



Geschiedkundig onderzoek naar de kennis der zwavelmetalen

<https://hdl.handle.net/1874/288747>

2

GESCHIEDKUNDIG ONDERZOEK
NAAR DE
KENNIS DER ZWAVELMETALEN.

ACADEMISCH PROEFSCHRIFT,

NA MAGTIGING VAN DEN RECTOR MAGNIFICUS,

Mr. J. A. FRUIN,

GEWOON HOOGLEERAAR IN DE RECHTSGELEERDE FACULTEIT,

MET TOESTEMMING VAN DEN ACADEMISCHEN SENAAAT

EN

VOLGENS BESLUIT VAN DE WIS- EN NATUURKUNDIGE
FACULTEIT,

TER VERKRIJGING VAN DEN GRAAD

VAN

Doctor in de Wis- en Natuurkunde,

AAN DE HOOGESCHOOL TE UTRECHT,

DOOR

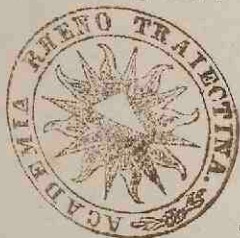
KOENRAAD WOLTER GRATAMA,

Officier van Gezondheid der tweede klasse.

GEBOREN TE ASSEN,

TE VERDEDIGEN

op Vrijdag den 5^{den} Januarij 1866, des middags te 12 uren.



UTRECHT,

J. GREVEN.

1866.

THE MUSEUM OF THE
DR. J. A. KILB

VOORWOORD.

Door bijzondere omstandigheden, genoopt plotseling het vaderland te verlaten, ben ik gedwongen te dingen naar de doctorale waardigheid met een proefschrift, dat slechts half is afgewerkt.

Moge dit als eene versooning gelden voor het vele onvolkomene, dat men er in zal vinden.

THORWOLD

INLEIDING.

Bij het zoeken naar middelen, om de *Tinea favosa* te genezen door vernietiging der favus-schimmel, ten einde langs dien weg te geraken tot eene snelkuur (overeenkomstig met die van de scabies), was ik genoodzaakt, de haren zoo volkomen mogelijk weg te nemen. Het afknippen en vervolgens scheren is omslagtig en pijnlijk, het aanwenden van depilatoria hier juist op zijne plaats.

Het is bekend, dat sommige oostersche volken zich altijd van een depilatorium bedienen, in plaats van zich te scheren.

De zamenstelling van de hiervoor gebruikt wordende mengsels wordt verschillend opgegeven. Bij alle vindt men zwavelarsenik met bijtenden kalk. Ook in de depilatoria der westersche volkeren spelen zwavelverbindingen den hoofdrol. Ik gebruikte het middel door Böttger, aanbe-

volen, en eenvoudig verkregen door zwavelwaterstof te voeren door bijtenden kalk, met water tot eene brij aangemaakt. De uitkomst is verrassend. Böttger schrijft de werking toe aan sulphohydras sulphureti calcii. In het Rhusma orientale (verkregen uit bijtenden kalk, auripigment en water) kan deze verbinding niet voorkomen.

Het blijkt dus, dat ook andere zwavelkalkverbindingen, behalve het sulphohydras sulphureti calcii, de eigenschap van depileren bezitten. Een hernieuwd onderzoek van deze lichamen kwam mij belangrijk genoeg voor, vooral met het oog op de toepassingen. Böttger heeft zijne methode van ontharen reeds bij de lederfabrikatie ingevoerd. In de geneeskunde zou een overal gemakkelijk aanwendbaar middel, om de haren weg te nemen, zeer welkom zijn. De zwavelkalkverbindingen worden bij vele huidziekten, en tegenwoordig bijna uitsluitend bij scabies aangewend.

In theoretisch opzicht zou misschien een onderzoek der zoo weinig bekende sulphozouten iets nieuws aan het licht brengen.

GESCHIEDKUNDIG GEDEELTE.

De zwavel, sulphur (sal $\pi\upsilon\rho$), was reeds zeer vroeg bekend. Door Homerus wordt zij vermeld als berookingsmiddel bij godsdienstige plegtigheden. Mozes spreekt van haar (Genesis XIX. 24).

Dioskorides noemt haar onder de geneesmiddelen. Hij spreekt van twee soorten $\theta\epsilon\iota\omicron\nu\ \acute{\alpha}\pi\upsilon\rho\omicron\nu$ en $\pi\epsilon\pi\upsilon\rho\acute{\alpha}\rho\epsilon\omicron\nu$, ongebrande en gebrande zwavel. Het schijnt, dat de laatste verkregen werd door het uitsmelten van de ruwe, natuurlijk voorkomende, zwavel. De kunst, zwavel uit hare verbindingen af te scheiden, leerde men eerst later.

Van de eigenschappen van zwavel vindt men weinig opgegeven. Plinius spreekt van het bleekend vermogen van de dampen van brandende zwa-

vel; in zijn tijd werden wollen en zijden weefsels er reeds mede gereinigd. Ook geeft hij op verschillende plaatsen op, dat zwavel zich met alcali kan verbinden. Over nitrum (onzuiver vast alcali) handelende, zegt hij: „frequenter liquant cum sulphure, coquentes in carbonibus.” Op eene andere plaats „sal nitrum sulphuri concoctum in lapidem vertitur.” Wat hare samenstelling betreft meent hij, dat er veel vuurstof in voorhanden is „neque alia res (sulphure) facilius accenditur, quo apparet ignium vim magnam ei inesse.”

Van de zwavelverbindingen vindt men reeds van zwavelarsenik bij Aristoteles gewag gemaakt. Het geele en roode werd door hem niet onderscheiden. Hij noemde ze *ἀρσενιον*; zijn leerling Theophrastus *σανδαράγη*. Dioscorides onderscheidt ze van elkander, en behoudt de beide benamingen. Met de eerste schijnt hij auripigment, met de tweede realgar te bedoelen. Hij zegt er van, dat men ze verhit, totdat zij branden, en van kleur veranderen. Hij weet, dat zwavelarsenik de haren doet uitvallen.

Plinius en Vitruvius gebruiken reeds den naam van auripigmentum.

Buitendien wordt gewag gemaakt van natuurlijk voorkomend zwavelantimonium en van zwavelkwikzilver.

In het alchimistisch tijdperk drukt het woord zwavel een zeer onbepaald begrip uit. De oorzaak hiervan is te zoeken bij de Arabieren, en onder deze

vooral bij Geber (2^{de} helft der achtste eeuw), wiens uitspraken langen tijd als wet werden aangenomen. Met de beschaving en wetenschap der Grieken werden ook door de Arabieren de vier elementen van Aristoteles aangenomen. Door Geber werd hier in eene wijziging gebragt. Voor de metalen nam hij als bestanddeelen twee wezenlijk bestaande stoffen aan, hetgeen eene groote vooruitgang mag heeten, omdat men zich nu van de elementen van Aristoteles, die meer op de eigenschappen van de stoffen duiden, losmaakte, en zoo van het speculatieve tot het empirische standpunt overging. Die beide bestanddeelen der metalen waren zwavel en kwikzilver. In zijn werk *Summa perfectionis magisterii* zegt hij: „*Mercurius est materia metallorum cum sulphure.*” De metalen zouden verschillen naar de verhouding en zuiverheid der beide bestanddeelen. Zwavel geeft de kleur aan het metaal, en bevordert of verhindert het smelten, naarmate zij min of meer gefixeerd is. Het zoeken naar de vorming der edele metalen is het onmiddellijk uitvloeisel dezer theorie. Het goud, als het edelste metaal, bevat de beide bestanddeelen zoo zuiver mogelijk, de minder edele in meer onzuiveren toestand, en des te meer, naarmate zij minder edel zijn. Een onedel metaal moest dus door zuivering zijner bestanddeelen, en bijeenvoeging dezer laatste in andere verhouding, tot een edel kunnen worden gemaakt.

Over de verbinding van zwavel met metalen laat hij zich op eene andere plaats als volgt uit: „Qui in praeparatione sulphur commiscere et amicare corporibus noverit, sciet unum de secretis naturae maximum. . . . Quodeunque corpus (metallicum) ex ipso (sulphure) calcinatur, acquirit pondus sine dubio; aes quoque assumit ex eo solis (auri) effigiem, Mercurio quoque associatum et assatum per sublimationem fit usufur (cinnaber). Calcinantur denique omnia corpora ex eo facile; praeter solem et jovem (stannum); sol vero difficillime.”

Niet altijd spreekt hij even duidelijk over de beide bestanddeelen. Soms schijnt hij daarmede stoffen te bedoelen, die met zwavel en kwikzilver eigenschappen gemeen hebben, maar er overigens van verschillen. De naam zwavel en kwikzilver drukt dan eene kwaliteit uit, waarbij onder het zwavelige principe het ontleedbare en veranderlijke verstaan wordt, onder kwikzilver het tegenovergestelde, en bovendien metaalglans en rekbaarheid aan het laatste worden toegeschreven.

De grond dezer opvatting schijnt te moeten gezocht worden in de inwerking der warmte, het in dien tijd meest gebruikelijke middel, om scheidkundige verbindingen te vormen en te ontleden.

Door de latere Alchimisten werd de verwarring tusschen de gewone zwavel, en de hypothetische stof, die er den naam mede gemeen heeft, nog grooter gemaakt, door het veelvuldig gebruik

van onduidelijke termen, allegorische en mystische toespelingen. ¹⁾

1) Als voorbeeld van onduidelijkheid citeer ik uit de Triumphwagen des Antimonii van Basilius Valentinus (2^{de} helft 15^{de} eeuw) het navolgende: „Du sollst mit Fleisz observiren, merken, verstehen, und in deinen Gedanken wohl aufzeichnen, dasz alle Mineralia, sowohl als die Metalle gleichfalls und ebner Maaszen aus einem anfahendem Dinge sind geboren und generirt worden; das selbe einige Ding ist nichts anderes denn ein rechter Schwaden, welcher aus dem Element Erden durch das Obergestirn ausgetrieben wird, als durch eine Syderische Distillation der groszen Welt, welche Syderische warme Eingieszung von oben in das untere durch ihre luftige feurige Eigenschaft operirt und wirket, dasz eine Tugend und Kraft geistlicher unsichtbarer Weise eingepflanzt wird, welcher Rauch demnach sich im Erdreich resolviret und gleich zu einem Wasser aufschleuzt, aus welchem mineralischen Wasser ferner alle Metalle gewirket und gezeitiget werden zu ihrer Vollkommenheit; und wird ein solch Metal daraus, oder auch ein solch Mineral, darnach das meiste unter den Tribus principis die Herrschaft überkommen, darnach hat es viel Mercurium, Sulphur und Sal, oder wenig Mercurium, Sulphur und Sal, oder sind miscirt in einer ungleichen Abtheilung des Gewichts: dasz also etliche Metalle dadurch fix werden, etliche aber unfix, dasz ist etliche beständig, etliche aber flüchtig und unbeständig.“

Ten einde een denkkeeld te verkrijgen van allegorische voorstellingen geef ik hier het nog betrekkelijk vrij duidelijk geschreven voorschrift van de bereiding van den steen der wijzen in het Testament van Raymund Lull: Praeparatio lapidis est, quod recipias de succo lunariae et sudorem ejus extrahe cum igne parvo et leni, et habebis in tuo posse unum de argenti vivis nostris in liquore et forma aquae albae, quae est ablutio et purgatio lapidis nostri et totius ejus naturae.

Het gold onder de Alchimisten voor zonde, de bereiding van den steen der wijzen duidelijk

Et istud est unum de principalioribus secretis, et est prima porta. In isto liquore rectificatur magnus Draco, et projicitur a magno deserto Arabiae, quia immediate suffocaretur prae siti et periret in mari mortuo. Verte igitur ipsum et mitte in regnum Aethiopiae, unde naturaliter natus est; quia dicimus quod nisi vertatur, et ponatur in terra sua, recedet et aliam intrabit regionem. Quam de certo scias, quod omne aliud clima vel alia regio nostro lapidi mortem affert, velato non scientibus ac ignorantibus, et per nos cognito.

Hoe mystische denkbeelden met chemische begrippen werden vereenigd, leert een stuk van Basilius Valentinus uit de Triumphwagen des Antimonii getiteld: Allegoria S. S. Trinitatis et Lapidis philosophici. „Lieber Christlicher Liebhaber der gebenedeiten Kunst! Wie hat doch die heilige Dreifaltigkeit den lapidem philosophorum so herrlich und wunderbarlich geschaffen. Denn Gott der Vater ist ein Geist, und lässt sich doch sehen in Gestalt eines Menschen, wie er in seinem Wort Genes. I sagt: laszt uns Menschen machen, ein Bild das uns gleich sei. Also ist zu achten der Mercurius Philosophorum ein spiritualistisch corpus, wie ihn die Philosophi heissen.— Aus Gott dem Vater ist geboren sein einziger Sohn Jesus Christus, welcher ist Gott und Mensch, und ist ohne Sünde, hat auch nicht bedürft zu sterben. Er ist aber freiwillig gestorben und auferstanden um seiner Brüder und Geschwister willen, auf dasz sie mit ihm ewiglich ohne Sünde lebten.

Also ist Gold ohne allen Defect, und ist fix, dasz es alle Examina besteht, und herrlich; aber um seiner imperfecten und kranken Brüder und Schwestern willen stirbt es, und stehet auf herrlich, erlöset und tingiret Sie zum ewigen

in het openbaar mede te deelen. Vandaar eene der redenen der groote onduidelijkheid, die hun zelfs als eene verdienste werd toegerekend. Wilhelm von Schröder zegt 1684 in zijn Nothwendig Unterricht zum Goldmachen: „wo die Philosophen aperte reden, da ist ein Betrug dahinter; wo sie aber aenigmatice reden, da denke nach.“

Het nadeel, voortspruitende uit het gebruik van denzelfden naam voor twee verschillende zaken, werd reeds vroeg gevoeld, zoo zelfs, dat Basilius Valentinus (2^{de} helft 15^{de} eeuw) er uitdrukkelijk voor waarschuwt in zijn laatste Testament, waar hij spreekt over het ontstaan der metalen: „alle, so von dem Samen der Metalle

Leben, und machet sie perfect zu gutem Gold. Die dritte Person in Trinitate ist Gott der heilige Geist, ein Tröster von unserm Herrn Jesu Christo, seinen gläubigen Christen gesandt, der stärket und tröstet sie im Glauben bis zum ewigen Leben. Also ist auch der Spiritus Solis materialis oder Mercurius corporis. Wenn sie zusammen kommen so heiszt er alsdann Mercurius duplicatus, das sind die zween Spiritus, Gott der Vater und Gott der heilige Geist. Aber Gott der Sohn ist homo glorificatus, gleichwie unser glorificirtes und fixes Gold, der Lapis philosophorum; daher wird dieser Lapis auch trinus genannt. Nämlich ex duabus aquis vel Spiritibus, minerabili et vegetabili, und von dem animalischen sulphure solis. Das sind dann die zwei und drei und doch nur eins, verstehst du es nicht, so trifft du Keins. — Also habe ich per similitudinem das Universal genugsam vorge-mahlt.“

geschrieben haben, sind darin enig, der männliche Samen des Metals sei der Schwefel, und der Weibliche der Mercurius. Das wil nun mit Verstand verstanden sein, und nicht der gemeine Sulphur und Mercurius dafür gehalten sein, denn es ist der sichtbare (gemeine) Mercurius selbst Metallum, kann derohalben kein Samen sein. So auch ist der gemeine Sulphur des Metals speise, wie kann er denn ein Samen sein."

Slechts zelden vindt men voor dien sulphur en mercurius eene bepaalde stof aangegeven. Zoo meent Albertus Magnus in zijn werk: *Compositum de compositis*, dat niet de gewone zwavel, maar de spiritus uit het vitriool, dus zwavelzuur, de Sulphur philosophorum daarstelt.

Anderen, waaronder Heinrich Cornelius Agrippa van Nettenheim (in de *occulta Philosophia*), noemen het destilaat van Romeinsch vitriool mercurius philosophorum. Basilius Valentinus geeft aan, dat beide stoffen in het zwavelzuur voorhanden zijn. In de *Offenbahrung der verborgenen Handgriffe* vindt men: „Den Vitriol calcinire, und thue ihn in eine Retorte, wo eine Vorlage daran lutirt, destillir per gradus, so bekomst du erstlich einen weisen Spiritus, der ist Mercurius philosophorum, danach folget der rothe Spiritus, der ist Sulphur philosophorum”.

Wanneer men meent, na deze duidelijke definitie van die twee woorden, de plaatsen waar ze weder voorkomen te begrijpen, vindt men

zich bedrogen. Er worden daar klaarblijkelijk weder andere stoffen bedoeld, zoodat men tot de overtuiging komt, dat het niet mogelijk is, de ware beteekenis te verstaan.

Basilius Valentinus breidde de theorie van Geber, die alleen van toepassing was op de metalen, op alle ligchamen uit, maar voegde bij de zamenstellende bestanddeelen, ook der metalen, een derde element, het zout. In de *Wiederhohlung des groszen Steins der Uralten Weisen* zegt hij: „Ich habe Meldung gethan und angezeigt, das alle Dingen aus Dreiën Wesen zusammengesetzt und gemacht sind, als aus Mercurio, Sulphure und Sale, und das ist wahr was ich gelehrt habe,” en verder van de metalen sprekende: „der Geist (het metaalaardige voorkomen) steckt im Mercurio, die Farbe suche im Schwefel und die Coagulation (de vaste toestand) im Salze.” Door hem werden deze drie elementen, de alchimistische, tegenover de philosophische, die van Aristoteles, staande, in de wetenschap gebracht.

Paracelsus (1493—1541) volgt Basilius na. Hij zegt in zijn tractaat over Mineraliën: „Eisen, Stahel, Bley, Smaragd, Saphir, Kieszling nichts anders seind denn Schwefel, Salz und Mercurius.” In zijn *Manuale* komt voor: „Soll aber zuvor melden, wie der Mensch aus Sulphure, Mercurio und Sale, gleich den Metallen seinen Ursprung nehme.”

Geber had in zijne *Summa perfectionis Magisterii* aangegeven, dat bij de verbranding der metalen (*calcinatio*) het zwavelig principe ontwijkt; „*Una intentio, quare metalla calcinantur est, ut sulphureitas adustiva deleatur. Per ignem enim comburitur omnis res, in qua est sulphureitas adustiva.*”

Deze voorstelling, uitgebreid en gewijzigd, vindt men terug in nagenoeg alle theoriën over verbranding, die tot het einde der vorige eeuw geheerscht hebben.

