den Ersten veröffentlicht; er bestand in der Destillation von abgedampftem Harn mit Sand und Kohle. Doch auch nach diesem Verfahren erhielt man nur geringe Ausbeute; einen ergiebigeren Weg lehrte zuerst Marggraf 1743, welcher den Zusatz von Hornblei und Kohle zu dem abgedampften Harn anempfahl. Die weiteren Verbesserungen in der Darstellung des Phosphors knüpfen sich an die gleich zu erwähnende Entdeckung der Phosphorsäure in den Knochen.

Vorkommen des  
Phosphors.

Das Vorkommen von Phosphor wurde also zuerst in dem Urin bemerkt; daß er sich auch aus der Kohle des Senfs und der Kresse erhalten lasse, sagte der Deutsche B. Albinus bereits 1688 in seiner *Dissertatio de phosphoro liquido et solido*. Den Phosphorgehalt der Gewächse bestätigte Marggraf, welcher ihn 1743 aus Senf, Gartenkressensaamen, Weizen u. a. darstellte. Ob die Entdeckung, daß die Knochen phosphorsaurer Kalk enthalten, Gahn oder Scheele angehört, ist nicht ganz gewiß. Scheele erwähnte dieser Sache zuerst, indem er in seiner Arbeit über den Flußspath (1771) sagte, es sei vor Kurzem entdeckt worden, daß die in den Knochen und Hörnern enthaltene Erde mit Phosphorsäure gesättigt sei, ohne aber anzugeben, ob er dieses gefunden habe. Bergman schrieb in der Ausgabe von Scheffer's Vorlesungen, welche er 1775 besorgte, an einer Stelle diese Entdeckung Gahn zu, welcher sie 1769 gemacht habe, an einer andern Scheele. Der Letztere hat dieselbe nie selbst in Anspruch genommen, aber Freunde von ihm suchten sie ihm zu wahren und bezogen sich dabei auf Briefe von demselben, so daß er mit Wahrscheinlichkeit als der Entdecker der Phosphorsäure in den Knochen zu betrachten ist. — Im Mineralreiche wies die Phosphorsäure zuerst Gahn (1780) nach,

in der Verbindung mit Bleiorpd; Klaproth und Proust fanden sie bald darauf (1788) auch an Kalkerde gebunden.

Der Phosphor wurde längere Zeit von den anderen phosphorescirenden Substanzen durch ein auszeichnendes Beiwort unterschieden. Bei Kunzel heißt er Phosphorus mirabilis oder auch Lumen constans, bei Boyle Noctiluca consistens, gummosa, constans, aërea oder glacialis, bei anderen Chemikern um 1700 Phosphorus fulgurans oder igneus, auch pyropus, u. s. w. Im 18. Jahrhundert wird er meist nach den Entdeckern Brand'scher, Kunzel'scher, Krafft'scher oder Boyle'scher Phosphor genannt, bis zu 1730 etwa auch oft englischer, weil der meiste von England kam; von seiner Herkunft wurde er meist als Harnphosphor bezeichnet. Der Name Phosphor blieb dieser Substanz ausschließlich, als bei der Aufstellung der antiphlogistischen Nomenclatur die anderen Körper, welche diese Bezeichnung bisher mit ihm getheilt hatten, andere Benennungen erhielten. — Von der Erkenntniß der Eigenschaften des Phosphors will ich hier nur anführen, daß Boyle bereits seine Auflöslichkeit in Delen kannte, und daß Sage 1781 seine reducirende Kraft auf Metalllösungen entdeckte.

Benennung des Phosphors.

Die Ansichten über die Constitution des Phosphors waren sogleich der phlogistischen Theorie gemäß, da die Entdeckung des erstern Körpers der Aufstellung der letzteren nur um kurze Zeit voranging. Äußerungen, wie die Homberg's, welcher 1692 meinte, der Phosphor sei der fetteste (brennbarste) Theil des Urins, welcher an eine sehr entzündbare Erde concentrirt sei, wurden bald verlassen, und man erkannte an, der Phosphor bestehe aus Phlogiston und der Säure, welche bei seiner Verbrennung zurückbleibe. Daß dieser Rückstand der Verbrennung saure Eigenschaften habe, hatte schon Boyle (1681) erkannt. Keineswegs aber hielt man die Phosphorsäure sogleich für eine eigenthümliche, in ihrer Zusammensetzung ebenso einfache, wie etwa die Schwefelsäure. Stahl lehrte im Gegentheil, sie bestehe aus Phlogiston und Salzsäure; er stützte sich darauf, daß in dem Harn viel Kochsalz enthalten sei, und daß das letztere bei Berührung mit glühenden Kohlen der Flamme derselben eine Farbe mittheile, welche der des Phosphors ähnlich sei. So sicher sprach Stahl diese Ansicht aus, daß er in seinen Experimentis, observationibus, animadversionibus CCC etc. (1731) geradezu behauptete, es komme bei der Bereitung des Phosphors nur darauf an, die Salzsäure auf eine passende Art mit Phlo-