Paracelsus past ze van de metalen op alle stoffen toe. Hij zegt in zijn *Tractat von natürlichen Dingen*: „was da brennt ist Sulphur.” Bij de metalen spreekt hij van het uitdrijven der zwavel bij de verbranding als van het verlaten der ziel van het ligchaam bij den dood. Het weder terugvoeren in den metaaltoestand heet bij hem weder levend maken. Hiervan stamt de uitdrukking *revivifier* af.

De theorie, dat alle verbranding afhankelijk is van het uitdrijven van zwavel, hing natuurlijk zamen met het aannemen der alchemistische elementen, en ofschoon deze laatste ijverige bestrijders vonden, onder anderen in van Helmont (1577—1644) en Boyle (1627—1691), bleef men toch algemeen de theorie van Paracelsus aanhangen, zoodat N. Lemery in zijn *Cours de Chymie* (1675) nog zegt: „*le soufre est le seul principe qui s'enflâme.*”

Het brandbare bestanddeel wordt evenwel niet altijd met den naam zwavel bestempeld, maar dan eens als oleum, dan als terra pinguis of pinguctudo, zonder dat men een onderscheid in deze verschillende benamingen maakte. Alleen dan, wanneer uit de stof gewone zwavel is af te scheiden, noemt men het de verbranding onderhoudende bestanddeel met een anderen naam.

Kunkel (1630—1702) tracht in zijne Chymische Anmerkungen, darinnen gehandelt wird van den Principiis chymicis, de stelling te weerleggen: *ubi ignis et calor, ibi sulphur*. Vooral zochten Becher en Stahl te bewijzen, dat in de metalen geen zwavel voorhanden is, maar hetzelfde principe, waaraan zwavel hare brandbaarheid is verschuldigd.

Bij de onbekendheid met hetgeen er bij de verbranding gebeurde, is het niet te verwonderen, dat dezelfde onjuiste en weinig scherpe verklaring op andere even slecht begrepene verschijnselen werd toegepast, waardoor de term van zwavelig bestanddeel dikwijls aan onbekende stoffen werd gegeven. Zoo meent van Helmont, dat koolzuur iets zwaveligs is. Van het water van Spa zegt hij: „*Spadanae spiritus acidi, ex embryonato Sulphure enati, bullas atque sylvestre gas excitant, ac tandem se vasi effigunt.*” Zwaveligzuur, door verbranden van zwavel verkregen, werd door van Helmont eveneens gas sylvestre genoemd. F. Hoffmann noemt koolzuur een spiritus sulphureus.

Het onbepaalde van de voorstelling van zwavel als element blijkt nog daaruit, dat men^ede wezenlijke zwavel voor een zamengesteld ligchaam hield.

Geber laat zich aldus over de zwavel uit: „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 fortissimam compositionem, et est uniformis substantia in suis partibus omnibus, quia homogeneous est; ideoque non aufertur ejus oleum ab ipso per destillationem, sicut ab aliis rebus oleum habentibus.” Arsenikum houdt hij voor zeer overeenkomstig met zwavel. „Arsenicum est de subtili materia, et simili cum sulphure; idcirco non oportet id aliter definiri quam sulphur”. Op eene andere plaats drukt hij de zamenselling van zwavel uit eene vaste en eene brandbare stof aldus uit: „Sulphur et suum compar pinguetudo sunt terrae, cujus experientia manifestam probationem elicias per illius inflammationem. Non enim inflammatur, nisi quod oleagenosum est, id est pingue. Sulphur itaque et suum compar causam corruptionis (per ignem) habent, scilicet inflammabilem substantiam et terream foetulentiam”.

Het gevoelen van Geber blijft met geringe wijzigingen tot het einde der voorgaande eeuw bestaan. De alchimisten nemen het zonder verandering over. Sylvius de la Boë zegt in zijn *Praxeos medi-*

cae idea nova (1670): „sulphur omne oleo imprimis constare et acido spiritu, tam notum est chymicis, ut ulteriore declaratione non videtur indigere.” Voor de terra is hier een acidus spiritus in de plaats getreden. Het onderscheid is evenwel meer schijnbaar, omdat men in dien tijd alle zuren zich voorstelde te bestaan uit aarde en water. Becher vooral zocht de gemeenschappelijke eigenschappen der zuren te verklaren door het bestaan aan te nemen van een mengsel van aarde en water, dat in alle zuren zou voorkomen, en door hem acidum primigenium sive universale genoemd werd. Door zijne verbinding met nog meer aarde kwamen de verschillende zuren tot stand. Dit zuur was dan eens zoutzuur (Glauber en Becher), dan eens acidum pingue (F. Meijer), dan eens phosphorzuur (Sage), vuurzuur (Sage), maar meest zwavelzuur. Het laatste werd verdedigd, en tot het meest gehuldigde gevoelen gemaakt, door Stahl. In zijne *Ausführliche Betrachtung und zugänglicher Beweis von den Salzen, dasz dieselben aus einer zarten Erde mit Wasser innig verbunden bestehen* (1723), wordt het zwavelzuur als een element van de tweede orde beschouwd, dat in alle zouten (zuren, alcaliën en eigenlijke zouten worden door hem met den naam sal bestempeld) zou voorkomen.

Boyle verkreeg door destillatie van terpentijnolie met zwavelzuur zwavel, en leidde hieruit af, dat de zwavel kan zamengesteld zijn uit

zwavelzuur en olie, of dat de vitrioololie zwavel kan bevatten. „Vel oleum vitrioli . . . posse tamen corpus esse adeo compositum, ut praeter salinam ejus partem, sulphur contineat vulgari sulphuri simile” (Chemista Scepticus 1661). Hij vond weinig aanhangers op dit laatste punt. Kunkel zegt (1677 Chymische Anmerkungen): „Da ich vom sulphure communi geschrieben, habe ich ihn für kein Principium gehalten, aber doch statuirt, er bestände in einer Fettigkeit der Erden, welche ein Oleum combustibile sei, und habe sein Brennen daher bewiesen.”

Becher (Physica Subterranea 1669) trachtte het onbepaalde van het woord oleum weg te nemen, door aan te nemen, dat bij alle verbrandingen dezelfde stof uit de lichamen werd afgescheiden. Hij noemde die stof terra pinguis. Ook de gewone zwavel bevatte die stof. Hij doet haar onderscheid met de gewone zwavel uitkomen door de volgende woorden: „a sulphure in eo differt (terra pinguis), quod hoc mixtum et decompositum sit, constans ex sale acido et nostra hac secunda (pingui) terra.” Zijne theorie vond weinig bijval, totdat zij door Stahl aangenomen, uitgewerkt en algemeen verbreid werd met eene geringe wijziging der benaming. De terra pinguis verkreeg den naam van phlogiston. Wederom leverde het onderzoek van de zwavel en hare verbindingen den grond voor deze beschouwing over de verbranding, die gedurende

eene eeuw nagenoeg onbeperkt werd aangenomen, en niet dan na hardnekkigen strijd werd prijs gegeven.

Stahl kondigde in zijne *Zymotechnia fundamentalis* enz. (1697) een *novum experimentum* aan, waardoor hij meende te bewijzen, dat zwavelzuur en het brandbare principe zamen zwavelvormen, evenals metaalkalk (metaaloxjde) en hetzelfde principe de metalen. Zwavelzuur werd aan alcali gebonden, het zout met kool gegloeid, de massa met water uitgeloozd, en uit de waterige oplossing zwavel door zuren gepraecipiteerd.¹⁾ Even als de metaalkalken door gloeijen met kool weder in den metaaltoestand konden worden overgevoerd, kon ook het zwavelzuur weder tot zwavel door hetzelfde middel worden teruggebragt. Bij de verbranding werden volgens het algemeene gevoelen de verbindingen ontleed, de metalen in metaalkalk en het vervlugtigende bestanddeel, de zwavel, in zwavelzuur en wederom hetzelfde vlugtige principe. Dit gemeenschappelijke bestanddeel was het phlogiston. In Stahl's *Specimen Becherianum* vindt men: „*ad substantiam ipsam mixti, ut ingrediens, ut materiale principium et pars totius compositi constitutiva, concurrat materia et principium ignis, non ipse*

¹⁾ Nieuw was dit experiment evenwel niet. Reeds Glauber beschreef het in 1666 in zijn werk *De tribus principiis metallorum*. Hij gebruikte het naar hem genoemde zout.

ignis. Ego phlogiston appellare coepi, nempe primum ignescibile et inflammabile, directe atque eminenter ad calorem suscipiendum habile principium, nempe si in mixto aliquo cum aliis principiis concurrat." Dat phlogiston geheel iets anders is, dan de gewone zwavel, drukt hij duidelijk uit in zijne Zufälligen Gedanken und nützlichen Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulphure (1718). Hij zegt hier: „wer hat von diesem Ereignisse (het verkalken der metallen) nur einige scheinbare wahre Ursache ange-merkt? Es ist zwar von dem verbrennlichen Schwefel der Metalle vieles Reden, indesz haben geübte Chymici das grözeste Recht, sich über solche wortgelehrte Dichter zu beschweren, dasz sie mit ihrem Schwefel durch alles, was sie nicht verstehen, hindurchfahren. Diese prophezeien alle, doch unwissend und ohne rechten Verstand, welcher wohl darin zu finden wäre, nicht dasz der Schwefel, aber wohl in dem Schwefel, eben dasselbige brennende Grundwesen sei, was auch in den Metallen, ja allen verbrennlichen Dingen, das wahre eigentliche und specifique brennliche Hauptwesen ausmachtet." Verder: „es ist vor die Augen zu legen, dasz sowohl in dem Fett, da man die Schuhe mit schmieret, als in dem Schwefel aus den Bergwerken, und allen verbrennlichen halben und ganzen Metallen in der That einerlei und eben dasselbige Wesen sei, was die Verbrennlichkeit eigentlichst giebt und machet."

Het daadzakelijke bewijs van het verschil tusschen zwavel en phlogiston vindt hij in de omstandigheid, dat men metaalkalk wel met het laatste, maar niet met het eerste kan verbinden, en dat de verbinding van metaalkalk met phlogiston (regulinisch metaal) volkomen in salpeterzuur oplost, de zwavelmetalen onder achterlating van zwavel.

Het gemak, waardoor eene menigte verschijnselen door deze theorie konden verklaard worden, en het grootte gezag van Stahl waren oorzaak, dat zij vrij spoedig algemeen werd aangenomen. Eenige, vooral Fransche scheikundigen stemden in met de hoofdzaak, maar verkozen de oudere benaming te behouden. Zoo noemt Homberg (1703) het brandbare principe der metalen nog steeds zwavel, wel te onderscheiden van de gewone zwavel, die hij noemt *Soufre du soufre commun*. Geoffroy spreekt (1718) van *soufre principe of principe huileux*.

Boerhaave verwierp de phlogiston-theorie, maar heeft hetzelfde denkbeeld over de samenstelling der zwavel. In zijne *Elementa chemiae* (1732) vindt men: „*si acidum (zwavelzuur) pingui jungitur oleo, dat sulphur, si terrae calcariae alumen generat, si ferro dat vitriolum, si aeri, chalcantum generat.*”

In het midden der vorige eeuw is de phlogiston-theorie algemeen aangenomen, en met haar de samenstelling van zwavel uit phlogiston

en zwavelzuur. Stahl had eveneens getracht te bewijzen, dat bij de oplossing van metalen in zuren deze laatste zich eenvoudig met het metaal verbinden, en dat hierdoor de metaalzouten ontstaan. De verbinding van zwavelzuur met phlogiston werd volgens dit principe ook een zout genoemd; zoo heet zwavel in dien tijd zwavelzuur-phlogiston.

Het zwavelzuur werd als een element van de tweede orde beschouwd, als primitiefzuur (door Stahl zelfs als een bestanddeel der dampkringslucht). Verbinding met weinig phlogiston leverde het zwaveligzuur, met meer de gewone zwavel. Zwaveligzuur werd ook gephlogistiseerd vitrioolzuur genoemd.

Eenige stemmen verhieven zich van tijd tot tijd tegen het aannemen van zwavelzuur als een element, maar vonden geen gehoor. Van deze vermeld ik alleen die van Mayow. Deze geleerde ontwikkelde in de hoofdzaak de theorie, die eene eeuw later als de ware werd erkend. Hij kende de samenstelling der dampkringslucht uit twee bestanddeelen, het eene geschikt, om de verbranding te onderhouden, spiritus nitro-aëreus, het andere niet. Hij weet dat deze spiritus in het salpeter bevat is, dat hij bij de verkalking der metalen zich met dit verbindt, en dat hij bij de ademhaling aan de dampkringslucht onttrokken wordt. In 1669 zegt hij in zijn *Tractatus de sal nitro et spiritu nitro-aëreo*, dat de

zwavel geen zwavelzuur bevat, maar dat integendeel zwavel een bestanddeel van het zuur is. Zwavel kan zich volgens hem zonder opbruising en zonder neutralisatie met loogzout vereenigen, hetgeen niet zou gebeuren, zoo er in de zwavel een sterk zuur, als zwavelzuur, vorhanden was. Verder zegt hij, dat zwavelzuur ontstaat door de verbinding van zwavel met zijne spiritus nitro-aëreus.

Het is bijna onbegrijpelijk, dat deze zoo duidelijke opvatting zoo weinig aanhangers vond, en dat, om haar onherroepelijk te doen aannemen, eerst eene betere kennis der zuurstof, door Priestley en Scheele geleverd, moest verkregen worden, gepaard met de strenge toepassing van quantitative analyse op de verklaring der verschijnselen, door Lavoisier later ingevoerd.

In 1772 deelt Lavoisier aan de Fransche Akademie als een nieuwe ontdekking mede, dat zwavel bij de verbranding in gewigt toeneemt. In 1775 geeft hij de zamenstelling der dampkringslucht aan, volgens hem door oorspronkelijke nasporingen gevonden, ofschoon het blijkt, dat hij met de onderzoekingen van Priestley over de zuurstof kon bekend zijn.

Onder de ontdekkingen, die het gevolg waren van het beter inzicht in hetgeen verbranding is, volgde al zeer spoedig, (1777) die van de zamenstelling van het zwavelzuur. Ook deze werd door Lavoisier gemaakt. Hij ontleedde het zwavelzuur

in zwaveligzuur en zuurstof door verhitting van vitrioololie en kwikzilver. Het zich ontwikkelende zwaveligzuur werd opgevangen. De zamenstelling van het laatste was hem bekend, waaruit dus die van het zwavelzuur volgde, omdat de verloren zuurstof aan het kwikzilver was gebonden.

De eerste bepalingen van de hoeveelheden zwavel en zuurstof, die zich tot zwavelzuur verbinden, waren verre van naauwkeurig. Berthollet geeft (1782) op 69 zwavel op 31 zuurstof, Thénard 55,6 op 44,5, Buchholz (1803) 42,5 op 57,5, en Klaproth (1804) 42,3 of 57,7. Nadat de onderzoekingen van Proust en Dalton het voorhanden zijn van eenvoudige verhoudingen tusschen de zamenstellende bestanddeelen der ligchamen hadden leeren kennen, en hunne resultaten de atomistische theorie hadden doen geboren worden, vond men meer en meer de verhouding 40 op 60.

Zoo was dan eindelijk de zwavel als een enkelvoudig ligchaam erkend door de antiphlogistische school. Het eeuwen lang ingewortelde denkbeeld, dat bij de verbranding de ligchamen in hunne bestanddeelen moesten ontleed worden, waarvan de phlogiston-theorie eene laatste uiting is, was opgegeven, en daarmede te gelijk een beter inzicht verkregen in alle ligchamen, die zich bij de verbranding vormen.

Het ontstaan van zwaveligzuur bij de ver-

branding van zwavel in de lucht, het vormen van zwavelzuur uit zwaveligzuur in de lucht, en door verbranding van zwavel met salpeter werd duidelijk: vraagstukken, op wier oplossing, de vroegere scheikundigen te vergeefs hunne krachten hadden beproefd. Omdat de zwavel van het oogenblik, dat men de scheikunde wetenschappelijk beoefende (8^{ste} eeuw), bij nagenoeg alle bewerkingen een hoofdrol speelde, of vermoed werd te spelen, zou eene uitvoerige beschrijving van de verschillende gevoelens, die over haar en hare verbindingen bestaan hebben, de gehele geschiedenis der Chemie omvatten.

Het belangrijke in theoretisch opzigt ontleent zij aan de verklaringen van de verschijnselen, die zich bij hare veelvuldige aanwending in de practische scheikunde voordeden. Geen wonder dus, dat vele feiten, op haar betrekkelijk, in den loop der tijden waren bekend geworden. Laten wij nagaan, welke eigenschappen van de zwavel en hare verbindingen voor den val der phlogiston-theorie bekend waren, ten einde later eenige bijzondere verbindingen, meer met ons onderzoek in verband staande, naauwkeuriger te behandelen.

Het hoofddoel der Alchimisten bestond in het vinden van middelen, om de onedele metalen in edele om te zetten. Volgens het eerst aangenomen gevoelen bestonden alle metalen uit zwavel en kwikzilver in verschillende verhou-

dingen en zuiverheid. Wel werden onder deze namen niet altijd gewone zwavel en kwikzilver verstaan, maar in allen gevalle stoffen, die er zeer mede moesten overeenkomen, en er het gemakkelijkst uit konden worden bereid. De kunst, om goud en zilver te maken, bestond alleen in het zuiveren der beide bestanddeelen en het vinden der juiste verhouding. De verbindingen der zwavel met de metalen moesten dus reeds vroeg bekend zijn. Geber weet, dat zwavel zich met vele metalen verbindt, dat zij daarbij aan gewigt toenemen, en van kleur veranderen. (koper wordt geel en kwikzilver rood, zie pag. 6).

Albertus magnus (13^{de} eeuw) geeft aan, dat alle metalen, behalve goud, zich met zwavel verbinden, zoo men ze gesmolten er mede in aanraking brengt. Hij schijnt reeds het zwavelgehalte van sommige natuurlijke zwavelmetalen erkend te hebben. Hij noemt ze in het algemeen Marchasita, en zegt er van in zijn schrift *De rebus Metallicis*: „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 suscepit illam, priusquam inflammatione sulphuris inflammetur et ardeat.”

Basilus Valentinus (2^{de} helft 15^{de} eeuw) weet, dat zwavel en arsenik zamen een rood ligchaam

vormen, en leert het sulphur auratum bereiden. Hij spreekt over de bereiding van zwavellever langs droogen en natten weg als over eene bekende zaak. De naam zwavellever komt het eerst bij hem voor. Hij weet, dat in de ruwe spiesglans gewone zwavel voorkomt; „ein Schwefel, welcher da brennt, wie ein anderer gemeiner Schwefel, so dasz man Büchsenpulver daraus bereiten kann”. Ook de wijze, om zwavel te bereiden en te zuiveren, werd langzamerhand verbeterd, terwijl men tevens meerdere bijzonderheden leerde kennen. Geber weet door koking van zwavel met houtasch en levenden kalk eene verbinding te bereiden, waaruit door azijn zuivere zwavel wordt afgescheiden: „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.” Ook noemt hij koningswater als oplosmiddel voor zwavel. Albertus Magnus weet zwavel door sublimatie te zuiveren. Raymundus Lullius (1235 tot 1315) meldt, dat zwavel in sterk salpeterzuur oplost; Basilius, dat dit eveneens geschiedt in

olijfolie, jeneverbessenolie, lijnolie en terpentijn. Door destillatie van zwavel, kalk en salmiak verkrijgt hij zwavelammonium: „von grauen (zwavel) Pulver und calx viva ana ein Pfund, Salmiak den vierdten Theil darunter gerieben, giebt ein herrlich roth Oel, das da figirt und gradirt.” In het begin der 17^{de} eeuw wordt dit praeparaat door Beguin vermeld. Naar hem heet het spiritus fumans sulphuratus of spiritus sulphuris volatilis Beguini. Ook van Helmont en Boyle kenden dit ligchaam. De laatste geeft aan, dat zijne dampen lood- en zilveroplossingen zwart maken. Latere chemici noemden het ook wel Spiritus fumans Boylii.

Libavius geeft 1595 in zijne Alchymia het volgende voorschrift voor de bereiding van zwavellever: „sulphur vivum miscetur cum pari aqua salis tartari; coquantur donec coloratur aqua. Filtratur, coagulatur in sanguineam massam.” Hij waarschuwt voor zwaveldampen; „cerussatae facies caveant sibi a fuma sulphuris, quo denigrantur.”

Glauber (1604—1668) levert vele waarnemingen over de oplossing van metalen in zwavellever bij hooge temperatuur. Hij stelt eene zwavellever daar uit het door hem gevonden en naar hem benoemd zout, door verhitting met kool. Hij kan niet genoeg de wonderlijke eigenschappen van zijn zout roemen. Zoo zegt hij 1658 in het werk De natura salium: mein

sal mirabile solviret (met kool) nicht allein alle Metalle, sondern auch alle Steine und Beine, ja selbst die Kohlen." Hij beschrijft zeer juist de ontleding van een mengsel van sublimaat en zwavelantimonium door hitte, waarbij cinnaber en byturum antimonii ontstaan. Mayow geeft 1669 aan, dat in eene zwavellever-oplossing zich langzamerhand zwavelzuur vormt.

Kunkel maakt 1716 in zijn *Laboratorium chemicum* opmerkzaam op de vuurverschijnselen, ontstaan bij de verhitting van tin, lood, koper en antimonium met zwavel, hetgeen ook reeds door van Helmont was opgemerkt bij het roosten van lood en kwikzilver met zwavel. Eerst later, bij het opstellen der verbrandings-theorie door de antiphlogistici, werden deze feiten van gewigt. Kunkel scheidde uit de ruwe spiesglans zwavel door verhitting met zwavelzuur af.

Zooals wij zagen werd de studie der zwavelverbindingen door Stahl de grond der phlogiston-theorie. De proef, op pag. 17 vermeld, komt voor in het in 1679 uitgegeven werk, getiteld: *Zymotechnia fundamentalis seu fermentationis theoria generalis, qua nobilissimae hujus artis causae et effectus eruuntur, simulque experimentum novum, sulphur rerum arte producendi, et alia utilia experimenta atque observata eruuntur*. In zijn specimen *Becherianum* (1702) wordt de phlogiston-theorie verder ontwikkeld. Hij definiëert hierin eene zwavellever als volgt:

„hepar sulphuris, id est sulphur alcalino sali annexum." Van zwavel zegt hij: „sulphur inflammabili suo spoliato est acidum sal, spiritus aut olei sulphuris, nomine famosum. Hoc acidum, si quodcumque modo cum inflammabili substantia subtiliter subigitur et intimius permiscetur, fit iterum sulphur." Hij erkent het ligchaam, ontstaan door desoxydatie van een zwavelzuur zout door kool, als eene ware zwavellever, en verklaart dit naar zijne theorie: „alcali adhibitum erat pro acido ligando; hoc acidum vero cum inflammabili e carbonibus abijt in sulphur, fit itaque hepar sulphuris." In 1718 verscheen van hem een werk over de zwavel, getiteld: Zufällige Gedanken und nützliche Bedenken über den Streit von dem sogenannten Sulphure. Hierin vindt men het volgende over de werking van gesmolten zwavellevers op metalen: „Wenn man von diesem übersättigtem geschwefelten Salz, soviel man nun will, fließen (smelten) lässt, und von einigen Metalle, welches es auch (auszer Quecksilber) seye, darein wirft, so solviret es sich darinnen mit einer Helligkeit während des Angriffes." Verder: „wenn man nicht mehr Schwefel zu dem Alkali mischt, als es eben für sich erhalten kan, und sodann die Metalle dergestalt damit tractiret, so greift er solche äusserzt wenig oder gar nicht an." Hij meent door de werking der smeltende zwavelalcaliën op goud te kunnen verklaren, hoe Mozes den Israëlieten het gouden

kalt in water te drinken gaf. Exodus XXXII. 20. Bepaald geeft hij aan, dat een zwavelmetaal uit regulinisch metaal en zwavel bestaat; een metaal-oxyd kan zich volgens hem niet met zwavel vereenigen. Ook geeft hij eene proef aan, waardoor hij de verschillende verwantschap van zwavel tot metalen op hoogere temperatuur bewijst. Uit cinnaber wordt door antimonium het kwikzilver uitgedreven; uit het gevormde zwavelantimonium door zilver het antimonium; uit het zwavelzilver door lood het zilver; uit het zwavellood door koper het lood, en uit zwavelkoper door ijzer (onder toevoeging van antimonium om de smelbaarheid te bevorderen) het koper. Uit het gevormde zwavelijzer wordt door salpeterzuur de zwavel wederom afgescheiden.

Boerhaave, ofschoon de phlogiston-theorie niet aannemende, waartegen hij zelfs waarschuwt¹⁾, heeft evenwel ongeveer dezelfde beschouwing als Stahl over de samenstelling der zwavel, en de vorming van zwavellever door gloeiing van alcali met zwavel. In plaats van phlogiston stelt hij oleum. In zijne *Elementa chemiae* (1732)

¹⁾ Hij zegt, over de theorie der verbranding sprekende: „Oportebit abstinere quam severissime ab omni speculatione in sola mente nata, neque indulgere quam minimum ulli, utcunque plausibili, figmento, nulli servire precario assumtae sententiae, nisi volumus per dubia nosmet incertos dare et praecipites.

vindt men: „Alcali fixum, igne actuosum, sulphuri per ignem fuso, per intima mistum, extrahit inde acidum, sibi unit. Mox natura sulphuris resoluta in suo duo separata principia. Atque oleum hic non manet seorsum, sed unitum intime sali alcalino et acido, ut ortus ita sit subito mirus sapo, acido, alcali et oleo constans.” In de 18^{de} eeuw noemt men de zwavellevers dikwijls zeepen. In hetzelfde werk vermeldt hij het oplossen van zwavel in sterke ammoniak-oplossing; van de zwavelmetalen zegt hij, dat zij uit regulinisch metaal en „verum sulphur fossile” bestaan. Hij noemt ze semimitalla sulphurea.

De verbinding van zwavel met de alcalische aardmetalen schijnt veel later bekend geweest te zijn, dan die met alcaliën.

Het eerst wordt melding gemaakt van zwavelbarium, zonder dat men de samenstelling hiervan kende. In 1602 werd door een schoenmaker te Bologne de ontdekking gemaakt, dat door gloeiing van zwaarspaht met brandbare stoffen een steen ontstaat, die in het donker licht geeft. De bereiding, eerst een geheim, werd door Peter Potier in 1622 bekend gemaakt. Men noemde het praeparaat lapis solaris of Bologneeschen steen.

In de 17^{de} eeuw was de bereiding van kalkzwavellever bekend. Uit de langs natten weg verkregene bereidde men gewoonlijk de lac sulfuris. Langs droogen weg schijnt de vorming

dezer zwavellever het eerst bekend te zijn geworden door F. Hoffmann, die in zijne *Demonstrationes curiosae* (1700) aangeeft, dat men uit een, ook in Duitschland voorkomend mineraal (waarschijnlijk gyps), een phosphor als den Bologneeschen steen kan maken. In 1750 geeft Markgraaf op, dat men uit gyps door gloeijen met kool een lichtsteen kan bereiden. Ook uit zwaarspaht verkreeg hij op dezelfde wijze eene zwavellever. In 1768 leerde Canton door gloeijen van gebrande oesterschalen met zwavel den naar hem benoemden Cantonschen phosphor bereiden.

Ofschoon de ontwikkeling van zwavelwaterstof reeds moet opgemerkt zijn bij de bereiding van lae sulphuris, wordt evenwel van den eigenaardigen reuk eerst later gesproken. Eerst in 1722 zegt Hoffmann bij de bereiding van zwavelmelk: „sulphur solvitur facile in lixivio, et cum acido summo cum foetore, wie faule Eier, in pulverem lividum praecipitatur.” De eigenschap, van zilver zwart te maken, wordt eerst door Libavius (1595), en naderhand door meer andere schrijvers vermeld. Men noemde het gas toen zwavelleverlucht. Dat het brandbaar is, meldt Meijer (1766) in zijne *Chemische Versuchen zur Erkenntnisz des Kalks*. Hij meende, dat de brandbaarheid ontstond door het mechanisch medevoeren van kleine deeltjes zwavel bij de heftige gasontwikkeling. Rouëlle, die eveneens de brandbaarheid van zwavelwaterstof had opge-

merkt, meende dat het gas door wasschen met water zijn zwavelgehalte verloor, en er dan gewone brandbare lucht, waterstof, overbleef. Hij kent zijne oplosbaarheid in water en giftige eigenschappen. Hij weet, dat de oplossing in water na lang staan zwavel afzet, en maakt opmerkzaam op de overeenkomst van de hepatische lucht, met die, welke zich uit sommige bronnen ontwikkelt.

Door Scheele wordt de kennis der zwavelverbindingen zeer uitgebreid. Vooral was het zwavelwaterstof een voorwerp zijner onderzoekingen (voorkomende in de verhandeling over lucht en vuur. 1777). Hij bereidde het uit zwavellevers, uit zwavelmangaan en zwavelijzer. Ook weet hij, dat het gevormd wordt, wanneer men zwavel in waterstof verhit, en dat er door chloor en salpeterzuur zwavel uit kan worden afgescheiden. Even als Scheele leerde ook Bergmann vele bijzonderheden kennen van zwavelwaterstof, vooral betreffende de reactien van dit gas op metaaloplossingen. Hij bewees zijne identiteit met het gas, in zwavelbronnen voorkomende. (*Dissertatio de aquis medicatis calidis arte paradisi*. 1778). Scheele meende, dat zwavelwaterstof was zamengesteld uit zwavel, phlogiston en warmtestof. Hij bedient zich van zwavellever ter opslorping van de zuurstof der lucht. Hij vindt, dat hierbij zwavelzuur gevormd wordt, en verklaart dit, door aan te nemen, dat de lucht het

phlogiston tot zich trekt, en dat daardoor uit de zwavel het zwavelzuur vrij wordt. Ook werd door hem de verbinding der waterstof met meer zwavel ondekt. Hij meent, dat de olieachtige consistentie een gevolg is van de mindere hoeveelheid phlogiston en warmte, die met zwavel verbonden zijn, vergeleken met de hoeveelheid in de zwavelverlucht voorhanden.

In het begin der 18^{de} eeuw komt eerst de zwavelwaterstof als reagens in aanwending. Johann Zeller, professor te Tübingen, geeft in zijne *Dissertatio de docimasia vini lithagyrio mangonisati* een praeparaat op, om lood in wijn te ontdekken, waarvan de bereiding en de werking op lood oplossing reeds 1653 door Borel was beschreven. Het voorschrift zegt, een once auripigment en twee oncen gepoederden gebranden kalk met zooveel water gedurende een kwartier te koken, dat men twee oncen heldere vloeistof kan afgieten. Men noemde dit praeparaat het Wurtembergische wijnproefvocht. Tevens geeft Zeller aan, dat men ook andere zwavellevers voor hetzelfde doel kan gebruiken. Men hield de uitspraak, op de aanwending van dit middel gegrond, voor onfeilbaar, totdat Delius (1779) aantoonde, dat men er ook een neerslag mede kan verkrijgen, wanneer de vloeistof vrij is van lood. Als gevolg van de betere kennis van de zwavelwaterstof, vooral door Scheele en Bergmann verkregen, was het natuurlijk, dat men spoedig

zwavelwaterstof zelve in de plaats van zwavellever als reagens voorsloeg. Dit werd nagenoeg gelijktijdig door Fourcroy en Hahnemann gedaan, in 1787. De eerste beval zwavelwaterstof in water opgelost aan en de laatste zwavelwaterstof in zure oplossing, waardoor hij zich vrijwaarde van de verwisseling van ijzer en lood. Het proefvocht van Hahnemann werd eerst bereid uit kalkzwavellever, water, wijnsteen en zoutzuur; later (1795) uit kalkzwavellever en eene oplossing van wijnsteen zuur.

Gelijktijdig met Scheele hebben de onderzoekingen van Lavoisier plaats, die weldra de geheele wetenschap hervormen, en voor altijd de gelegenheid afsnijden voor verklaringen, waarmede zich uitstekende scheikundigen vergenoegden, wanneer er het phlogiston mede gemoeid was. Zoo was Scheele tot de verbinding van warmtestof met phlogiston geraakt, door de noodzakelijkheid, om de vermindering in volumen van de lucht te verklaren, wanneer er phosphorus in was verbrand. De samenstelling der dampkringslucht uit twee bestanddeelen, waarvan hij de zuurstof de vuurlucht noemde, was hem bekend. Bij de verbranding verdween, volgens de theorie, het phlogiston, terwijl eene gedephlogistiscerde stof, hier het phosphorzuur, terug bleef. Vanwaar de vermindering van het volumen lucht, daar waar veeleer vermeerdering te verwachten was door het vrijworden van

phlogiston? Hij zag, dat de vuurlucht was verdwenen, en meende nu, dat het phlogiston zich met een bestanddeel, het salinische, der vuurlucht tot warmte had vereenigd, die door het glas konde ontwijken, terwijl het andere bestanddeel, water, zich met de overblijvende stof had verbonden. Phlogiston met veel warmte stelde het licht daar, met weinig de waterstof. Bij de verbranding van dit laatste verbond zich het phlogiston met het eene bestanddeel der vuurlucht tot warmte en licht, terwijl het andere, het water, zich daarbij afscheidde. Ook de ontwikkeling van licht bij verhitting van zwavel met ijzer en lood werd door Scheele verklaard uit de verbinding van het phlogiston der metalen met warmte tot licht.

Eene enkele naauwkeurige quantitatieve bepaling, waaruit moest blijken, dat de verbruikte hoeveelheden waterstof en vuurlucht evenveel wegen als het gevormde water, zou voldoende geweest zijn, hem het onhoudbare zijner opvatting te doen inzien. Zijne theorie verschilt evenwel van die van Stahl in zooverre, dat hij bij de verbranding niet enkel eene scheiding der bestanddeelen, maar eene verbinding en scheiding tegelijk aannam. Zij stelt dus in dit opzigt een overgang daar tot de antiphlogistische theorie, waarbij de verbranding enkel als verbinding met zuurstof werd opgevat.

Bij de pogingen, om het phlogiston te behouden,

ziet men er door de verschillende voorstanders verschillende beteekenis aan geven. Dit hebben zij alle in hunne verklaringen gemeen, dat hun phlogiston niet meer dat van Stahl is. Zeer verbreid was de meening, dat de waterstof identisch was met het phlogiston. De vrij aanneemelijke grond voor deze opvatting bestond in het volgende. Men had leeren inzien, dat het gevoelen van Stahl, dat 'de zuren zich enkel met metalen tot zouten konden verbinden, en niet met metaalkalken, onjuist was. Integendeel wist men, dat een metaal met een zuur geen zout vormde, of het moest eerst tot kalk zijn overgegaan, zijn phlogiston hebben verloren. Dit meende men terug te vinden in de waterstof, die zich bij de oplossing van sommige metalen in zuren ontwikkelt. Lavoisier kon van dit verschijnsel geene rekenschap geven, tot dat Cavendish's ontdekking van de samenstelling van het water (1781) hem dit mogelijk maakte. Zijne theorie verkreeg door de kennis van dit feit grooten steun, nu ook alle verschijnselen, waarin het water een rol speelt, door hem konden worden toegelicht.

Gedurende dit overgangstijdperk, dat men van 1780 tot 1800 kan stellen, werden zwavel en zwavelverbindingen door verschillende chemici, zoowel phlogistici als antiphlogistici, bestudeerd.

Gengembre biedt in 1785 aan de Parijsche Academie eene verhandeling aan, waarin hij de

zamenstelling van zwavelwaterstof uit zwavel, waterstof en warmtestof trachtte te bewijzen. Het was hetzelfde gevoelen als van Scheele, met verandering van den naam phlogiston in waterstof. Hij meende, dat het ontwikkelen van zwavelwaterstof uit zwavellever door de inwerking van een zuur moest toegeschreven worden aan gelijktijdige ontleding van water. Het zuur zou zich verbinden met het alcali, en de vrij wordende zwavel gedeeltelijk met de waterstof van het water tot zwavelwaterstof, gedeeltelijk met de overblijvende zuurstof tot zwavelzuur. Hij noemde nu de zwavelwaterstof „hydrogène sulfuré”, welke benaming in andere talen is overgegaan.

Kirwan kwam (1786) tegen deze samenstelling van zwavelwaterstof op. Hij meende, dat het gas, uit zwavellever bereid, in het geheel geen waterstof bevatte, wel dat uit zwavelijzer, maar dan nog slechts mechanisch er bij gemengd. Het bestond volgens hem alleen uit zwavel, door warmtestof luchtvormig gemaakt. Hij leerde de zure reactie van het gas kennen. Zeer nauwkeurig bestudeert hij de inwerking op metaaloplossingen. Hij bereidt zwavelammonium door zwavelwaterstof op gas ammoniacum te laten inwerken, en toont aan, dat het zich eveneens met alcaliën en alcalische aarden kan verbinden.