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

Ansichten über den  
Phosphor und die  
Phosphorsäure;  
Erkenntnis der  
letztern.

giston zu verbinden, und die künstliche Darstellung des Phosphors sei nicht schwerer, als die von ihm gelehrt (vergl. Seite 111) des Schwefels. — Fr. Hoffmann hielt in seinen *Observationum physico-chymicarum selectiorum* L. III (1722) die bei der Verbrennung des Phosphors zurückbleibende Säure für eine Zusammensetzung aus Vitriolsäure und Salzsäure, und fand einige Anhänger. Boerhave meinte in seinen *Elementis Chymiae* (1732), es bilde sich dabei nur Schwefelsäure oder ein dieser sehr ähnlicher Körper: *Phosphorus accensus relinquit oleum vitrioli, aut simillimum acedine et pondere liquorem*. Ueberhaupt, meinte Boerhave, sei der Phosphor dem Schwefel sehr verwandt. So sagte auch Hantzsch in einem 1733 vor der Royal society zu London gehaltenen Vortrage, es liege nur an der Behandlung, ob man aus Urin Phosphor oder Schwefel erhalte; nach Belieben könne man eins oder das andere daraus darstellen.

Die Ansicht, daß die Säure im Phosphor Schwefelsäure sei, wurde bald verlassen. Stahl's Meinung hingegen wurde angenommen, ohne daß man Beweise dafür beibringen konnte; Helot theilte sie, und meinte 1737, nachdem er die Verbrennung des Phosphors und die Bildung einer Säure besprochen hat: *par cette décomposition, on reconnoît que l'acide du sel commun s'est uni dans le phosphore à une matière grasse* (brennbare), ohne die gebildete Säure auch nur irgendwie geprüft zu haben. Erst Marggraf wagte es 1743, die Richtigkeit von Stahl's Ansicht zu bestreiten; er destillirte verschiedene salzsaure Salze mit brennbaren Substanzen, ohne Phosphor zu erhalten, und zweifelte deshalb, ob wirklich die Phosphorsäure phlogisirte Salzsäure sei, fügte aber doch hinzu, er wolle die Möglichkeit nicht ganz leugnen. — Marggraf bestimmte zuerst die Eigenschaften der Phosphorsäure genauer; er constatirte, daß die bei der Verbrennung des Phosphors sich bildende Säure mehr wiegt, als der angewandte Phosphor selbst wog, ohne indeß die Ursache dieser Erscheinung zu untersuchen; er zeigte, daß die Phosphorsäure durch Erhitzen mit brennbaren Substanzen stets wieder zu Phosphor wird, und sah darin einen Beweis, daß dieser aus Säure und Phlogiston bestehe.

Der Phosphor galt jetzt als aus einer eigenthümlichen Säure und Phlogiston zusammengesetzt, bis Lavoisier zeigte, daß der erstere ein Bestandtheil der Säure ist. Versuche über das Verbrennen des Phosphors waren es hauptsächlich, an welchen Lavoisier seine neue Theorie über die Verbrennung erläuterte. Schon 1772 bemerkte er, daß die bei der Ver-



brennung des Phosphors entstehende Säure mehr wiegt, als dieser, und daß diese Gewichtszunahme von Luftabsorption herrührt, und er bewies dieses noch vollständiger in seinen *Opuscules physiques et chimiques* (1774). Eine größere Arbeit über die Phosphorsäure publicirte er in den *Memoiren der Pariser Akademie* für 1777 und 1780; er betrachtete hier die Phosphorsäure als aus Phosphor und Sauerstoff zusammengesetzt, und untersuchte ihre Salze. In dem letztern Jahre lehrte er auch die Phosphorsäure durch Behandlung des Phosphors mit Salpetersäure darstellen, nachdem schon Scheele in seiner Abhandlung von Luft und Feuer (1777) dieser Entstehungsweise der Phosphorsäure gelegentlich erwähnt hatte. Von nun an wurde der Phosphor als ein chemisches Element anerkannt; die wenigen Hypothesen, welche über seine Mischung geäußert wurden — wie z. B. die von Girtanner (1800), daß er größtentheils aus Wasserstoff, mit einer kleinen Beimischung von Sauerstoff, bestehe, und die von H. Davy (1809), daß er Sauerstoff in seiner Mischung enthalten möge — brauche ich hier nicht weitläufiger zu besprechen, zumal da die letztere auf ganz analoge Beobachtungen hin aufgestellt und ebenso widerlegt wurde, wie oben (S. 311) über H. Davy's Hypothese in Betreff der Zusammensetzung des Schwefels angegeben wurde.

Ansichten über den Phosphor und die Phosphorsäure; Erkenntniß der letztern.