In 1787 werd de nieuwe nomenclatuur, gegrond op antiphlogistische grondslagen, inge-

voerd door Guyton de Morveau, Lavoisier, Fourcroy en Berthollet. Hierin bekwamen de zwavellevers den naam van sulfures alcalins et terreux. In dezen naam lag opgesloten, dat men zich voorstelde, dat zwavel zich direct met het alcali verbond, eene voorstelling, die tot veel verwarring aanleiding gaf, en eerst voor een beter inzicht kon plaats maken, toen de zamenstelling der alcaliën door Davy in 1807 werd ontdekt. Men huldigde in de nieuwe nomenclatuur het gevoelen, dat zwavel zich met metaaloxiden kan vereenigen, ofschoon reeds Stahl en Boerhaave de mogelijkheid eener zoodanige verbinding ontkend hadden. Het gele zwavelarsenik werd genoemd oxyde d'arsenic sulfuré jaune, evenals Becher het beschouwt (1669) in de *Physica subterranea*: „Auripigmentum arsenicum (wit) est, nisi quod accedat terra sulphuris communis.” Guyton de Morveau bevestigt in 1783 de opgave van Dehne (1781), dat men zwavelzink kan verkrijgen, door zinkkalk met zwavel te verhitten. Hij meent, dat ook in zinkblende verkalkt zink voorhanden is.

Het was natuurlijk, dat men na de ontdekking der zuurstof, en het bekend worden der belangrijke rol, die zij bij scheikundige verbindingen en ontledingen speelt, haar in de meest verschillende ligchamen trachtte aan te toonen. Hierin deelden ook de zwavelverbindingen.

In 1797 werd door Fourcroy en Vauquelin

een uitvoerig onderzoek gedaan over zwavelig-zuur en zijne zouten ¹⁾. Zij geven bij de inwerking van zwaveligzuur op zwavelwaterstof op, dat beide gassen, in behoorlijke verhouding gemengd, elkander volkomen kunnen ontleden, onder vorming van water en depositie van zwavel.

Een jaar later geeft Berthollet ²⁾ onderzoekingen, maar vooral beschouwingen, over de zamenstelling der zwavelalcaliën, die langen tijd als de ware hebben gegolden en slechts langzamerhand door andere zijn vervangen. Zij moeten hier eenigzins uitvoeriger besproken worden.

De zwavelwaterstof, door hem in 1785 reeds vrij van zuurstof verklaard, wordt nu bewezen een waar zuur te zijn. Onder de bewijzen hiervoor behoort ook de verbinding met alcalien. Hij verkrijgt ze door zwavelwaterstof door de oplossing van een alcali of eene alcalische aarde te drijven, en te verwarmen tot de overvloedige zwavelwaterstof is verdreven. Hij noemt deze verbindingen „hydrosulfures”, waarmede hij wil uitdrukken, dat het verbindingen zijn van zwavelwaterstof met het alcali, in tegenstelling van de verbindingen die verkregen worden door zwavel met het alcali te smelten, die eenvoudig „sulfures” worden genoemd. De zwavelwaterstof verbindt zich sterker met het alcali dan de zwa-

¹⁾ Ann. de Chim. T. 24, p. 229.

²⁾ Ann. de Chim. T. 25, p. 233.

vel, omdat zwavelwaterstof de zwavel uit de zwavelalcaliën afscheidt, maar niet alle zwavel; „une portion est retenue et forme une combinaison triple avec la base et l'hydrogène sulfuré”. Hij merkt op, dat de alcalische „hydrosulfures” in de zouten der alcalische aarden geen praecipitaat geven, en in die der eigenlijke aarden wel. Hij slaat voor hierdoor deze lichamen van elkander te scheiden: eene methode, die ook nu nog gevolgd wordt.

De zwavelwaterstof kan men verkrijgen door zwavel met kool, met olie, suiker, enz. te destilleeren. Hierbij wordt de waterstof door de kool (men meende dat kool altijd waterstof moest bevatten) of door de organische groep geleverd. Hij zegt „je regarde ces faits comme suffisamment établies”.

Eene andere wijze van vorming van zwavelwaterstof wordt door hem zelven onderzocht, n. l. die bij de oplossing van zwavelalcaliën in water voorkomende. Hij meent, dat hierbij de zwavel het water ontleedt, dat de waterstof zich met zwavel tot zwavelwaterstof verbindt, en de zuurstof eene andere hoeveelheid zwavel tot zuur oxydeert, op dezelfde wijze als gebeurt bij de werking van phosphorus op alcaliën. Hij haalt eene proef van Fourcroy aan, als bewijs, dat in de gesmolten zwavelalcaliën geen zwavelwaterstof voorhanden is. Hierbij werden ze gegloeid met arsenikzuur en boriumzuur zonder zwavelwaterstof te ontwikkelen. Ook de autori-

teit der Hollandsche scheikundigen wordt ingeroepen. Zij verklaren eveneens, dat drooge zwavelalcaliën geen zwavelwaterstof bevatten, maar dat zij zich eerst vormt, wanneer men ze in water oplost, terwijl het nu bijgevoegde zuur de reeds gevormde zwavelwaterstof slechts uitdrijft. Om dit punt uit te maken lost Berthollet sterk gegloeide zwavelpotasch in alcohol op. Er blijft een residu over, uit zwavelzure potasch bestaande. De alcoholische oplossing laat zwavel vallen bij toevoeging van water. Zoo er nu zoutzuur wordt toegevoegd, ontwikkelt er zich zwavelwaterstof en praecipiteert op nieuw zwavel. De afgefiltreerde vloeistof geeft met chloorbarium geen praecipitaat, waaruit volgt, dat er zich geen zwavelzuur, noch zwaveligzuur (?), heeft gevormd. De zwavelwaterstof was dus bij de toevoeging van water reeds gevormd voorhanden, anders zou er zich bij de ontleding van het water ook eene zuurstofverbinding van zwavel hebben moeten vormen. Zwavelwaterstof is in drooge zwavelalcaliën niet aanwezig; het is niet ontstaan bij de inwerking van water of van het zuur; er schiet dus niets anders over dan de vorming uit den alcohol.

Dat de zwavelalcaliën niet zonder ontleding oplossen, meent hij nog uit andere feiten te mogen aannemen. Wanneer men versch bereide „sulfure de baryte” oplost en uitdampt, verkrijgt men kristallen, die, in de pers tusschen vloeipapier uitgedrukt, zouden bestaan uit „hydro-

sulfure de baryte," terwijl in oplossing zouden blijven „sulfure de baryte" en eene vrij groote hoeveelheid zwavelwaterstof. Deze laatste zou ook de oorzaak zijn, dat het alcali zich met nog meer zwavel kan verbinden. Dit leidt hij af uit de daadzaak, dat een alcali in de koude geen zwavel oplost, wel zoo het eerst aan zwavelwaterstof is gebonden, en uit de praccipitatie van zwavel uit eene oplossing van „sulfure de potasse" wanneer er chloor door wordt gevoerd. Hierbij zou de waterstof van de zwavelwaterstof zich met het chloor verbinden, en dus het ligchaam worden weggenomen, waardoor de vereeniging van meer zwavel met alcali kan tot stand komen. Dit geeft ook rekenschap van het feit, dat zwavelwaterstof, ofschoon zich sterker met alcaliën verbindende dan zwavel, uit deze verbinding niet alle zwavel neerslaat. Hij komt tot de volgende uitspraak: „Les sulfures alcalins ou les combinaisons du soufre avec une base alcaline ne peuvent exister que dans l'état sec; dès qu'on les dissout par l'eau il se forme de l'hydrogène sulfuré, et je désigne cette combinaison du soufre et de l'hydrogène sulfuré avec une base par le nom de sulfure hydrogéné. Nous avons donc des sulfures, des hydrosulfures, et des sulfures hydrogénés Il est d'autant plus convenable d'indiquer l'existence de l'hydrogène sulfuré dans le sulfure hydrogéné, que c'est par son moyen, que le soufre reste uni à l'alcali et à l'eau."

Het zwavelammonium, of de *Liquor fumans Boylii*, wordt ook een bewijs voor zijne stelling. Ammonia alleen lost zwavel niet op, wèl zoo zij met zwavelwaterstof is verbonden, en ook hier vormt zich weder „de combinaison triple” van zwavel, ammoniak en zwavelwaterstof. „Le soufre hydrogéné,” door Scheele ontdekt, is hem een direct bewijs van de neiging van zwavelwaterstof, om zwavel te binden. Potassa met „soufre hydrogéné” gemengd vormt een „sulfure hydrogéné de potasse”. Over de decompositie „des sulfures hydrogénés et des hydrosulfures” sprekende, begint hij met te zeggen, dat zwavelwaterstof door zuurstof niet wordt ontleed, ook niet zoo zij in water is opgelost. Bij aanraking der waterige oplossing met de lucht diffundeert zij alleen in de bovenstaande atmosfeer. Hij leidt dit af uit eene proef, waarbij zwavelwaterstofwater, gedurende drie maanden in eene flesch met zuurstof besloten, met chloorbarium geen praecipitaat gaf, terwijl de bovenstaande lucht eene gloeiende kool even goed deed ontvlammen als zuivere zuurstof. Hij weet evenwel, dat zwavelwaterstofwater op den duur zwavel afzet, maar stapt over dit verschijnsel heen.

Aan alcaliën gebonden gedraagt de zwavelwaterstof zich anders. Buiten toetreding der lucht blijven de „hydrosulphures” kleurloos, bij toetreding wordt een gedeelte der waterstof geoxydeerd, de vrijwordende zwavel verbindt zich met het onont-

leed blijvende, en er vormt zich nu een „sulfure hydrogène,” herkenbaar aan het door bijvoeging van zuren ontstaand praecipitaat van zwavel. De oxydatie der waterstof gaat ook nu nog voort, maar tegelijk oxydeert zich de zwavel, zoodat er zich zwaveligzuur, geen zwavelzuur, vormt, terwijl een ander gedeelte zwavel wordt gepraecipiteerd. Hij meent tot deze omzettingen te mogen besluiten, omdat hij in versch bereide „sulfure hydrogène” nooit zwaveligzuur vond, en omdat na eenigen tijd verblijven aan de lucht, evenals bij de „hydrosulfures”, bijvoeging van zoutzuur er zwaveligzuur uit doet ontwikkelen. Dat men het zwaveligzuur eerst na eenigen tijd bespeurt, verklaart hij uit de werking van zwavelwaterstof op zwaveligzuur, waardoor eerst de zwavelwaterstof moet verdwenen zijn, voordat het zwaveligzuur kan merkbaar worden.

De „sulfures hydrogènes,” ontstaan door ontleding der „hydrosulfures” aan de lucht, en die door oplossing van „sulphures” in water, zouden van elkander verschillen, doordien de eerste altijd een gedeelte zwavelwaterstof zouden behouden, de laatste niet.

Hij zegt: „on voit donc, que le gaz oxygène tend plutôt à dissoudre à une température basse l'hydrogène sulfuré qu'à le decomposer, mais que c'est la présence de la base alcaline, qui détermine une prompte décomposition, et cela par la tendance, qu'elle a à se combiner avec l'acide, qui doit se former.”

Bij het bespreken der werking van zwavel en zwavelwaterstof op metalen zegt hij: „les métaux se combinent avec le soufre, soit dans l'état métallique, soit dans l'état d'oxyde.” Het „sulfure noir de fer” verkeert in het eerste, de pyriten verkeeren in het laatste geval. Zwavelwaterstof verbindt zich als zoodanig met kwikzilver en zilver, maar meest met de oxyden der metalen. De inwerking der lucht en der zuren geschiedt geheel naar zijne theorie van onbepaalde verbindingen: „de ces circonstances indéterminées nâit une grande variété dans la nature des hydrosulfures métalliques.” Hij beschrijft vervolgens de werking van zwavelwaterstof, „sulfures hydrogènés” en „hydrosulfures” op metaaloplossingen. De zwavelverbindingen van antimonium (kermes, goudzwavel etc.) zijn waarschijnlijk verbindingen „d'antimoine plus au moins oxidé avec le soufre et l'hydrogène sulfuré.” Zwart zwavelkwik is een „sulphure hydrogéné,” rood een „sulfure de mercure.” Het rood worden van zwart zwavelkwik door verhitting of door ammoniak berust op het wegnemen van zwavelwaterstof. Hij besluit met te zeggen: „les métaux et les oxydes métalliques forment aussi des hydrosulfures et des sulfures hydrogènés.”

Over het geheel is de quantitatieve zijde van het onderzoek veronachtzaamd, maar daarentegen zijn er zoo veel te meer theoretische verklaringen in de plaats gegeven. Uit de voorstelling van Berthollet volgt, dat er een ontelbaar aantal

verbindingen van zwavel, metaal, zwavelwaterstof en zuurstof bestaan, en dat deze door geringe oorzaken in elkander overgaan.

Reeds 1803, in de *Statique chimique*, geeft hij op, dat zijne beschouwing voor een groot deel veranderd is, met de verklaring, dat Gay-Lussac hem het onhoudbare uit vele der door hem opgegeven voorbeelden heeft bewezen.

In 1799 ontdekt Chaussier het bestaan van eene bijzondere zuurstofverbinding van zwavel, onder andere wijzen ook verkregen door zwaveligzure soda met zwavelwaterstof te behandelen. Hij meende, dat het verkregene zout eene verbinding was van een „hydrosulfure” met zwavel, en noemde het „hydrosulfure sulfuré de soude.” Vauquelin stelde het zout daar door koking van zwaveligzure soda met zwavel, en beschouwde het zuur te zijn zamengesteld uit zwaveligzuur en zwavel. Hij noemde de zouten „sulfites sulfurés.” Gay-Lussac gaf aan het zuur in 1813 den naam van *acidum hyposulphurosum*, waarbij hij het, in overeenstemming met het toen ontdekte *acidum hypophosphorosum*, beschouwde als eene oxydatie-trap van zwavel, lager dan zwaveligzuur.

In 1801 ontstaat eene wetenschappelijke strijd tusschen twee uitstekende scheikundigen, Berthollet en Proust, die tot 1807 duurde. Het onderwerp waarover gestreden werd, was het fundament der nieuwere scheikunde; het betrof de vraag, of de ligchamen zich in alle mogelijke,

dan wel in bepaalde verhoudingen met elkander verbinden. Berthollet verdedigde het eerste, Proust het laatste gevoelen. Onder de stoffen, waarvan het onderzoek aan Proust de overwinning verschaftte, behoort vooral de zwavel in hare verbindingen met metalen. Ook in dit belangrijk vraagstuk speelt zij eene groote rol, en brengt er het hare toe bij, om eene kwestie op te lossen, die, beantwoord, in de handen van Dalton, de leer der atomistische verhoudingen deed geboren worden.

De onderzoekingen van Proust, betrekking hebbende op zwavel, hadden tot resultaat, dat de metalen zich met haar slechts in weinige verhoudingen verbinden. Zoo wees hij voor het koper twee dergelijke verbindingen aan. Tevens leerde hij de samenstelling van eene menigte zwavelverbindingen, waarin nog zuurstof werd aangenomen, beter kennen. Voor realgar, auri-pigment en cinnaber bewees bij de samenstelling uit metaal en zwavel zonder zuurstof. In musiefgoud (zwaveltin) meende hij nog een zuurstofgehalte te moeten aannemen.

In het jaar 1807 ontdekte Davy, dat de alcaliën metaaloxiden zijn. Ofschoon men dit vroeger wel als vermoeden had uitgesproken, bragt toch het feitelijk bewijs eene geheele verandering in de beschouwing van vele verbindingen te weeg. Uit de onderzoekingen, waaraan nu de alcaliën van alle zijden werden onderworpen, bleek spoec-

dig hun watergehalte, ook zoo zij aan sterke gloeihitte waren blootgesteld.

In dezen tijd (1809) wordt de zwavel nog eenmaal uit de rij der elementen geschraapt, en voor een zamengesteld ligchaam gehouden. Wanneer deze stelling niet door eene autoriteit als die van Davy was verdedigd, zou zij door de chemici misschien niet zijn opgemerkt, of waardig geoordeeld, wederlegd te worden. Davy meende het bewijs te vinden in de inwerking van zwavelwaterstof op potassium. Er wordt hierbij KS gevormd en waterstof komt vrij, in even groote hoeveelheid als zich zou ontwikkeld hebben bij de inwerking derzelfde hoeveelheid kalium op water. Wordt het gevormde KS in oplossing in water door een zuur ontleed, dan moet er zich weder zooveel zwavelwaterstof ontwikkelen als in aequivalenten met de vrij geworden waterstof overeenkomt. Davy verkreeg eene mindere hoeveelheid zwavelwaterstof, en meende nu, dat er iets in aanwezig moest zijn, in staat zich met potassium te vereenigen, zoodat dit zich niet met de zuurstof van het water kon verbinden bij de inwerking van een zuur. Dit iets moest zuurstof zijn. Weinig te voren was door Berthollet junior uit onderzoekingen over zwavelkoolstof het besluit getrokken, dat zwavel ook nog waterstof bevatte. Davy meende gerechtigd te zijn, aan de zwavel eene zamenstelling toe te kennen, als die van plantaardige stoffen in

het algemeen, en ze in het bijzonder voor iets overeenkomstig met de harsen te mogen houden.

Dit gevoelen, op onnaauwkeurige analyses berustende, werd spoedig door Thénard en Gay-Lussac weerlegd. Omdat de zwavellevers gevormd werden door smelten van zwavel met alcaliën, moest al dadelijk de vraag oprijzen, of zich de zwavel met het metaal of met het alcali had verbonden. Het meerendeel der groote scheidkundigen van dien tijd trachtte die vraag te beantwoorden, en tevens te weten te komen, wat er plaats grijpt bij de oplossing van zwavellevers in water.

In 1811 bestudeert Gay-Lussac ¹⁾ de inwerking van metaaloxiden op „hydrosulfures alcalins.” Niet alle worden er door ontleed; hieronder behooren die: „dans lesquels l'oxygène est très condensé, tels que ceux du zinc et du fer,” en wanneer zij ontleed worden, vormt er zich nooit zwavelzuur, maar water, „sulfites ou des sulfites sulfurés et souvent des sulfures métalliques”, naar gelang van de aangevonde oxyden. Hij staaft zijne bewering door de inwerking van bruinsteen op hydrosulfure de potasse. Het laatste wordt eerst gekleurd, maar bij verwarming kleurloos. Hier heeft zich eerst een „hydrosulfure sulfuré”, en naderhand een „sulfite sulfuré” gevormd. Zwavelzuur vormt zich

¹⁾ Ann. de Chimie, T. 78 p. 86.

in het geheel niet; het $Mn O_2$ is tot $Mn O$ overgegaan. Verder bewijst hij haar door de inwerking van het „oxyde brun de cuivre” op het „hydrosulfure sulfuré de baryte”. De vloeistof wordt ontkleurd, en bevat baryt met eene geringe hoeveelheid, „sulfite sulfuré.” Het onopgeloste bestaat uit zwaveligzure baryt, zwavelkoper en zwavel.

Zoo men een „sulfure” in water oplost, vormt er zich nooit zwavelzuur. Hij toont dit aan, door bij zachte warmte bereide „sulfure de barite” en „sulfure de potasse” in water op te lossen. Hierbij vormt zich alleen onderzwaveligzuur, herkenbaar doordien het praecipitaat, door chloorbarium verkregen, in zuren oplost, waarbij zich zwaveligzuur ontwikkelt en zwavel afzet.

Later merkt hij op ¹⁾, dat ijzer, manganium, zink, kobalt en nikkel (zwane metalen, die het water ontleden onder den invloed van een zuur), ook in zure oplossingen door zwavelwaterstof kunnen gepraecipiteerd worden, mits dit zuur zwak zij. „En résumé: l'hydrogène sulfuré formant avec les métaux des combinaisons solubles, qui sont des sulfures ou des hydrosulfures, il les précipitera constamment, lorsqu'ils seront tenues en dissolution par des agens plus faibles, que la plupart des acides minéraux.”

¹⁾ Ann. de Chimie, T. 79 p. 205.

Vauquelin onderzocht 1811 ¹⁾ vele sulfureta, langs droogen weg verkregen, en meent het verschil in de analyses van verschillende chemici te moeten toeschrijven aan het verschil van temperatuur, waarbij de sulfureta zijn bereid. Op hooge temperatuur verliezen zij gewoonlijk zwavel.

Thénard doet 1812 ²⁾ zien, dat, even als volgens Berthollet zwavelwaterstof uit de „sulfures” zwavel doet praecipiteeren, eveneens zwavel uit de „hydrosulfures saturées d'hydrogène sulfuré” zwavelwaterstof doet ontwikkelen, en wel des te meer, naarmate de temperatuur hooger is, en dat, zoo het alcali niet met zwavelwaterstof is verzadigd, zwavel er in oplost, zonder ontwikkeling van zwavelwaterstof. Hij komt tot hetzelfde resultaat als Berthollet: „que l'hydrogène sulfuré, le soufre et les alcalis ont la propriété de former des combinaisons triples très variables, que toutes ces combinaisons contiennent moins d'hydrogène sulfuré que les hydrosulfures, et qu'elles contiennent d'autant moins, qu'elles contiennent plus de soufre et réciproquement.” De „hydrosulfures saturés” verliezen door koking zwavelwaterstof, sommige al hetgeen zij bevatten, zooals die van magnesia, andere het grootste gedeelte, zooals die van kalk; die van potasch en soda behouden

¹⁾ Ann. de Chimie, T. 79 p. 259.

²⁾ Ann. de Chimie, T. 83 p. 133.

nog zooveel, dat bijvoeging van zwavel haar er nog uit ontwikkelt. Door ze met zwavel te koken, gaan zij alle over in „sulfures hydrogènes, ou des corps formés de soufre, d'hydrogène et de bases salifiables.”

In het onderzoek van Gay-Lussac over het iodium in 1814 ¹⁾ wordt de invloed van acidum hydroiodicum op baryt nagegaan. Gay-Lussac bespreekt hierbij ook de werking van zwavelwaterstof op baryt bij hooge temperatuur. In beide gevallen vorint er zich water. Het gevormde sulphuretum ontwikkelt met zoutzuur zwavelwaterstof onder achterlating van zwavel. Er is dus tevens waterstof vrijgekomen, hetgeen hij verder niet heeft onderzocht. De overvloedige vorming van water bewijst intusschen duidelijk genoeg, dat het metaal zich met de zwavel verbindt. Hierdoor wordt het waarschijnlijk, dat vele „précipités métalliques, qu'on a pris pour des hydrosulfates (hydrosulfures) ne sont que des sulfures. A une temperature rouge tous les oxydes, qui se combinent avec le soufre, donnent de l'eau, et se changent en sulfures, quand on fait arriver à leur surface du gaz hydrosulfurique. Ce fait ne prouve rien contre l'existence des hydrosulfates, à une basse temperature, mais je remarque, que jusqu'à present on n'a aucune expérience décisive, qui la constate.” Om dit punt uit te

¹⁾ Ann. de Chimie, T. 91 p. 4.

maken, loste hij een zeker gewigt zink in zoutzuur op, verzadigde met ammonia, en voerde zwavelwaterstof door de vloeistof. Het verkregen zwavelzink bij 80° gedroogd, woog te veel voor Zn S, en te weinig voor Zn O, H S. Bij verhooging van temperatuur verloor het ligchaam aan gewigt. Hij meende, dat er water was weggegaan. Uit deze proef bleek alleen, dat er minder water voorhanden was, dan in een zuiver „hydrosulfure” moest geweest zijn.

In 1815 verscheen van Gay-Lussac het onderzoek over het blaauwzuur ¹⁾. De schrijver vindt eenige overeenkomst tusschen cyaankalium en „sulfure de potasse”. Zij ontstaan door over kalium cyaanwaterstof of zwavelwaterstof te drijven, waarbij bij beide waterstof vrij komt, en eene alcalisch reageerende massa overblijft. Om de overeenkomst verder na te gaan, verhitte hij eene hoeveelhcid kalium, die met water 50 vol. waterstof zou ontwikkeld hebben, in zwavelwaterstof. Er werden 50 deelen zwavelwaterstof opgeslorpt, terwijl in het overblijvende gedeelte 50 vol. waterstof voorhanden waren. Het potassium had dus 50 vol. zwavelwaterstof ontleed, waarvan de waterstof was vrijgekomen, en de zwavel zich met het potassium had vereenigd. Het ligchaam hieruit ontstaan, had nog 50 vol. zwavelwaterstof opgenomen. De gevormde

¹⁾ Ann. de Chimie, T. 95 p. 179.

verbinding, „où le sulfure de potassium parait jouer le rôle des oxides dans les sels”, reageert alcalisch; zoutzuur brengt in de oplossing geen praecipitaat te weeg. Gay-Lussac geeft hierbij in eene noot op, dat hij in 1814 in de Société Philomatique eene voordragt heeft gehouden, waarin de rol werd besproken, die sommige sulfureta spelen in verbindingen, met zouten overeenkomende, en waarin hunne overeenkomst met oxyden werd aangetoond. Dit stuk heb ik niet magtig kunnen worden, ofschoon het als voorlooper van de beschouwingen van Berzelius belangrijk genoeg schijnt.

Büchner verkrijgt in 1816 ¹⁾ toevallig kristallen door zwavelkalk (bereid door gloeijen van een deel zwavel en twee deelen kalk) met azijnzuur te overgieten. Nadat de gasontwikkeling had opgehouden, werd de flesch gesloten. Na eenigen tijd zijn er in het bezinksel kleine kristallen ontstaan, die door Bernhardi kristallometrisch worden bepaald. Zij zijn hyacinthrood en lossen moeilijk in water op. Door kokend water schijnt er zich kalk uit af te scheiden. Zij reageeren alcalisch, en ontwikkelen door zuren zwavelwaterstof onder praecipitatie van zwavel. Aan de lucht worden zij troebel. Door zoutzuur ontwikkelt zich nu zwaveligzuur. Zij moeten dus volgens Büchner zamengesteld zijn uit zwa-

¹⁾ Schweigger's Journ. für Phys. und Chemie, B. 16 p. 397.

vel, zwavelwaterstof en kalk. Door zoutzuur in plaats van azijnzuur te gebruiken, ontstonden dezelfde kristallen. Döbereiner meent op gronden, die niet worden aangegeven, dat de verbinding moet bestaan uit HS_2 en kalk.

Vauquelin onderwierp de zwavelverbindingen in 1817 op nieuw aan een grondig onderzoek. De resultaten worden medegedeeld ¹⁾ onder den titel: „Sur la combinaison du soufre avec les alcalis, et particulièrement avec la potasse, pour savoir en quel état se trouve l'alcali dans la combinaison”. Eerst wordt de vorming van zwavelzuur, bij gloeiing van koolzure potasch en zwavel, en oplossing in water, geconstateerd. Hij deelde hiertoe de zwavelleveroplossing in twee gelijke deelen, praecipiteerde de beide helften met chloorbarium, de eene onmiddellijk, de ander na de vloeistof eerst door azijnzuur zuur gemaakt en gefiltreerd te hebben. Hij verkreeg in beide gevallen evenveel zwavelzure baryt. De zwavelwaterstof was dus voor de bijvoeging van het zuur in oplossing voorhanden, omdat in het tegengestelde geval bij de vorming uit water zuurstof zou hebben moeten vrijkomen, die de zwavel tot zwavelzuur zou hebben geoxydeerd.

Hij vindt, dat de zuurstof, in de gevormde

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. T. 6 p. 1.

zwavelzure potasch aan zwavel gebonden, in hoeveelheid overeenkomt met de zuurstof in de potassa, die zich met zwavel heeft moeten verbinden. Hieruit volgt de mogelijkheid, dat het de zuurstof van de potassa is, die de zwavel tot zwavelzuur heeft geoxydeerd.

Hij stelt de vraag: welke kracht ontleedt hier het water, wanneer men aanneemt, dat de drooge zwavelalcaliën metaaloxjde bevatten, en dat bij de oplossing in water een gedeelte der zwavel zich verbindt met de waterstof, en een ander met de zuurstof van het water, tot zwavelwaterstof en zwavelzuur, en de oplossing dus moet beschouwd worden als die van „hydrosulfure sulfuré et oxydé.” Berthollet had deze vraag vroeger beantwoord, door aan te nemen, dat het water ontleed werd onder den invloed van de affiniteit van het alcali tot het zwavelzuur. Wanneer de zwavel met het metaal verbonden is, schijnt bij de oplossing in water alleen te moeten gevormd worden KO, HS , en geen zwavelzuur, maar men kan zeggen, „que les sulfures alcalins sont composés de sulfure de potassium ou de sodium, et de sulfate formé pendant la fusion, et qu'au moment de la dissolution il se forme de l'hydrosulfure sulfuré de potasse.” Bij de ontleding van „sulfure de potasse” door het verblijven aan de lucht, vindt hij, dat er „sulfite sulfuré de potasse” is gevormd. Hij gloeit dit laatste, en vindt gewone zwavellever terug. Hij had

verwacht zwavelzure potasch te zullen vinden, en tegelijk sublimatie van zwavel te verkrijgen. Hij geeft als vermoeden op, dat men de „sulfites sulfurés” kan beschouwen als verbindingen van „sulfites et sulfures des mêmes bases.” Bij de gloeiing gaan de „sulfites” in „sulfates” over, die geene verbinding met de „sulfures” aangaan, en deze dus vrijlaten.

Eene menigte zwavelverbindingen, langs verschillende wegen verkregen, wordt verder door hem nagegaan, benevens den invloed, die verschillende stoffen, lucht, metalen, etc. er op uitoefenen. Ik neem van zijne resultaten alleen die over, welke betrekking hebben op zijne opvatting van de samenstelling der zwavelmetalen, en op eenige hunner voornamen eigenschappen.

Zwavelwaterstof door potassa gedreven levert „hydrosulfure de potasse”. Bij uitdamping wordt geen zwavelzuur gevormd, maar er verdwijnt een weinig waterstof, zoodat de oplossing door zuren een gering praecipitaat van zwavel geeft. Bij smelting van dit „hydrosulfure” met zwavel ontwikkelt er zich zwavelwaterstof, en de oplossing bevat nu zwavelzuur. Hij leidt hieruit af, dat zwavel uit de „hydrosulfures” in vasten toestand bij smelthitte de zwavelwaterstof kan uitdrijven.

Wordt een „sulfure de potasse” opgelost in water, gemengd met salpeterzure baryt en gefiltreerd, dan laat de oplossing aan de lucht zwavel en zwavelzure baryt vallen, en er

vormt zich een „sulfite sulfuré.” Kalium, met zwavel buiten toetreding der lucht gesmolten, levert eene alcalische oplossing, ofschoon overmaat van zwavel is gebruikt. Zuren praecipiteeren een weinig zwavel. De oplossing bevat geen zwavelzuur. Hij besluit hieruit, dat ook in de sulfuren der alcaliën de zwavel aan het metaal is gebonden, en dat het zwavelzuur reeds vóór de oplossing in water voorhanden is.

Hij bepaalt de samenstelling van „sulfure de potasse”, verkregen door koolzure potasch met zwavel te gloeijen. Het verlies wordt als koolzuur in rekening gebracht, en het gevormde zwavelzuur afzonderlijk bepaald. Hij vindt zwavel 52.7 en potassa 47.3. Dit „sulfure de potasse sec” met zilver gesmolten, levert, bij oplossing in water, eene alcalische vloeistof, die loodzouten zwart praecipiteert, naar zwavelwaterstof riekt en geen zilver bevat. Uit de genomen en gevondene quantiteiten zwavellever, zilver, en met zwavel verbonden zilver leidt hij af, dat in het water eene verbinding is opgelost, die uit 127 deelen zwavel en 302 potassium bestaat. Dit komt overeen met de formule $K S$. Bij de verbranding zou zij neutrale zwavelzure potasch leveren. „Hydrosulfure de potasse desséché” verandert bij gloeijing. Er ontwikkelt zich zwavelwaterstof en water. De oplossing laat nu, na bijvoeging van een zuur, veel zwavel vallen, terwijl de oorspronkelijke naauwelijks door zuren troebel wordt.

Zij levert veel koolzuur en 3 decigr. zwavelzure baryt op 5 gr. „hydrosulfure de potasse.”

Vauquelin meent, dat het water ontstaan is door het verbinden der waterstof van de zwavelwaterstof met de zuurstof van de potassa (van de KO , HS), omdat de hoeveelheid hem veel te groot toeschijnt, om te kunnen worden verklaard uit het aanhangende water. Dat er na de gloeiing door zuren zooveel zwavel wordt gepraecipiteerd, hangt volgens, hem af, van de ontleding van de zwavelwaterstof bij de uitdamping en drooging van het „hydrosulfure”.

Zwavelzure potasch werd door kool bij gloei-hitte ontleed onder vorming van een ligchaam, dat bij overgieting met water vuur vatte. Hij noemt de oplossing „un véritable hydrosulfure”. Azijnzuur praecipiteert er slechts weinig zwavel uit, hetgeen door hem verklaard wordt, doordien de zwavelzure potasch door de kool tot KS is overgevoerd.

„Sulfure de chaux” werd bereid door gelijke deelen kalk en zwavel te gloeijen. Er ontwijkt zwavelwaterstof en er sublimeert veel zwavel. Er blijft eene gele massa over zonder reuk, maar hepatisch van smaak. De oplossing is ongekleurd, en wordt door zuren eerst na langen tijd gepraecipiteerd. Zij reageert alcalisch. Loodzouten worden door haar zwart neergeslagen. Er is zwavelzuur in voorhanden. Men kan de massa beschouwen als een mengsel van „hydrosulfure et

sulfate de chaux". Het „sulfure de chaux" heeft meer dan 500 deelen water noodig, om opgelost te worden. Het zou bestaan uit zwavel 26 en kalk 74 deelen.

Langs natten weg werd het „sulfure de chaux" bereid door 5 gr. kalk en 2 gr. zwavel, met water overgoten, twee uren te koken tot er 12 oncen vloeistof overblijven. De oplossing is intensief geel gekleurd, wordt door chloorbarium niet gepraecipiteerd, geeft met acetate plumbi een rood, later zwart wordend, praecipitaat, en ontwikkelt door zuren zwavelwaterstof, onder afzetting van zwavel. Uit de hoeveelheid overgebleven kalk berekent hij de samenstelling van het opgeloste, en vindt kalk 60 en zwavel 40 deelen, of ongeveer de verhouding, waarin bij oxydatie zwavelzure kalk zou gevormd worden.

Hij zegt nu, dat indien er water is ontleed, er zwavelzuur of zwaveligzuur moest gevonden zijn. Zoo het water niet ontleed is, van waar dan de waterstof, die volgens hem zich als zwavelwaterstof met den kalk heeft verbonden. Hij neemt de mogelijkheid aan, dat deze waterstof uit de zwavel kan zijn voortgekomen. „Sulfure de chaux", langs droogen weg bereid, neemt bij koking met zwavel meer zwavel op, waarin het verschilt van de „sulfure de potasse". Het is dan volkomen gelijk geworden aan het „sulfure de chaux", langs natten weg verkregen. Verder zegt hij: „quoique nous regardions

au moins comme probable la décomposition des oxides alcalins par le soufre aidé de la chaleur rouge, et par suite la formation des sulfites ou des sulfates suivant le degré de chaleur, nous n'en admettons pas moins la décomposition de l'eau par l'action simultanée de ces oxides et du soufre; car nous ne croyons pas, que la totalité de l'hydrogène, qui se trouve dans ces composés soit fournie par le soufre, quoique les expériences citées plus haut nous disposent à y admettre une petite quantité de ce corps, ainsi que l'a déjà pensé M. Berthollet. Mais loin que la décomposition de l'eau par l'action du soufre et des oxides alcalins soit contraire à la théorie, que je propose, il me semble quelle lui est au contraire favorable; car elle prouve évidemment, que les oxides ne peuvent s'unir directement et isolément avec le soufre; c'est ce que l'on sait depuis longtemps pour l'ammoniaque; il faut qu'ils soient dépouillés d'oxygène, ou que le soufre soit réuni à l'hydrogène."

Uit zijn résumé haal ik nog de volgende stellingen aan. De hoeveelheid zwavel, waarmede zich de „oxides alcalins" vereenigen, is evenredig aan de hoeveelheid zuurstof, in hen voorhanden. De hoeveelheid zwavel in de „sulfures", uitgezonderd die van kalk langs droogen weg verkregen, is gelijk aan die in de sulfaten voorkomende. „Sulfure de chaux" heeft minder affiniteit tot zwa-

vel dan de andere sulfuren, omdat er zich bij het oplossen in water een „hydrosulfure simple” vormt. De zwavelverbindingen van potasch, soda, baryt en strontiaan vormen altijd „hydrosulfures sulfurés”, hetgeen misschien van de verschillende smeltbaarheid afhangt. Kool op hooge temperatuur reduceert de zwavelzure potasch tot „sulfure de potassium.” Ten laatste zegt hij: „Enfin, il est probable, mais non encore démontré, que dans tous les sulfures faits avec les oxides alcalins à une chaleur rouge, ces derniers perdent leur oxigène, et sont unis au soufre à l'état métallique, comme cela a lieu dans les autres sulfures métalliques.”