Hinsichtlich der verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure will ich hier nur kurz angeben, wann die abweichenden Reactionen derselben entdeckt wurden. — Die Reaction der phosphorsauren Salze auf Silberlösung scheint zuerst Marggraf untersucht zu haben, welcher 1746 angab, man könne eine gelbe silberhaltige Farbe machen, indem man salpetersaures Silber mit schmelzbarem Urinsalz (phosphorsaurem Natronammoniak) niederschlage. Daß geglühetes phosphorsaures Natron Silberlösung nicht mehr gelb, sondern weiß präcipitirt, entdeckte Clark 1828, und er unterschied die in diesem Salz enthaltene Säure als Pyrophosphorsäure von der gewöhnlichen. Daß die so veränderte Säure auch nach ihrer Trennung von dem Natron und in andere Verbindungen gebracht ihre Eigenthümlichkeit beibehalte, zeigte Gay-Lussac 1829. Die übrigen Untersuchungen über die verschiedenen Modificationen der Phosphorsäure sind zu neu, als daß sie hier angeführt zu werden brauchen; das nur ist noch zu erwähnen, daß Berzelius und Engelhart bereits 1826 die Verschiedenheit in der Reaction auf Eiweißlösung entdeckten, welche frisch geglühete und längere Zeit in Wasser gelöste Phosphorsäure zeigen.

Entdeckung der an-  
deren Oxydations-  
stufen des Phos-  
phors.

Darauf, daß sich der Phosphor in verschiedenen Verhältnissen mit Sauerstoff verbinden kann, machte Lavoisier bereits 1777 aufmerksam. Sage beschrieb damals die Eigenschaften der Säure, welche bei langsamer Verbrennung des Phosphors entsteht, und erhielt Resultate, die von den Beobachtungen Lavoisier's über die Phosphorsäure abwichen, was dieser durch die Annahme erklärte, bei der schnellen Verbrennung bilde sich eine andere Säure, als bei der langsamen. Diese beiden Säuren wurden damals als *acidum phosphori per deslagrationem* und *acidum phosphori per deliquium*, von 1787 an als *acide phosphorique* und *acide phosphoreux* unterschieden. Fourcroy und Bauquelin untersuchten 1797 die Verbindungen der letztern Säure, zu deren Darstellung durch langsame Verbrennung B. Pelletier\*) 1785 eine bessere Vorrichtung angegeben hatte. Aus Phosphorchlorür mit Wasser stellte die eigentliche phosphorige Säure zuerst H. Davy 1812 dar. Es unterschied diese von der durch langsame Verbrennung des Phosphors bereiteten Dulong 1816, und trug den Namen *acide phosphoreux* auf die erstere über; die letztere, bisher mit diesem Namen bezeichnete, nannte er *acide phosphatique*, und zeigte, daß sie keine eigenthümliche Salze bildet, hielt sie aber doch für eine bestimmte chemische Verbindung, während sie H. Davy 1818 für ein Gemenge von phosphoriger und Phosphorsäure erklärte. Davy hatte 1812 geglaubt (und vertheidigte es noch 1818), die Phosphorsäure enthalte auf dieselbe Menge Phosphor noch einmal so viel Sauerstoff, als die phosphorige Säure, welcher Irrthum durch Berzelius und Dulong 1816 berichtigt wurde.

Die unterphosphorige Säure entdeckte Dulong 1816, das Phosphoroxyd Pelouze 1832.

Phosphorwasser-  
stoffgas.

Das leichtentzündliche Phosphorwasserstoffgas entdeckte Gengembre 1783, indem er Phosphor mit Kalilauge erhitzte. Von den Antiphlogistikern wurde es sogleich als eine Verbindung von Phosphor mit Wasserstoff anerkannt, während Kirwan, welcher dieselbe Luftart 1784 selbstständig

\*) Bertrand Pelletier, geboren zu Bayonne 1761, starb als Apotheker zu Paris 1797. Sein Sohn, Joseph Pelletier, war geboren zu Paris 1788; 1814 wurde er adjungirter Professor an der Ecole de pharmacie, deren Vice-director er später wurde; die Akademie der Wissenschaften nahm ihn 1840 als *associé libre* auf; er starb 1842.

entdeckte, sie in Uebereinstimmung mit seiner Ansicht über das Schwefelwasserstoffgas (vergl. Seite 319) als Phosphor, der nur durch Zutritt von Wärmestoff Luftgestalt angenommen habe, betrachtete. — Das schwer entzündliche Phosphorwasserstoffgas erhielt zuerst B. Pelletier 1790, bei dem Erhitzen von Säure, welche durch langsame Verbrennung des Phosphors dargestellt worden war. Das so bereitete Gas explodirte bei Mischung mit Sauerstoffgas und Stickoxydgas; in älteren Lehrbüchern der antiphlogistischen Chemie (dem von Girtanner z. B.) findet man auch diese Luft bereits als Phosphorwasserstoff angeführt, später wurde sie aber wenig beachtet, und H. Davy, welcher sie 1812 ebenso wie Pelletier darstellte und ihre Zusammensetzung untersuchte, wird deshalb gewöhnlich als ihr Entdecker genannt.

Phosphorwasserstoffgas.

Bei der Berichterstattung über die Phosphorsäure habe ich oben nur die Angaben über die reine Säure zusammengestellt; hier ist noch Einiges über das Phosphorglas nachzutragen, die kalkhaltige Säure, welche aus Knochenasche mit Bitriolöl dargestellt wird und zu einem luftbeständigen Glase geschmolzen werden kann. Diese unreine Phosphorsäure war schon vor der Entdeckung des Phosphors bekannt, wenigstens kann folgende Stelle aus Becher's *Physica subterranea* (1669) auf keinen andern Körper gehen. Ueber die verglasbare Erde sagt er hier: *Hoc est quod inferre volo, dari in vegetabilibus terram fusilem, quemadmodum in mineralibus. Quis vero credat, ut trinam hanc analogiam probem, in animalibus quoque talem dari. Terram inquam fusilem, vitrescibilem, imo omnium nobilissimam, adeo ut vel totus Sinensium vasorum apparatus (chinesisches Porzellan) cum ea comparari nequeat. Altiora terrae animalia mysteria insunt, quae hoc loco indiscriminatim publicare nefas esset et sacrilegium; sufficiat dixisse, magnam cum praefatis duabus terris (der vegetabilischen und mineralischen) in homine analogiam esse, imo complementum. O utinam ita consuetum foret et amicos haberem, qui ultimam istam opellam siccis et multis laboribus exhaustis ossibus meis aliquando praestarent, qui inquam ea in diaphanam illam, nullis saeculis corruptibilem substantiam redigerent, suavissimum sui generis colorem, non quidem vegetabilium virorem, tremuli tamen narcissuli ideam lacteam praesentantem; quod paucis quidem horis fieri posset. — — Hoc est quod concludere volo: homo vitrum est,*

Phosphorglas.

Phosphorglas.

in vitrum redigi potest, sicut et omnia animalia, diaphanum, omnium vitrorum nobilissimum, et sui generis colore tinctum. — Qua vero manipulatione praeparatur, non est propositi mei, propter varios abusus, hic propalare. Nachdem in Schweden die Zusammensetzung der Knochen ermittelt worden war, veröffentlichten Macquer und Poulletier de la Salle 1777 die Bereitung eines Glases aus Knochen, durch Schmelzen der mit Vitriolsäure daraus abgetriebenen Phosphorsäure, als eine neue Entdeckung. Proust zeigte 1781, daß diesem Glase immer noch phosphorsaurer Kalk beigemischt ist.

Phosphor. Natronammoniac u. phosphor. Natron.

An was die Phosphorsäure im Harn gebunden ist, war längere Zeit unbekannt. Homberg behauptete 1692, der Phosphor sei in den flüchtigen Theilen des Urins enthalten, welche aber im frischen Zustande durch gewisse andere Theile gebunden würden; man müsse zur Phosphorbereitung den Urin erst abdampfen und dann faulen lassen, und nicht umgekehrt, weil sonst bei der Fäulniß die phosphorhaltigen flüchtigen Theile frei würden. Erst Marggraf zeigte 1743, daß die Phosphorsäure des Harns in dem Salz enthalten ist, welches man aus demselben durch Abdampfen krystallisirt erhalten kann. Phosphorsaures Salz aus dem Harn ist vielleicht schon den Alten bekannt gewesen und von ihnen bei dem Löthen der Metalle angewandt worden. Unter Chrysocolla (von χρυσός, Gold, und κολλάω, verbinden, zusammenfügen), womit sie sehr verschiedenartige Stoffe bezeichneten, begriffen sie auch eine Substanz, welche zum Löthen der Metalle diene und aus Urin künstlich dargestellt werde. Geber spricht in seiner Schrift de investigatione magisterii von einem Salz, welches aus dem calcinirten Rückstande von abgedampftem Urin mit Wasser ausgezogen und krystallisirt werden soll, schwerlich also unverändertes Harnsalz war. Ganz dasselbe Verfahren, ein Salz aus dem Harn darzustellen, lehrte J. Hollandus im 15. Jahrhundert in seinem Tractat de spiritu urinae. Im folgenden Jahrhundert nannte Agricola außer anderen Zusätzen zum Probiren der Erze auf trockenem Wege auch ein sal ex urina decocta confectum. Von einem Salz aus dem Harn spricht später van Helmont in seiner Abhandlung de lithiasi (1644) und unterschied es von dem Kochsalz und dem flüchtigen Laugensalze. Marggraf bestimmte zuerst das aus dem abgedampften Urin krystallisirende Salz genauer; er zeigte, daß in ihm flüchtiges Alkali enthalten ist, welches in höherer Tempe-

natur weggeht; er irrte, indem er den Rückstand von dem erhitzten Salz nur für Säure hielt, an welche das Ammoniak gebunden gewesen sei. Daß darin noch Natron enthalten sei, entdeckte Proust 1775. — In dem 16. bis 18. Jahrhundert wurde das Salz aus dem Harn als sal urinae fixum von dem flüchtigen Urinsalz (kohlens. Ammoniak) unterschieden; es hieß auch sal urinae nativum oder fusile, auch sal microcosmicum, insofern es aus dem Menschen stammt, welcher der großen Welt oder dem Makrokosmos als ihr verkleinertes Abbild oder der Mikrokosmos entgegengesetzt wurde.