De onzekerheid omtrent dit punt blijkt uit het geheele stuk, zoo zelfs dat men uit de opgaaf van de procentische samenstelling der „sulfures alcalins”, langs droogen weg verkregen, geneigd zou zijn het tegengestelde aan te nemen van zijne laatste uitspraak. Men vindt hier zelfs de hoeveelheid basis opgegeven, die zich met zwavel heeft verbonden.

De reden, waarom Vauquelin door dit uitgebreide onderzoek niet tot meer onbetwistbare resultaten kwam, ligt in zijne methode van zwavelbepaling. Overal geschiedt dit langs indirecten weg. Alle fouten, aan de analyse verbonden, moeten ten nadeele der zwavel komen. Een aanwezig, maar niet gekend watergehalte, moet de hoeveelheid zwavel met zijn geheel

bedrag vermeederen. Volgens Berzelius was dit hier het geval.

Nog in hetzelfde jaar bevestigt Gay-Lussac¹⁾ het hoofdresultaat van Vauquelin; vooral betreft dit de vorming van zwavelzuur in de bij gloeihitte bereide zwavellever. Dit zwavelzuur zou evenwel niet onmiddellijk door de zuurstof van de ontleede potassa ontstaan, maar er zou eerst onderzwa-
 veligzuur geboren worden, dat door gloeiing in zwavelzuur wordt omgezet. Ook zou de benoedigde hoeveelheid zuurstof even goed kunnen geleverd worden door ontleding van water. Gay-Lussac verwijst daarbij op zijn onderzoek op pag. 49 aangehaald, waarbij bewezen wordt, dat bij oplossing van een sulfure „il ne se forme jamais de l'acide sulfuri-
 que, mais bien de l'acide sulfureux ou hypo- sulfureux.” Hij houdt dit ook nu nog vol. Wat er gebeurt bij de verhitting van zwavel en alcali beschrijft hij op de volgende wijze: „à une température peu élevée le soufre se combine avec les alcalis sans les décomposer, et forme des sulfures d'oxide. Quand on dissout ces derniers dans l'eau, il peut arriver qu'ils ne se décom-
 posent point, ou qu'ils se changent en hypo- sulfites d'oxide et en sulfures métalliques, ou bien en hyposulfites et en hydrosulfates d'oxide. A une température élevée les hyposulfites ne pourraient se former, car ces sels se décompo-

¹⁾ Ann. de Chem. et de Phys. T. 6 p. 321.

sent aisément par la chaleur, et on obtiendrait des sulfates et des sulfures." Wordt een bij hooge temperatuur bereid „sulfure" in water opgelost, dan vormt er zich geen hyposulfiet, hetgeen bewezen wordt doordien alcohol absolutus uit de oplossing slechts zwavelzure potasch en geen onderzwaveligzuren potasch neerslaat. Is er geen hyposulfiet gevormd, dan kan er ook geen „sulfure d'oxyde" aanwezig geweest zijn, maar alleen een „sulfure métallique."

Bij deze bewijsvoering vergeet Gay-Lussac het geval, waarbij het „sulfure d'oxide" als zoodanig zou opgelost kunnen zijn. De onmogelijkheid hiervan was evenwel reeds door Berthollet, en naderhand door Vauquelin, bewezen, die hadden doen zien, dat bij toevoeging van een zuur tot de oplossing geene verbinding van zuurstof met zwavel ontstaat, hetgeen zou moeten gebeuren indien er KOS als zoodanig was opgelost. De ontwikkeling van zwavelwaterstof vereischt ontleeding van water, en dus vrijworden van zuurstof.

Vauquelin had evenwel, volgens Gay-Lussac, geen recht om te zeggen, dat het zwavelzuur zich op de hooge temperatuur ten koste der zuurstof van de potassa had gevormd, uit de overeenkomst van het zuurstofgehalte in het zwavelzuur met dat van de potassa, die zich met zwavel had verbonden tot KS , omdat; zoo bij de verhitting alleen „sulfure d'oxide" was gevormd, die door water was ontleed, er

evenveel zwavelzure potasch zou ontstaan zijn.



Hij meent, dat onder alle omstandigheden bij de inwerking van zwavel op alcaliën zich eerst hyposulfiten, en soms ook sulfiten (eens bij de bereiding van „sulfure de barite” verkregen), vormen en dat bij de hooge temperatuur deze in sulfaten worden veranderd. Hij eindigt: „il me suffit d'avoir démontré, ce que M. Vauquelin avait seulement regardé comme probable, et d'avoir exposé la véritable idée, qu'on doit se former des sulfures alcalins, et de leur décomposition, quand on les dissout dans l'eau, ou quand on les expose à une haute température.”

De kristallen door Büchner (zie pag. 54) verkregen, worden in 1818 op nieuw door Bucholz en Brandes bereid. ¹⁾ Zij gebruiken als zuur zoutzuur. Bernhardt bepaalt ze weder kristallogometrisch, en vindt ze in vorm gelijk aan die van Büchner. De analyse leverde in procenten:

Ca O	42,4468
S	14,9332
HS	6,6164
HO	34,2327
	<hr/>
	98,2291

Zij maken de opmerking, dat hunne analyse

¹⁾ Schweigger's Journal für Phys. und Chem. B. 22 p. 43.

niet overeenkomt met de zamenstelling, door Döbereiner aan de krystallen toegekend.

Welter en Gay-Lussac ontdekken in 1819 het onderzwavelzuur. ¹⁾ Zij leiden de zamenstelling van het zuur af uit de analyse van onderzwavelzure baryt, beschrijven hare eigenschappen, en de inwerking van lucht, warmte, zuren, etc.

Door S. T. W. Herschel ²⁾ werden in 1820 de verbindingen van onderzwaveligzuur en het zuur zelf op nieuw naauwkeurig onderzocht. Hij bereidt eene zwavellever door 20 deelen water, 3 deelen kalkhydraat en een deel zwavel een uur te koken. Bij bekocling zetten zich hieruit kristallen af, bestaande uit:

Ca O	42,88
S	25,67
H	0,63
H O	30,82

hetgeen ongeveer zou overeenkomen met $(\text{Ca O})_2 \text{H S}_2 (\text{H O})_4$. Door zwaveligzuur door deze oplossing te voeren, verkrijgt hij onderzwaveligzuren kalk, die bij uitdamping aanschieft in kristallen met 6 aeq. water. Met dit zuivere zout worden nu andere hyposulfiten bereid, die alle naauwkeurig worden beschreven. Ook

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. T. 10 p. 302.

²⁾ Edinburgh Philosophical Journal, I, 8, 396 en II, 154; overgenomen in de Ann. de Chim. et de Phys. T. 14 p. 353.

de dubbelzouten van alcaliën en metaaloxiden bereidt en onderzoekt hij. Hij tracht het onderzwaveligzuur af te scheiden, zonder er in te slagen. Hij zegt van deze pogingen: „ces résultats, nous montrant l'acide des hyposulfites dans un état d'isolement, confirment l'opinion de M. Gay-Lussac sur la constitution de ces composés, mais ils ne sont pas favorables à celle de M. Berthollet, qui les considèrerait originairement comme des sulfites combinées avec de soufre, en encore moins à celle de M. Ampère, qui les regarde comme des sulfites de sulfure ¹⁾).

Hetgeen hier als het gevoelen van Berthollet wordt opgegeven, was eigenlijk de voorstelling van Vauquelin (zie pag. 46), even als het gevoelen van Ampère door hem als een vermoeden werd geopperd (zie pag. 57.)

Gay-Lussac, redacteur van de Ann. de Chimie et de Phys., laat hierop eene noot volgen, waarin hij zegt, dat het hem evenmin gelukt is het onderzwaveligzuur af te scheiden, ook wanneer hij onderzwaveligzure strontiaan in alcohol opgelost, of in vasten toestand, boven kwikzilver door zoutzuur ontleedde.

Hij noemt de kristallen door Herschel in de

¹⁾ Ik kan de oorspronkelijke woorden niet aanhalen, omdat het Edinburgh Philosophical Journal niet onder mijne handen kwam; in de Annal. de Chim. et de Phys. schijnt het stuk letterlijk te zijn vertaald.

zwavellever oplossing verkregen très remarquables. Hij verkreeg dergelijke door „sulfure de strontiane” aan de lucht te laten staan. Zoutzuur ontwikkelde er zwavelwaterstof uit, en deed zwavel praecipiteren, evenveel als er in de ontwikkelde zwavelwaterstof aanwezig was. Hij meent, dat de samenstelling dezer kristallen analoog is aan die der hyposulfiten. Verder zegt hij, „que les hydrosulfures sulfurés sont formés par un acide particulier, analogue à l'acide hyposulfureux. Cet acide est sans doute le soufre hydrogéné de M. Berthollet, car ce dernier composé se combine avec les alcalis, et les convertit en hydrosulfures sulfurés.” Later: „Quoi qu'il en soit, les hydrosulfures sulfurés sont de véritables sels analogues aux hyposulfites, et c'est ainsi que je les présente depuis quelques années dans le cours de chimie, que je fais à l'école polytechnique. Le véritable nom, s'il était d'une prononciation plus agréable serait hypo- hydrosulfates. Enfin je faisais voir (dans un mémoire lu à la société philomatique sur les sulfites sulfurés, 1814), que l'acide hydrosulfurique formait deux combinaisons distinctes avec les alcalis, comme l'acide carbonique, et qu'on devait distinguer les hydrosulfates et les bihydrosulfates”.

In 1821 verschijnt het belangrijkste onderzoek, dat tot dien tijd, en zelfs tot heden, over de zwavelverbindingen is gedaan. Berzelius zou

reeds onder de uitstekende scheikundigen gerekend worden, indien hij niets anders had geleverd, dan de verhandelingen van 1821 en 1826 over de zwavelmetalen en sulphozouten.

De eerste verscheen in de Kongl. Vetensk. Acad. Hand. ¹⁾ en werd overgenomen in de Ann. de Chimie et de Phys. ²⁾

Berzelius meent, dat het vraagstuk, of de zwavellever, langs droogen weg verkregen, bestaat uit zwavel met KO verbonden, dan wel of het het een mengsel is van zwavelzure potasch en KS, door de gronden, door Gay-Lussac aangevoerd, nog niet is uitgemaakt. De redenering van dien scheikundige faalt hierin, dat wel de gevolgtrekkingen volkomen juist zijn, maar de praemisse valsch is. Deze is: bij het oplossen van een „sulfure d'oxide” in water ontstaat er geen zwavelzuur, maar alleen onderzwaveligzuur. Hij heeft nu regt te zeggen: vindt men geen onderzwaveligzuur, dan was er geen sulfure d'oxide voorhanden. Berzelius houdt intusschen de ontleding van „sulfure d'oxide” in zwavelzuur en „sulfure métallique” voor even goed mogelijk, hetzij men al of niet ontleding van water hierbij aanneemt.



¹⁾ 1^{ste} helft 1821 p. 80.

²⁾ T. 20 p. 34.

Men zou zich kunnen voorstellen, dat de oorzaak, waarom in het eene geval zwavelzuur, in het andere onderzwaveligzuur wordt gevormd, kan gelegen zijn in de hoeveelheid aanwezige zwavel. Is er weinig voorhanden, dan kan de van de potassa of van het water vrijkomende zuurstof zich ook maar met weinig zwavel verbinden, er vormt zich zwavelzuur; is er veel zwavel, dan verbindt zich dezelfde hoeveelheid zuurstof met meer zwavel, en er kan onderzwaveligzuur ontstaan. Bij hooge temperatuur verliezen de zwavelverbindingen zwavel; van daar de vorming van zwavelzuur, terwijl bij lage temperatuur, waar veel zwavel aanwezig blijft, er zich onderzwaveligzuur zou vormen. De stelling, dat de hoeveelheid zwavel van de temperatuur afhangt, was niet enkel hypothese. Bij het nagaan van de oorzaak, waarom Vauquelin bij het smelten van veel zwavel met potassium toch slechts KS had verkregen, terwijl bij het smelten van potassa met zwavel zich veel meer met het alcali verbindt, vond hij, dat dit moet worden toegeschreven aan de hooge temperatuur, die zich bij de verbinding van zwavel met potassium ontwikkelt. Dit onderzoek was de grondslag van de uitvoerige nasporingen over de verbindingen van zwavel met alcaliën, die in de hoofdzaak alles omvatten, wat er tot heden van bekend is.

Eerst tracht Berzelius uit te maken, of er wel

verbindingen van zwavel met oxyden bestaan. Het is duidelijk, dat eene juiste analyse van de stof, die tot dusverre als zoodanig had gegolden, hierover dadelijk uitsluitsel kon geven. Hij gebruikt hiervoor de verbindingen, verkregen door over zwavelzure potasch bij gloeihitte waterstof, zwavelwaterstof of zwavelkoolstof te drijven. Hij was hierbij zeker, dat de resultaten niet zouden kunnen gestoord worden door een aanwezig watergehalte. Bij de reductie door waterstof werd de temperatuur zoo hoog, dat het glas werd aangegrepen. Het resultaat, ofschoon duidelijk wijzende op eene verbinding van zwavel met metaal, kon dus niet als bewijs gelden. Beter waren de resultaten met zwavelwaterstof en zwavelkoolstof verkregen. Met de eerste werd 1 gr. zwavelzure potasch zoo lang behandeld, tot er geen water meer werd gevormd. Er sublimeerde tegelijk zwavel. De overgeblevene massa woog 1,11 gr. Zij werd in water opgelost, zoutzuur toegevoegd, en het ontwikkelde gas geleid in eene oplossing van acetate plumbi. Er praecipiteerde zwavel, die gewogen werd. De vlocistof gaf met chloorbarium geen praecipitaat, een bewijs, dat alle zwavelzure potasch was ontleed. In 1 gr. zwavelzure potasch is aanwezig K 0,449; er werd gevonden vrije zwavel 0,488, en zwavel aan lood gebonden 0,184, zamen 1,121. De verbinding komt ongeveer overeen met de formule K_2S_7 .

De dampen van zwavelkoolstof over 1 gr. zwavelzure potasch geleid leverden 1,22 gr., die op dezelfde wijze ontleed, bleken te bestaan uit:

K 0,449

S 0,581 gepraecipiteerd door H Cl

S 0,184 ontwikkeld als H S

1,214

Deze verbinding komt het dichtst bij de formule $K S_4$.

Bijtende kalk, op gelijke wijze met zwavelwaterstof behandeld, deed eene verbinding ontstaan, die nagenoeg volkomen kon worden uitgedrukt door $Ca S$.

Berzelius trekt hieruit het besluit: „que les composés, regardés jusqu'à présent comme des sulfures alcalins ou terreux, sont des combinaisons du soufre avec le radical métallique de l'alcali ou de la terre.”

Hij bevestigt ook de opgave van Vauquelin, dat bij het smelten van zwavel met potassa drie vierde van de zuurstof van de potassa dient om zwavel in zwavelzuur om te zetten. Er vormt zich dus één deel zwavelzure potasch op drie deelen zwavelkalium. Hij maakt hierbij opmerkzaam op de noodzakelijkheid, alle vochtigheid der lucht te weren, omdat bij het gloeijen alle zuurstof van het water zich met de zwavel tot zwavelzuur zou verbinden; eene

voorzorg, die door de vroegere onderzoekers niet was in acht genomen.

De verhouding, waarin zwavel zich met de alcalimetalen kan verbinden, wordt nu bepaald.

Het KS was reeds door reductie van zwavelzure potasch door kool verkregen. Om het maximum van zwavelgehalte te verkrijgen, wordt koolzure potasch met overmaat van zwavel gesmolten. Het vierde gedeelte der verbruikte KO had zich verbonden met SO_3 , terwijl drie vierde KO beroofd was van zuurstof, en zich met zwavel had vereenigd. Door aftrekking van de bekende hoeveelheid KO , SO_3 en K van de overblijvende massa werd het gehalte aan zwavel gevonden. In eene andere proef werden zwavelzure potasch en zwavel direct bepaald. Beide analyses leverden hetzelfde resultaat, dat de verbinding bestond uit KS_5 .

De verbinding KS_4 , reeds verkregen door zwavelzure potasch door zwavelkoolstof te ontleden, werd ook door hem bereid door koolzure potasch met zwavel te gloeijen, en er zwavelwaterstof over te voeren.

Dit resultaat is volgens hem natuurlijk. Eerst heeft zich gevormd KO , SO_3 en 3KS_5 . Door de zwavelwaterstof wordt de KO , SO_3 tot KS gereduceerd, zoodat men verkrijgt $\text{K}_3 \text{S}_{15} + \text{KS} = 4 \text{KS}_4$.

Door deze laatste verbinding met zwavel te smelten in eene atmosfeer van zwavelwater-

stof verkreeg hij eene massa, die kon voorgesteld worden door de formule $K_2 S_9$.

Door zwavel met overmaat van koolzure potasch bij eene zachte temperatuur te smelten verkreeg hij de verbinding $K S_3$, en door deze aan sterker gloeihitte bloot te stellen $K S_2$.

De laatste verbinding is moeilijk zuiver te bereiden, omdat, bij de gevorderde hooge temperatuur, zoowel het glas als het metaal worden aangetast.

Zijn al deze lichamen goed gevormde scheikundige verbindingen, of zijn er mengsels onder? Volgens Berzelius is het laatste waarschijnlijk het geval met die van de formule $K_2 S_7$ en $K_2 S_9$, die verkregen zouden zijn onder omstandigheden, waaronder men verbindingen van bepaalde samenstelling niet te verwachten heeft. Mij dunkt, dat dit evenzeer het geval is met de zwavelingstrap $K S_4$. Zij werd gevormd door de inwerking van zwavelkoolstof op zwavelzure potasch, evenals $K_2 S_7$ door die van zwavelwaterstof. Bovendien werd zij volgens Berzelius zelve in een geval gevormd uit $K S$ en $3 K S_5$, waarbij dus stellig een mengsel werd verkregen. De verbinding $K_2 S_9$ werd gevormd onder omstandigheden overeenkomende met die, waarbij $K S_5$ werd verkregen, nl. op hooge temperatuur met overmaat van zwavel, alleen met dit verschil, dat er zwavelwaterstof over werd gedreven. Beide vreemde verhou-

dingen K_2S_7 en K_2S_9 ontstonden bij de inwerking van zwavelwaterstof. Zou dit misschien er ook de oorzaak van zijn? Er is wel eenige grond voor, zooals blijkt uit latere onderzoekingen van Berzelius. Hierbij stelde hij zich ten doel te bepalen, hoeveel zwavelwaterstof zich met potassa kan verbinden. Hij voerde hiertoe zwavelwaterstof over koolzure potasch bij zwak rood gloeihitte, tot er zich geen water meer vormde. De overblijvende verbinding is ligt geel en kristallijn op de doorbraak. Uit het genomen gewigt koolzure potasch, en het gewigt van het verkregen ligchaam meende hij te moeten afleiden, dat zich een aeq. potassium met twee aeq. zwavel hadden vereenigd, ofschoon de hiervoor benoodigde hoeveelheden met de verkregene een vrij groot verschil opleverden. Bij toevoeging van een metaalzout bij de oplossing van dit ligchaam merkte hij tot zijne groote verwondering, dat er zich zwavelwaterstof ontwikkelde. Bijvoeging van een zuur deed slechts een gering praecipitaat van zwavel ontstaan. Het ligchaam was dus geen polysulfuretum, maar eene verbinding van KS met HS . Volgens deze zamenstelling berekend leverden de verkregen hoeveelheden een beter resultaat. Tegen zijne verwachting had zich hier bij roodgloeihitte een sulfhydraat gevormd. Zou het nu niet mogelijk wezen, dat bij de ontleding van zwavelzure potasch zich eerst KS_5 vormt, dat naderhand door zwavelwaterstof wordt

ontleed, onder vorming van K S , H S , en afscheiding van zwavel? Bij de ontleding van koolzure potasch in oplossing vormt zich K S , die zich dadelijk met eene andere hoeveelheid H S tot K S_5 verbindt; maar K S_5 in oplossing wordt, zooals Berthollet reeds aantoonde, door zwavelwaterstof ook in K S , H S veranderd onder afscheiding van zwavel. Het is dus niet onwaarschijnlijk, dat deze ontleding ook bij hooge temperatuur plaats grijpt, waardoor dan een ligchaam met minder dan 5 aequivalenten zwavel overblijft. In hoeverre is deze veronderstelling te rijmen met de door Berzelius voor K_2S_7 opgegevene getallen? Zij waren:

K	0,449
vrije S	0,488
S in H S	0,184
	1,121.