Das nach dem AuskrySTALLISIREN des ammoniakalischen Harnsalzes aus dem Urin anschießende phosphorsaure Natron nahm zuerst HELLÖT 1735 wahr, hielt es aber für etwas Gypsartiges; als eigenthümlich beschrieb es Haupt in seiner Dissertatio de sale mirabili perlato (1740); es wurde von jenem erstern Salze besonders nach seiner Eigenschaft unterschieden, daß es bei Glühen mit Kohle keinen Phosphor giebt, und längere Zeit als Perlsalz bezeichnet (seltener, nach MARGGRAF, als zweites schmelzbares Harnsalz). POTT hielt es in seiner Abhandlung von dem Urinsalz (1757) für eine Art Glaubersalz. Daß in ihm Natron enthalten sei, zeigte PROUST 1775, aber die Säure darin hielt er nicht für Phosphorsäure, sondern er erklärte 1781 den Körper, der sich durch Behandeln des Perlsalzes mit Säuren und Weingeist (sog. saures phosphorsaures Natron) daraus abscheiden lasse, für eine eigenthümliche Substanz, welche in dem ammoniakalischen Harnsalze mit Phosphorsäure, Natron und flüchtigem Alkali, in dem Perlsalze nur mit Natron verbunden sei. Diese vermeintlich eigenthümliche Substanz benannte BERGMAN als Perlsäure; KLAPROTH und SCHEELE zeigten 1785, daß sie saures phosphorsaures Natron sei. — Das gewöhnliche phosphorsaure Natron wurde durch Vereinigung seiner Bestandtheile häufiger dargestellt, nachdem es der Engländer PEARSON 1787 in den Arzneischatz eingeführt hatte.

Die Darstellung von Phosphormetallen versuchte zuerst MARGGRAF <sup>Phosphormetalle.</sup> (1740), indem er die Metalle fein zertheilt mit Phosphor erhitzte; doch erhielt er so nur die Verbindungen desselben mit Kupfer und Zink. Durch Erhitzen der Metalle mit Phosphorsäure und Kohle stellte W. PELLETIER (seit 1788) eine größere Zahl von Phosphormetallen dar. — Das Phosphorcalcium, mit phosphorsaurem Kalk gemengt, erhielt zuerst SMITHSON LENNANT 1791 bei seinen Versuchen über die Zerlegung der Kohlensäure,

wo er Phosphordämpfe auf glühenden kohlenfauren Kalk einwirken ließ; seine Bereitung und Eigenschaften beschrieb zuerst öffentlich Pearson 1792.

Selen.

Die Entdeckung des Selens ist hier nur kurz zu besprechen, da dieselbe fast in die neueste Zeit fällt. Berzelius entdeckte es 1817 in dem Schlamme, welcher sich bei der Fabrikation von Schwefelsäure zu Gripsholm absetzte; zu der Darstellung dieser Säure war Schwefel aus Fahluner Schwefelkies angewandt worden. Den neuen einfachen Körper nannte Berzelius Selen (*σελήνη*, der Mond), um die Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des Tellurs, wofür jenes zuerst gehalten worden war, anzuzeigen. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius das genaueste Studium seiner Verbindungen. Als die wichtigste Erweiterung dieser Untersuchungen ist hier nur der Entdeckung der in ihrer Zusammensetzung mit der Schwefelsäure correspondirenden Selensäure durch Mitscherlich (1827) zu erwähnen; bis dahin war die der schwefligen Säure entsprechende Drydationsstufe des Selens als Selensäure bezeichnet worden.

## Borax und Verbindungen desselben.

Borax.

Es ist kein Grund zu der Annahme vorhanden, daß die Alten bereits mit dem Borax bekannt waren; was sie als Chrysocolla benannten, war sicher kein Borax, wie Einige seit Agricola darauf hin annahmen, daß jene Substanz zum Löthen angewandt wurde, sondern die Chrysocolla der Alten war ein Kupfererz oder mit Kupfer gefärbtes phosphorsaures Salz aus dem Urin. — Das Wort Borax findet sich zuerst in den lateinischen Uebersetzungen der Geber'schen Schriften; es soll von dem arabischen Worte borak, weiß, abstammen, bei anderen Arabern aber wird es Baurach geschrieben. Ob dieser Baurach oder Borax der Araber auch die jetzt so benannte Substanz bezeichnete, ist schwer zu entscheiden; Geber setzt seinen Borax oft zu schmelzenden Substanzen und betrachtet ihn als ebenso wirkend, wie Glas; ich kenne keine Stelle in seinen Schriften, welche deutlich über die Natur der gemeinten Substanz entscheiden ließe. Hinsichtlich der Zubereitung derselben sagt er in seinem Buch de investigatione magisterii nur: Vitrum et borax, si debito modo fuerint facta, non indigent praeparatione. Bei anderen arabischen Schriftstellern, Avicenna z. B., bedeutet Baurach fixes Alkali, und lange wurde auch der Borax nur für ein unreines mineralisches Laugensalz gehalten.

So unklar ist die Geschichte des Borax in früheren Zeiten; auch bei den abendländischen Chemikern wird lange nichts Bestimmtes über ihn gemeldet. Ich kann mich nicht entsinnen, etwas Deutliches über ihn bei den Alchemisten des 13. und 14. Jahrhunderts gelesen zu haben; bei Raymund Lull und bei Roger Bacon findet sich manchmal der Name, aber ohne weitere Angabe der Eigenschaften (so werden bei dem Ersteren in dem theoretischen Theil seines Testaments atramenta, vitriola, marcasitae, alu-

Borax.

mina, sales et baurax zusammengestellt, und der Letztere giebt in seinem speculum alchymiae über omnia genera magnesarum, marchasitarum, tutiarum, atramentorum seu vitriolorum, aluminum, baurach, salium et aliorum multorum ein allgemeines Urtheil ab). Aus dem 15. Jahrhundert schreibt Basilius Valentinus in seinem Triumphwagen des Antimonii mehrmals vor, bei der Bereitung gewisser Präparate »Venedischen Borras« anzuwenden, ohne jedoch auf eine genauere Beschreibung dieser Substanz einzugehen. Höfer hat aus einem Manuscript aus demselben Jahrhundert, welches eine Schrift von Paul von Canotanto enthält (Theoria ultra estimationem peroptima ad cognitionem totius alchymiae veritatis) eine Stelle mitgetheilt, wo der Borax als Mittel zum Löthen angeführt wird: Borax, cujus usus est necessarius ad incinerationem corporum et ad bonam et intimam unionem metallorum. Sunt autem ejus species plures; quia quaedam est nigri coloris aurificibus valet. Im 16. Jahrhundert spricht Agricola vom Borax, aber auch noch sehr undeutlich, und alle seine Angaben durch stete Beziehung auf die Chrysocolle der Alten (welche er für identisch mit dem Borax hält) verwirrend. — Libavius nennt in seiner Alchymia (1595) jedes Salz Borax, was zum Löthen dienen kann. Unter dem Abschnitte Compositiones boracis sagt er: Aurifabrorum ingenia ad ferruminandum aurum, argentumve, varias invenerunt chrysocollas, quas boraces appellant. — Huc tales compositiones referri possunt: Alumen et sal petrae solvuntur aqua, solutiones commiscuntur et coagulantur. Coagulo adduntur liquores oleosi. Vel: Amylum, mastix, euphorbium coquuntur una ad spissitudinem ex vino. Digeruntur in fimo ad massam. Ähnliche Zusammensetzungen giebt er noch mehrere an. Von dem eigentlichen Borax sagt er später, nachdem er der Bildung von Krystallen aus Schwefelsäure und Ammoniak (vergl. Seite 250) erwähnt hat: affinis his crystallis est borax; bespricht aber auch nicht die Natur desselben, sondern giebt nur nochmals Vorschriften, ihn künstlich darzustellen. Er wird nach ihm ex nitro nativo scissili duro, vel etiam ex cinereo gleboso bereitet. Fit ex alumine rupeo et sale ammonio in sero lactis solutis, depuratis summopere, et congelatiis, giebt er genauer an. Aliter fit ex nitro Alexandrino, vel nitro vulgari soluto aqua minerali vitriolata, ita ut coletur, coquatur ad medias, et coaguletur in glaciem crystallinam. — — Borax Venedianus: Lactis vaccini destillati libras duas, mellis despumati trien-

Frühere Ansichten  
über seine Bereit-  
ung.



tem, croci sesquidrachmam, salis petrae pellucidi dulcis libras quatuor. Solve super prunis. Adde lixivii facti ex cinere bono et calcetestarum ovorum libras tres. Loca in olla vitrata in cella per mensam. Congelascent in lapillos. Horum libram solve in quatuor libris fontanae destillatae super igni; despuma, filtra, congela. Alii ex sale petrae et urina puerorum conficiunt, sicut et ex nitro nativo et urina, commistis, coactis et coagulatis. Alii saccharo soluto addunt salem nitri, sodam, tartarum, seu crystallos ex faecibus vini, colant per filtrum diligenter. Congelascere loco frigidus in tessellas sinunt.

Frühere Ansichten  
über seine Bereit-  
ung.