De eenvoudigste verhouding in aequivalenten is als $3 : 8 : 3$, waarbij slechts $\frac{1}{69}$ aequivalentgewicht fout aanwezig is. Dit komt overeen met K_3S_{11} of ook met $2\text{K S}_5 + \text{K S}$. Wanneer er een sulfhydraat was gevormd, zouden er 4 aequivalenten zwavel als zwavelwaterstof moeten aanwezig geweest zijn, uit de ontleding van $2\text{K S}_5 + \text{S H}$, K S . Deze samenstelling is in het geheel niet aan te nemen. Men had dan moeten vinden voor het geheele gewicht van het ligchaam 1,173, in plaats van 1,121, en 0,236

zwavel in de zwavelwaterstof, in plaats van 0,184. Men zou evenwel het vermoeden kunnen opperen, dat de eens gevormde KS , HS bij de hooge temperatuur wederom HS had kunnen verliezen, en in KS overgaan. De verhouding tusschen de aeq. komt dan juist met de gevondene overeen. Ook kan men zich voorstellen, dat het ligchaam gevormd is uit $KS_5 + 2 KS_8$. Men kan nog meer combinaties maken, die alle slechts behoeven te voldoen aan het vereischte, dat zoutzuur er evenveel zwavelwaterstof in aequivalenten uit doet ontwikkelen, als er aequivalenten potassium aanwezig zijn. KS_5 en KS zijn evenwel stellig bestaande verbindingen; het bestaan der andere is min of meer twijfelachtig. Aan de naauwkeurigheid der analyse is niet te twijfelen. Berzelius bepaalde de zwavelwaterstof als zwavellood, maar voorkwam de fout, die kan ontstaan door den overgang van zwavellood in zwavelzure loodoxyde, door te droogen in het luchtledige.

Volgens Berzelius zelve werkt de zwavelwaterstof niet altijd op dezelfde wijze op zwavelzure potasch, zooals uit zijne beschouwing over de bereiding van KS_4 ¹⁾ blijkt. Hier laat hij zwavelzure potasch eenvoudig in KS veranderen, en niet in K_2S_7 . Misschien hangt de

¹⁾ Zie pag. 73.

vorming van deze verschillende lichamen alleen af van den tijd van inwerking van de zwavelwaterstof. Na zeer langen tijd wordt mogelijk al het $K S_5$ in $K S$ veranderd. Berzelius geeft nergens op, of hij de verschillende gloeiingen heeft voortgezet, tot de massa een bij die temperatuur constant gewigt had verkregen: het eenige vrij zekere middel om te weten, of men hier met eene chemische verbinding, of met een mengsel te doen heeft.

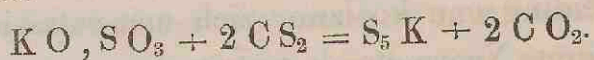
Uit het aangevoerde blijkt genoegzaam, dat men regt heeft, aan het bestaan van eene verbinding $K_2 S_7$ te twijfelen, te meer daar er slechts deze ééne analyse van Berzelius van bestaat, ten minste voor zooverre ik heb kunnen nagaan.

Van de verbinding $K_2 S_9$ wordt de zwavel, die door zoutzuur zou kunnen ontwikkeld worden, niet bepaald, zoodat hier, buiten de gelegenheid om combinaties van verbindingen te maken, die zamen $K_2 S_9$ opleveren, nog aan een sulfhydraat kan gedacht worden. Berzelius geeft twee analyses op, beide van lichamen door inwerking van zwavelwaterstof verkregen, die vrij naauwkeurig dezelfde verhouding opleveren, de eene met eene mogelijke fout in de aequivalenten van $\frac{1}{66}$, de andere van $\frac{1}{18}$.

Van dit ligchaam geldt hetgeen gezegd is van $K_2 S_7$.

Van de verbinding $K S_4$ werd aangetoond, dat

bij de eene wijze van vorming stellig een mengsel is verkregen, zooals Berzelius zelf ook aangeeft; bij de andere, de ontleding van zwavelzure potasch door zwavelkoolstof, is dit twijfelachtig. Men zou meenen hier K S_5 te moeten verkrijgen :



Wordt hier misschien ook weêr de gevormde verbinding K S_5 door de zwavelkoolstof ontleed om een sulphocarbonaat $\text{K S}, \text{C S}_2$ te vormen? Men zou dan in het residu koolstof moeten aantreffen (omdat sulphocarbonaten bij rood gloeihitte ontleed worden onder achterlating van kool), hetgeen Berzelius niet vermeldt. Men kan zich evenwel voorstellen, dat de uitgescheiden koolstof met de overvloedig aanwezige zwavel weder zwavelkoolstof vormt. Het is niet in te zien, waarom hier juist de verbinding met vier aequivalenten zwavel verkregen wordt. De hoeveelheden geven een overschot van $\frac{1}{6}$ aequivalent, hetgeen ook niet voor eene scheikundige verbinding pleit. Ook aan het bestaan van deze verbinding kan men dus twijfelen.

Het bestaan der verbindingen K S_2 en K S_3 , verkregen door koolzure potasch in overmaat en zwavel, op verschillende temperatuur, langen tijd op elkander te laten werken, is aan minder twijfel onderhevig. Men weet dat potassium zich bij lage temperatuur met vijf aequivalenten zwavel ver-

bindt; bij overmaat van koolzure potasch moet dit dus ontleed overblijven, terwijl er K S_5 gevormd wordt. Bij verhooging der temperatuur stijgt de verwantschap van zwavel tot potassium, zoodat nu de zwavel van K S_5 in staat is de koolzure potasch te ontleden, en onder uitscheiding van koolzuur zich met potassium te verbinden. Naarmate de temperatuur verandert, zal er eene andere verhouding intreden tusschen de verwantschap van koolzuur tot potassa en van zwavel tot het potassium van de potassa; vorming van bepaalde scheikundige verbindingen moet hiervan het gevolg zijn.

Zeker bestaan dus K S en K S_5 , minder zeker K S_2 en K S_3 , terwijl het geheel onzeker is, of K S_4 , $\text{K}_2 \text{ S}_7$ en $\text{K}_2 \text{ S}_9$ als scheikundige ligchamen voorkomen.

Bij het bespreken der gronden voor het aannemen der verschillende zwavelingstrappen van potassium heb ik reeds vermeld, hoe Berzelius de verbinding K S , H S verkreeg. Ook langs natten weg stelde hij dit ligchaam daar, door potassa met zwavelwaterstof te verzadigen en daarna te koken. Zoo men zich voorstelt, dat bij het oplossen in water K S ontleed wordt, had hij nu twee verbindingen van K O met H S leeren kennen, met een aequivalent en met twee aequivalenten H S , of de hydrosulfates en bihydrosulfates van Gay-Lussac. Werd zwavel met de eerste verbinding gedigereerd,

dan loste zij hierin in groote mate op, zonder ontwikkeling van zwavelwaterstof, en er werd $K S_5$ gevormd. De tweede verbinding liet daarbij de helft zwavelwaterstof varen, en leverde eveneens $K S_5$.

Bij de oplossing van zwavel in potassa hydraat ontstaat eveneens $K S_5$, en tevens onderzwaveligzure potasch. Kan zich hierbij ook zwaveligzuur vormen? Berzelius verkreeg na verwijdering van het $K S_5$ door koperoxyde, door toevoeging van zoutzuur, steeds ontwikkeling van zwaveligzuur onder afscheiding van zwavel, ook wanneer hij overvloed van potassa had gebruikt. Hij leidt hieruit af, dat zwaveligzuur zich hierbij nooit vormt, uitgaande van het denkbeeld, dat, wanneer, bij aanwezigheid van veel zuurstof en weinig zwavel, onderzwaveligzuur wordt gevormd, geen zwaveligzuur zal aanwezig zijn. Dit gevoelen zou verdienen door het experiment bevestigd te zijn. Naar mijn oordeel is de vorming van zwaveligzuur het eerste stadium van inwerking, hetgeen gevolgd wordt door de opname van een equivalent zwavel, waardoor onderzwaveligzuur ontstaat. Hierdoor komt deze wijze van ontstaan van onderzwaveligzuur in overeenstemming met de vorming langs andere wegen. Ik meen voor dit gevoelen eenigen grond te hebben in de inwerking van zwaveligzure potasch op eene oplossing van kalkzwavellever, langs natten weg bereid. Wordt

er zooveel zwaveligzure potasch bijgevoegd, dat er een blijvend praecipitaat ontstaat, en een weinig verwarmd, dan verkrijgt men eene kleurlooze vloeistof, waarin zwaveligzuur en zwavelwaterstof kunnen worden aangetoond, natuurlijk beide aan basis gebonden. Er wordt dus zoolang onderzwaveligzuur gevormd, als er nog meer dan een aequivalent zwavel in het polysulfuretum voorhanden is. In werkelijkheid zou bij de oplossing van zwavel in potassa wel zwaveligzuur gevormd worden, maar dit bij de aanwezigheid van de zwavel van het polysulfuretum niet kunnen blijven bestaan. Dat er polysulfuretum gevormd wordt, bewijst het kleuren der potassa-oplossing door de minste hoeveelheid zwavel.

De hoeveelheid onderzwaveligzuur werd door Berzelius op de volgende wijze bepaald. Nadat de zwavel van het sulfuretum was gepraecipiteerd door koperoxyde, werd de gefiltreerde vloeistof in koningswater gegoten en eenigen tijd gekookt. Er bleef een weinig zwavel onopgelost, dat als zoodanig werd gewogen, en als zwavelzure baryt in rekening gebragt. Bij de oplossing werd chloorbarium gevoegd, en de gevormde zwavelzure baryt gewogen. Met zwavelzuur werd nu de overvloedige chloorbarium gepraecipiteerd, gefiltreerd, uitgedampt en gegloeid. Er blijft zwavelzure potasch over, die gewogen werd. De eenvoudigste verhouding in

aequivalenten tusschen de zwavelzure baryt en de zwavelzure potasch was als drie tot vier. Drie aequivalenten zwavel hadden dus drie zuurstof noodig gehad om zich te oxydeeren tot $S_3 O_3$, en deze aan drie $K O$ ontnomen, om zich met een $K O$ te verbinden. De formule voor de verbinding afgeleid was:



Berzelius meende uit deze analyse te mogen besluiten, dat het onderzwaveligzuur zouten vormt, waarin de zuurstof van het zuur tot die der basis staat als drie tot een. Dit verwekte reeds dadelijk tegenspraak. Men vond later dan ook, dat de hoeveelheid zwavelzure baryt te hoog was uitgevallen. Hiervoor kunnen twee redenen bestaan: het overgaan van een weinig geoxydeerd zwavelkoper in de oplossing, en het terug blijven van potaschzouten bij de zwavelzure baryt. Alleen de eerste fout was aan Berzelius bekend. In zijn Lehrbuch der Chemie vind ik de ontleding juist opgegeven. Een derde der potassa verbindt zich met zwavel en de zuurstof der overige twee derde tot onderzwaveligzure potasch, waardoor twee aequivalenten potassium vrijkomen, die zich met zwavel vereenigen in verschillende verhoudingen, naarmate de aanwezige hoeveelheid. Er vormt zich dus $K O, S_2 O_2 + 2 K S_x$, waarbij x kan verschillen van een tot vijf. Het gelukt Berzelius niet potassium langs natten of

droogen weg met meer dan vijf aequivalenten zwavel te vereenigen. Bij het verblijven in de lucht oxydeert zich zoowel het potassium als de zwavel van $K S_5$, waardoor zich weder onderzwaveligzure potasch vormt, terwijl de overvloedige zwavel wordt gepraecipiteerd.

Door zwavel met kalkhydraat te koken ontstaan er minstens twee sulphureta, waarvan het eene bij bekoeling kristalliseert, en het andere in oplossing blijft. Het eerste werd door Herschel ontleed, en gevonden te bestaan uit $Ca S_2$, $2 H O$. ¹⁾ Het tweede bevat meer zwavel, „mais la composition est difficile à déterminer, parce que l'hyposulfite, qui a donné naissance à la combinaison cristallisée, reste aussi dans la solution”. Om ook de hoogste zwavelverbinding van calcium te bereiden, kookte Berzelius $Ca S$ met zwavel, en verkrijgt eene oplossing van $Ca S_5$.

Bij de oplossing van de sulfureta in water kan men zich voorstellen, dat zij als zoodanig voorhanden blijven, of ontleed worden in metaaloxjde en zwavelwaterstof. Het is niet mogelijk met zekerheid uit te maken, welke van die beide voorstellingen de ware is. Men heeft hier te doen met een bijzonder geval van de quaestie,

¹⁾ In het oorspronkelijke stuk van Herschel (zie pag. 34), wordt de zamenstelling der kristallen geheel anders opgegeven. Andere onderzoekingen van Herschel over dit punt heb ik niet kunnen vinden, zoodat ik vermoed, dat Berzelius zich vergist heeft bij het overnemen der resultaten.

of waterstofzuren in oplossing in water zich met de metaaloxiden verbinden, of dat alleen het negatieve bestanddeel van het zuur zich met het positieve der basis vereenigt onder vorming van water.

Berzelius meent, dat juist de sulfureta duiden op oplossing zonder ontleding. Wanneer hij Ca S overgoot met minder water dan tot oplossing noodig is, bleef het onopgeloste onveranderd. Hier is evenwel water genoeg voorhanden om de omzetting in Ca O , H S te doen plaats vinden. Gebeurt deze bij het onopgeloste niet, dan is er waarschijnlijkheid, dat zij evenmin geschied is bij het opgeloste. In smeltende potassa werpt hij eenige stukjes zwavel. Er ontstaat opbruising door waterdamp, terwijl de massa geel wordt. Bij rustig verblijf vormt er zich eene korst uit onderzwaveligzure potasch bestaande. De massa geeft in water eene kleurlooze oplossing, waaruit blijkt, dat er K S en geen polysulfuretum is ontstaan. In de nog niet opgeloste massa was geen K O , H S aanwezig maar K S , herkenbaar aan de kleur. Wanneer nu K S als zoodanig kan opgelost zijn bij smelthitte in potassa, en, zooals vroeger gebleken is, in zwavelzure en koolzure potasch, alle geoxydeerde ligchamen, waarom zou het dan ook niet opgelost kunnen zijn bij de gewone temperatuur in water, te meer daar het blijkt, dat bij de ontleding der potassa water ontwijkt,

waarvan men eerder ontleding zou verwachten, zoo er groote verwantschap van K S tot water bestond.

Een ander bezwaar, om bij oplossing in water ontleding van het sulfuretum aan te nemen, vindt hij in de noodzakelijkheid, dan eveneens verbindingen van waterstof met 2, 3, 4 en 5 equivalenten zwavel te moeten aannemen.



Dit H S_5 is evenwel niet aftezonderen, het scheidt zich in H S en S_4 .

Later geeft Berzelius nog andere gronden. Zoo de sulphureta alcalina ontleed worden, waarom dan ook niet de sulphureta metallica, die in oplossing kunnen verkregen worden. b. v. As S_5 , opgelost als 3K S , As S_5 . Men zou dan moeten aannemen, dat hier gevormd werd $3 (\text{K O}, \text{H S}) + \text{As O}_5$, 5H S , eene soort van dubbelzout, waarbij H S tegenover As O_5 de rol van een zuur zou te vervullen hebben, hetgeen zeer onwaarschijnlijk is. Buitendien bestaan er sulphozouten, waarvan het metaal van het sulphozuur geene analoge zuurstofverbinding heeft, b. v. K S , Mo S_4 . Er zou zich hier moeten vormen $\text{K O}, \text{H S} + \text{Mo O}_4$, 4H S , maar Mo O_4 is niet bekend.

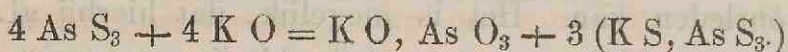
Sommige sulphureta van zware metalen zijn in alcaliën oplosbaar, andere niet. Berzelius vindt, dat de metalen, die in verbinding met

zuurstof de rol van een zuur spelen, tot de eerste behooren. Zij lossen schijnbaar (met enkele uitzonderingen) onveranderd in de alcaliën op, waaruit zij door zuren weder worden gepraecipiteerd. Dit kan niet gebeuren, of zij moeten ontleed opgelost zijn, of, in geval van ontleding, moet de zwavelwaterstof, die zich bij de ontleding door het zuur vormt, eene zuurstofverbinding van het metaal vinden, die zij weder ontleden kan. Het is mogelijk, dat hierbij al het metaal in eene zuurstofverbinding overgaat, b.v. $\text{As S}_3 + 4 \text{K O} = \text{As O}_3, \text{K O} + 3 \text{K S}$, of dat een gedeelte als ontleed sulphuretum oplost. Berzelius voegde, om dit te onderzoeken, As S_3 in overmaat bij eene oplossing van potassa, waardoor zwavelwaterstof tot verzadiging was gedreven. Er ontwikkelde zich zwavelwaterstof onder opbruising. De vloeistof gaf met zoutzuur een praecipitaat, terwijl op nieuw zwavelwaterstof vrij kwam. Het praecipitaat werd gewogen, zoo eveneens hetgeen na uitdamping der vloeistof overbleef. Hieruit werd gevonden, dat in de oplossing voorhanden was geweest K S , As S_3 of As S_4 , H K O . Dit belangrijke resultaat is de sleutel van de verschijnselen, ontstaan bij de inwerking van deze sulphureta op oxyden en zwavelverbindingen van andere metalen.