Ich habe diese Vorschriften hier weitläufiger mitgetheilt, weil sie am besten einen Begriff über die Unwissenheit geben, in welcher man am Ende des 16. Jahrhunderts über die Herkunft und die Natur des Borax war. Diese Unwissenheit erstreckte sich in gleichem Maße auch noch über das 17. Jahrhundert; allgemein galt der Borax als ein Kunstproduct der Venetianer, welche vorzüglich ihn in Europa zu Märkte brachten; sie allein auch gaben sich mit dem Raffiniren des Borax ab und kannten ihn im rohen Zustande. — Als ein Kunstproduct betrachtete den Borax der sonst so gelehrte spanische Metallurg Alonso Barba, und hielt ihn in seiner Schrift *El arte de los metales etc.* (1640) für eine Art Salpeter, welche aus Harn bereitet oder aus Salmiak und Alaun zusammengesetzt sei. Die alte Meinung, daß die Venetianer allen Borax selbst machen, bestritt zwar Stahl (im Specimen Becherianum, 1702) und erklärte richtig, daß sie ihn nur reinigen, und El. J. Geoffroy beschrieb 1732 den rohen Borax recht genau; aber daß dieser mindestens ein Kunstproduct sei, wurde noch immer fast allgemein geglaubt. Stahl selbst behauptete, bei der Bearbeitung des Antimons mit Alkalien einen wahren Borax erhalten zu haben. Noch 1753 veröffentlichte ein Däne, Dr. Enoll, der Borax werde in Indien aus Alaun, dem Milchsaft von Euphorbium und Sesamöl bereitet, und 1773 beschrieb Baumé eine angebliche Beobachtung, wonach eine Mischung von weißem Thon, Fett, Wasser und Pferdemist, nachdem sie 18 Monate lang an einem feuchten Orte gestanden, wahren Borax gegeben habe (dieselbe Mischung, ohne Pferdemist, gab Boraxsäure).

Eine genauere Erkenntniß des Borax ging aus seiner Zerlegung hervor. Schon im 17. Jahrhundert erklärten ihn Einige für ein Salz, aber nur darauf hin, daß er weder mit Säuren noch mit Alkalien aufbrause.

Ansichten über  
seine Constitution.

Borax.  
Ansichten über  
seine Constitution.

Was seine Bestandtheile seien, wußte man nicht. Becher meinte in seiner *Physica subterranea* (1669), Borax werde gebildet, wenn die Universal säure (vergl. Seite 13) mit einer schmelzbaren Erde zusammentreffe. Aus seinem Verhalten gegen Säuren und Alkalien schloß N. L emery 1703, er müsse ein sel salé sein. Den mineralischen Salzen ordnete auch Stahl 1702 den Borax zu, ohne sich über die Constitution desselben klar zu werden; ebenso Boerhave 1732. L. L emery erklärte ihn dann 1729 wieder für ein Laugensalz, weil seine Auflösung die Metallösungen präcipitire, wie die eines wahren Alkali's; von den anderen Laugensalzen unterscheidet sich der Borax nur dadurch, daß er mit Säuren nicht aufbrause. Dieser Meinung war auch Cl. J. G eoffroy 1732 nicht abgeneigt, und erst 1747, nachdem Boraxsäure und Natron schon längere Zeit in dem Borax nachgewiesen waren, stellte man richtigere Ansichten über seine Constitution auf.

Boraxsäure.

Die Darstellung der Boraxsäure wurde zum ersten Male in bestimmter Weise durch Homberg beschrieben. Schon Becher spricht zwar in dem II. Supplement (1674) zu seiner *Physica subterranea* von einem flüchtigen Salze, welches sich aus Vitriol oder Vitriolöl und zerfloßenem Kali oder Borax darstellen lasse, aber so kurz und unbestimmt, daß man die Entdeckung der Boraxsäure nicht wohl von ihm an datiren kann. — Homberg theilte in den Pariser Memoiren für 1702 einen Aufsatz mit, wo er über das Salz als chemisches Princip im Allgemeinen, sehr unklar, handelt; hier beschreibt er nun auch einen Versuch, welcher als Beispiel einer Verflüchtigung fixer Laugensalze dienen soll, und schreibt vor, Vitriollösung mit Borax stark zu erhitzen; es sublimire zuletzt ein Körper, welchen er sel volatil narcotique du vitriol nannte, indem er die mit den Wasserdämpfen sublimirende Boraxsäure als aus dem Vitriol entstehend betrachtete. Von der beruhigenden arzneilichen Wirkung, welche man an dem neuen Körper wahrnehmen wollte, wurde er dann auch als sal sedativum, Sedativsalz, bezeichnet. Stahl in seiner Abhandlung von den Salzen (1723) und L. L emery in den Pariser Memoiren (1728) zeigten, daß dieser Körper aus dem Borax auch mittelst anderer Säuren, als der des Vitriols, bereitet werden könne; L emery betrachtete ihn aber auch noch nicht als Bestandtheil des Borax, sondern meinte, in dem Sedativsalze sei die angewandte Säure mit dem Borax verbunden. — Die Boraxsäure war bisher immer durch Sublimation bereitet worden; in größerer Menge sie durch Krystalli-

sation darzustellen, lehrte El. J. Geoffroy 1732. Durch Behandlung mit Schwefelsäure stellte er außerdem aus dem Borax Glaubersalz dar (daß dieses so bereitet werden könne, hatte bereits 1722 Henkel in seiner Flora saturnizans nach den Erfahrungen Meuder's, eines Dresdener Chemikers, angegeben). Geoffroy's Ansichten über die Constitution des Borax sind sehr unklar; bald scheint er noch den Borax als eine Art Alkali, und das Sedativsalz als aus Borax und der angewandten Mineralsäure zusammengesetzt, das erhaltene Glaubersalz aber als im Borax präexistirend zu betrachten, bald meint er, die Mineralsäure trenne aus dem Borax zwei Arten von Salzen, ein sublimirbares und ein fixes, und aus der Glaubersalzbildung folge, daß der Borax dieselbe Erde (Basis), wie das Kochsalz, enthalten müsse. Er entdeckte auch, daß das Sedativsalz dem brennenden Weingeist eine grüne Farbe mittheilt. — Zu der unrichtigen Ansicht über das Sedativsalz, wie sie von L. Lémery ausgesprochen worden war, neigte auch Pott hin, welcher 1741 über den Borax schrieb.

Richtigere Resultate über die Constitution des Borax erhielt endlich Baron \*), welcher zwei Abhandlungen über diesen Gegenstand 1747 und 1748 der Pariser Akademie vorlegte. Daraus, daß man das Sedativsalz immer gleich erhalte, welche Säure auch zu seiner Bereitung genommen sei, schloß er, daß in die Zusammensetzung desselben nichts von der angewandten Säure eingehe, sondern daß das Sedativsalz im Borax fertig gebildet, und zwar an Natron gebunden, sei. Er lehrte den Borax durch Verbindung seiner Bestandtheile darstellen; er zeigte außerdem, daß das Sedativsalz an sich nicht flüchtig sei, sondern nur durch die Beihülfe von Wasserdämpfen sublimire. Das Sedativsalz selbst betrachtete er als eine zur Zeit noch unbekannte Substanz; doch entdeckte er, daß es in der Hitze den Salpeter und das Kochsalz unter Austreibung ihrer Säuren zerlege. — Man glaubte damals, diese Eigenschaft deute auf einen Gehalt des Sedativsalzes an Witrionsäure hin, und in dieser Beziehung stellte Bourdellin 1753 Versuche an, ohne jedoch zu einem Resultate über die Zusammensetzung des Sedativsalzes zu kommen.

\*) Theodor Baron war 1715 zu Paris geboren; er widmete sich dem Studium der Medicin und Chemie, und erlangte 1742 den Doctorgrad in der erstern Wissenschaft. 1752 trat er der Akademie der Wissenschaften zu; seine Untersuchungen sind nicht zahlreich. Er starb 1768; an seine Stelle rückte Lavoisier in die Akademie ein.

Borarsäure.

Gegen Baron's Ansicht trat Cadet 1761 der ältern unrichtigen Meinung bei, das Sedativsalz sei in dem Borax nicht fertig gebildet enthalten. Er behauptete außerdem, der Borax enthalte als wesentliche Bestandtheile auch Kupfer, Arsenik und eine verglasbare Erde. Ihn bestritt Baumé; aber wenn auch die Mehrzahl der Chemiker jetzt die Zusammensetzung des Borax aus Sedativsalz und Natron anerkannte, so blieben doch immer noch viele Zweifel über die Natur des erstern. Daß dieses stets sauer sei, hatte Cadet gezeigt; er nahm aber an, in ihm sei Salzsäure enthalten. Andere glaubten noch an einen Gehalt von Vitriolsäure in ihm, Sage meinte, es enthalte Phosphorsäure, und so wurden noch viele unbewiesene und verschiedene Hypothesen aufgestellt.

Boron.

Bei der Reform der Chemie durch das antiphlogistische System wurde dieser Unsicherheit insofern gesteuert, als man das Sedativsalz jetzt, unter dem Namen der Boraxsäure, als Säure anerkannte, in welcher der Analogie nach Sauerstoff enthalten sei, mit einem noch unbekanntem Körper verbunden. Crell glaubte 1799 darin Kohlenstoff nachweisen zu können, ohne daß man jedoch an dieses Resultat glaubte. Gay-Lussac und Thénard zerlegten zuerst (1808) die Boraxsäure und stellten ihr Radical, das Boron; dar; fast zu gleicher Zeit machte H. Davy dieselbe Entdeckung. Der Sauerstoffgehalt der Boraxsäure, welcher bis dahin sehr verschieden bestimmt worden war, wurde 1824 durch Berzelius festgestellt.

Die Boraxsäure entdeckte in dem Lagone di Monte rotondo in Toscana (1777) H. F. Höfer, Director der Hofapothek in Florenz. — Im Mineralreiche fand die Boraxsäure zuerst Westrumb (1788) bei der Untersuchung des von Lasis kurz vorher (1787) aufgefundenen sogenannten cubischen Quarzes (Boracits).