Berzelius treedt nu in eene uitvoerige beschouwing van hetgeen er gebeurt bij de verschillende wijzen, waarop men de sulphureta der met

zuurstof zuren vormende metalen in oplossing verkrijgt.

Voor ons doel is de kennis der inwerking van alcaliën op zwavelarsenik van gewigt. Hierbij wordt alleen het arsenik en niet de zwavel geoxydeerd, blijkbaar uit de afwezigheid van onderzwaveligzuur. Er vormt zich arsenigzure potasch en sulfarsenis sulfureti potassii, volgens de volgende ontleding:

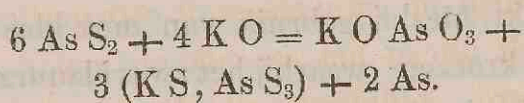


Bijvoeging van een zuur scheidt de verbinding $\text{K S}, \text{ As S}_3$, maar de zich vormende H S ontleedt op nieuw het As O_3 , zoodat er geen zwavelwaterstof vrij komt.

By overmaat van zwavelarsenik boven het alcali verandert langzamerhand de kleur van het onopgeloste As S_3 , het gaat over in As S_2 . Uit het opgeloste ligchaam $\text{K S}, \text{ As S}_3$ scheidt zich arsenik af onder opname van zwavel, waardoor K S_5 ontstaat, dat zich niet meer met As S_3 kan verbinden. Op deze wijze zou dan al het arsenik uit de vloeistof kunnen verwijderd worden. Deze daadzaak is vreemd en onwaarschijnlijk. In zijn Lehrbuch der Chemie (1845) wordt dan ook opgegeven, dat het As S_3 hierbij overgaat in As S_5 , waardoor het arsenik alleen vrij komt door het ontleden van onopgelost As S_3 .

De verbinding As S_2 , realgar, wordt door niet te geconcentreerde potassa ontleed; er lost

K S, As S₃ op, waardoor eene lagere zwavelverbinding van arsenik overblijft, door Berzelius gevonden te bestaan uit As₂ S:



Dit afgescheiden arsenik verbindt zich met niet ontleed As S₂.

Door sterke potasch lost ook het realgar op. Door toevoeging van water ontstaat een praecipitaat. Door zuren wordt er een ligchaam uit afgescheiden, rooder dan As S₃, maar niet zoo rood als As S₂. Berzelius meent, dat men hier eene verbinding K S, As S₂ mag aannemen. Later is dezelfde verbinding nog op eene andere wijze door hem verkregen.

De verbindingen der alcalische aarden met As S₃ zijn overeenkomstig met die der alcaliën.

Zoo was dan door Berzelius helderheid gebragt in eene klasse van ligchamen, zoo belangrijk als de zwavelmetalen, en bovendien een veld van onderzoek geopend, dat eene menigte vruchten beloofde af te werpen: het bestuderen van de verbindingen der electronegatieve met electropositieve zwavelmetalen.

Het schijnt intusschen, alsof niet alle Chemici het gewigt en de strekking dezer onderzoekingen goed begrepen, ten minste de eerste, die de zwavelverbindingen na Berzelius onderzocht (1823), Berthier, maakt er geen gewag van.

Door dien geleerde werden ¹⁾ verschillende zwavelzure zouten op hooge temperatuur aan den desoxyderenden invloed van kool blootgesteld. Hij maakt hierbij gebruik van met klei en kool bedekte kroezen, waarbij het zwavelzuurzout niet met de kool wordt gemengd, maar er eenvoudig mede in aanraking gebragt. Hij heeft hierdoor het groote voordeel, het gevormde ligchaam geheel uit den kroes te kunnen verwijderen, zonder dat het met kool gemengd is.

Alle sulphaten zijn op deze wijze reduceerbaar „à la simple chaleur blanche”, hetzij zij smeltbaar zijn of niet. Het laatste maakt alleen verschil in den tijd, waarin de reductie is volbragt. Wanneer hij zwavelzure baryt, zwavelzure strontiaan of zwavelzuren kalk op deze wijze behandelde, verloren zij zooveel aan gewigt, als de hoeveelheid zuurstof in het zuur en de basis bedroeg. Bij behandeling met een zuur ontwikkelde de geglocide massa zwavelwaterstof zonder depositie van zwavel. Een zwavelzuurzout was in de oplossing niet meer aanwezig, evenmin als eene lagere zuurstofverbinding van zwavel; smelten met salpeter leverde naauwkeurig het verbruikte sulphaat terug. De sulphureta, verkregen door zwavelzure potasch en zwavelzure soda te gloeijen, hebben eveneens zwavel aan metaal gebonden. Zij worden insgelijks in neutrale

¹⁾ Ann. de Chim. et de phys. T 22 p. 225.

sulphaten veranderd door smelten met salpeterzure baryt, maar men kan de zamenstelling niet uit het gewigtsverlies bepalen, omdat zij bij de aangewende temperatuur vlugtig zijn.

Berthier heeft hier eveneens de zamenstelling van het sulphuretum uit metaal en zwavel bewezen. In eene noot geeft hij hierbij op, dat Vauquelin en Gay-Lussac „il y a quelques années” het voorhanden zijn van metaal in de zwavelalcaliën reeds zeer waarschijnlijk gemaakt hebben, „appuyés sur des raisonnemens si plausibles, qu'on pouvait les considérer comme équivalents à des preuves”. Hij had er bij kunnen voegen, dat Berzelius in het twintigste deel van hetzelfde tijdschrift, waarin hij in het twee-en-twintigste zijn onderzoek plaatste, zijn feitelijk bewijs vrij overbodig had gemaakt. Zijn onderzoek behoort intusschen tot de gewigtigste, zooverre zij betrekking heeft op de inwerking van hooge temperatuur op zwavelmetalen, en die van kool bij gloeihitte op de sulphaten. Eenige voorbeelden mogen dienen als bewijs van de naauwkeurigheid zijner methode:

1 gr. Ba O, S O ₃	verloor 0,280,	theoretisch 0,285
Sr O, S O ₃	0,350,	0,330
gekristallis. gyps	0,462,	0,467
Cu O, S O ₃	0,476,	0,499

Verder leert hij eene menigte ligchamen kennen, door het zamensmelten van verschillende

zwavelverbindingen bereid. Hij verkreeg gesmolten mengsels van zwavelbarium en zwavelkalium, van zwavelcalcium en zwavelkalium, van zwavelnatrium en zwavelmangaan, van zwavelbarium en zwavellood, etc. Hij vergelijkt ze met de alliages en de verschillende glasmengsels. Bij eene andere gelegenheid ¹⁾ bespreekt hij het nut, uit deze lichamen te trekken.

Arfvedson onderzoekt (1824) de werking van waterstof bij hooge temperatuur op de zwavelzure metaalzouten ²⁾. Hij leert hierbij verbindingen in aequivalentverhoudingen kennen tusschen metaaloxiden en zwavelmetalen, die door hem oxysulphureta genoemd worden. Hij slaat bij het onderzoek den volgenden weg in. Waterstof wordt over van water bevrijden sulphas manganosus gevoerd, en nadat alle lucht is uitgedreven, het zout gegloeid. Er ontwikkelde zich zwaveligzuur en water, terwijl een helder groen poeder terug bleef, dat in zoutzuur onder ontwikkeling van zwavelwaterstof oploste. In deze oplossing gaf chloorbarium geen praecipitaat, een bewijs dat de sulphas manganosus geheel was ontleed. In dit groene ligchaam moest het zwavelgehalte bepaald worden. Arfvedson vond

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. T. 24 p. 271.

²⁾ Verhandel. der Koninkl. Academ. der wetenschappen te Stockholm, overgenomen in Poggendorf's Ann. der Phys. und Chem. B. 50 p. 49.

de methode, om dit gehalte te vinden door overvoeren der zwavel in zwavelzuur door koningswater, onbruikbaar, omdat hierbij altijd zwavelwaterstof ontwijkt; de methode, om de ontwikkelde zwavelwaterstof in acetas plumbi op te vangen, hield hij voor minder naauwkeurig, omdat het gevormde zwavellood zoo ligt in sulphas plumbi overgaat. Hij gaf de voorkeur aan het overvoeren door roosten in mangaanoxydul-oxyde. 100 deelen sulphas manganosus hadden gemiddeld verloren 47,22 — 100 deelen van het gevormde groene ligchaam leverden 96,39 mangaanoxydul-oxyde, theoretisch 96,58. Hieruit wordt de zamenstelling van het groene poeder berekend. Als contrôle werd het geheel in zwavelmangaan overgevoerd door zwavelwaterstof. 100 deelen leverden 109,54, theoretisch 109,98. Dit oxysulphuretum verandert niet in de lucht, en bestaat uit $Mn S + Mn O$, of 55% $Mn S$ en 45% $Mn O$. Hij toont verder aan, dat mangaanoxydule en sulphas manganosus door zwavelwaterstof bij gloei-hitte tot $Mn S$ worden gereduceerd. Bij het smelten van zwavel en carbonas manganosus in gesloten toestellen, wordt tegelijk met een weinig sulphas manganosus, een min of meer oxydule bevattend zwavelmangaan gevormd, of dat ligchaam, dat men ten onregte zwavelmangaan noemde. Door smelten met meer zwavel kan men het volkomen vrij van oxydule verkrijgen.

Sulphas zinci, op dezelfde wijze behandeld, liet 56% residu over, terwijl zoo alles veranderd was in $ZnO + ZnS$ 52,52% had moeten overblijven. Sulphas cobalti leverde een oxysulphuretum van dezelfde zamenstelling, als dat bij sulphas manganosus verkregen. Bij de contrôle door overvoeren in zwavelkobalt door zwavelwaterstof hield hij 117,04 over, in plaats van 109,70 waarschijnlijk omdat hier eene hoogere zwavelverbinding van kobalt was gevormd. Sulphas niccoli leverde Ni_2S , en sulphas ferrosus Fe_2S . Werd over de laatste verbinding zwavelwaterstof gedreven, dan ontstond er geen FeS , maar eene verbinding, die meer overeenkomt in zamenstelling met de magneetkies. Zwavelzuurijzeroxyde liet Fe_3S achter, sulphas plumbi metallisch lood en wat zwavellood, sulphas cupri koper, sulphas bismuthi bismuth, en sulphas antimonii een mengsel van oxyde, metaal en zwavelantimonium. Uit deze resultaten is men, dunkt mij, nog niet geregtigd, eene nieuwe klasse van goed scheikundig gevormde lichamen te scheppen. Het hiervoor noodzakelijke vereischte, vereeniging in equivalentverhouding, is hier slechts aanwezig bij de verbindingen van manganium en kobalt; bij alle overige werd het tegendeel gevonden. Om den naam oxysulphuretum in te voeren, hadden er nog meerdere hicraan beantwoordende verbindingen moeten zijn gevormd.

In 1825 bespreekt Gay-Lussac¹⁾ den stand der kennis van de zwavelverbindingen, waarbij het resultaat der onderzoekingen van Berzelius vergeleken wordt met hetgeen de Fransche scheikundigen over dit onderwerp hadden aan het licht gebracht. Hij maakt daarbij eenige opmerkingen, onder anderen dat men niet moet verwachten door reductie van sulphas potassae, op de gewone wijze in een kroes door kool, zuiver K S te verkrijgen, zooals aan Berthier gelukte, maar dat de oplossing der gegloeide massa altijd zal gekleurd zijn, en met zuren een praecipitaat van zwavel leveren. Omdat hier de verhouding van potassium en zwavel altijd dezelfde blijft als in den sulphas potassae, moet hier dus het metaal voor een gedeelte geoxydeerd voorhanden zijn, en wel evenveel zuurstof bevatten als er aequivalenten zwavel door zuren worden neergeslagen. Verder handelende over het al dan niet ontleed worden der sulphureta alcalina bij oplossing in water, vindt hij nog eene aanduiding voor het laatste, in het niet ontleden der bi-hydrosulfaten bij kookhitte, hetgeen, zoo zij overeenkwamen met de bicarbonates, zou moeten gebeuren onder ontwikkeling van zwavelwaterstof. Zij worden dus beter in oplossing voorgesteld door K S, H S dan door K O, 2 H S. Ten slotte zegt hij evenwel, dat

¹⁾ Ann. de Chim. et de Phys. T. 30 p. 24.

men „sans inconvénient peut admettre que l'eau les décompose”. Hij verzet zich verder tegen de stelling van Berzelius, dat onderzwavelig-zuur zouten zou kunnen vormen, waarbij de zuurstof van het zuur tot die der basis staat als drie tot een, omdat men deze zouten nog niet geïsoleerd heeft kunnen verkrijgen.

In hetzelfde jaar verschijnt het tweede gedeelte van het uitgebreide onderzoek van Berzelius over de zwavelmetalen ¹⁾, meer bepaald handelende over de verbindingen, die zij onderling kunnen vormen. Ofschoon haar onderzoek in 1821 door Berzelius was aanbevolen, had niemand onder de scheikundigen aan zijne roepstem gehoor gegeven. Ook na dien tijd hebben weinige er zich mede bezig gehouden, zoodat alles, wat er van bekend is, nagenoeg uitsluitend door Berzelius is aan het licht gebracht. Te gelijk, dat hij een tal van nieuwe verbindingen ontdekte, leerde hij ook hare overeenkomst met de reeds bekende. Hij wees haar eene plaats aan onder de zouten, maar noemde ze, ter onderscheiding van de reeds bekende, zwavelzouten. De overeenkomst blijkt uit het gemak, waarmede de bekende zouten, nu zuurstofzouten genoemd, in zwavelzouten kunnen worden overgevoerd. Zij ruilen hierbij eenvoudig zuurstof tegen zwavel,

¹⁾ Kongl. vetensk. Acad. Hand. 1825. st. 11.; overgenomen in Poggend. Ann. der Phys. und Chem. B. 6 p. 425.

zoo wordt KO , AsO_5 veranderd in KS , AsS_5 . Dat ze tot de zouten moesten worden gerekend, volgt uit de bepaling, die Berzelius in electro-chemischen zin van zout geeft, n.l. eene vereeniging van twee of meer elementen, waarbij „die Electriche Relationen cinander gänzlich vernichten.” De elementen worden verdeeld naar de electriche eigenschappen in electro-negatieve en el. positieve. Tot de eerste groep rekt hij de zoutvormers, de corpora amphigenia en de lichamen, die niet tot de beide eerste klassen behooren, maar er zuren mede vormen. (N, H, Ph, Bo, C, Si en As) De overige elementen behooren tot de positieve. Zij vormen alle zouten met de eerste, bases met de tweede en legeringen met de derde klasse der eerste groep.

De zouten worden verdeeld in haloïde en amphide zouten. De laatste zijn verbindingen van bases met zuren. Naarmate het corpus amphigenium, met het positieve en negatieve element verbonden, onderscheidt bij zuurstof-, zwavel-, selenium- en telluriumzouten. De benamingen zijn die der bekende zuurstofzouten met het voorvoegsel sulpho, seleno of telluro. Nagenoeg zonder uitzondering kunnen alle zuurstofzouten in sulphozouten worden overgevoerd, door wisseling van de zuurstof tegen zwavel. Of dit eveneens met selenium en tellurium kan gebeuren, is waarschijnlijk, maar niet onderzocht. Berze-

lius doet vooral het onderscheid tusschen de haloïde en sulpho-zouten uitkomen. Zoutzuur vormt bij de inwerking op potassa een zout, KCl , en water; verbindt zich nog meer zoutzuur met het gevormde ligchaam, dan heeft men een zuur zout, analoog aan bisulphas potassae. Zwavelwaterstof, op potassa werkende, vormt eene basis, KS , en water; terwijl de gevormde basis zich eerst bij aanwezigheid van meer zwavelwaterstof hiermede tot een zout verbindt.

Hij beschrijft nu achtereenvolgens de sulpho-hydraten, sulpho-carbonaten, sulpho-arseniaten, sulpho-arseniten en de sulfo-molybdaten. Hiermede eindigen zijne onderzoekingen over dit onderwerp; het gebouw, waarvan de fundamenten in 1821 gelegd waren, was nu geheel voltooid. Men weet niet, wat men hierbij in Berzelius het meest moet bewonderen: de opvatting of de uitvoering. Zoo de eene getuigt van genie, de andere niet minder van volharding. De hechtheid van het gebouw is door zijn lang bestaan bewezen. Ongeveer veertig jaren heeft het den toets der ondervinding doorgestaan, en is altijd bruikbaar bevonden. Wat er aan veranderd is, geldt slechts enkele bijzonderheden en toevoegsels.

Van de meer bekende chemici hebben Regnault en H. Rose nog eenige uitvoerige onderzoekingen over de zwavelmetalen geleverd, en eenige nieuwe feiten aan het licht gebracht.

In dit historisch overzicht meen ik de polythionzuren niet met stilzwijgen te mogen voorbijgaan, maar ten minste met een enkel woord hunne ontdekking en onderzoekers te moeten vermelden.

Heeren bestudeert in 1826 ¹⁾ het door Welter en Gay-Lussac ontdekte onderzwavelzuur. Hij vindt in de hoofdzaak bevestigd hetgeen er reeds van was opgegeven door de eerste onderzoekers. Hij maakt op hare moeilijke ontleedbaarheid bij de gewone temperatuur door salpeterzuur en chloor opmerkzaam. Eene menigte zouten van onderzwavelzuur worden door hem beschreven.

Regnault publiceert in 1836 ²⁾ onderzoekingen over de werking van waterdamp op sulphureta metallica. Hij had ze gedaan met het doel, om te beproeven, of waterdamp met voordeel kon worden aangewend bij het roosten der zwavelmetalen. Hij kon dit door zijne resultaten ontkennend beantwoorden. Waterdamp op hooge temperatuur voert de sulphureta der alcali- en aardmetalen gemakkelijk over in sulphaten, onder ontwikkeling van zuivere waterstof. De sulphureta van koper, lood, bismuth, kwikzilver, zilver, goud en palladium worden zeer moeilijk ontleed, slechts volkomen bij witte gloeihitte. Er ontwikkelt zich zwavelwaterstof, en er vormt zich een oxyde, waarvan de zuurstof dadelijk een

¹⁾ Ann. der Phys. und Chem. B. 7, pag. 55.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. T. 62, p. 374.

gedeelte van het sulfuretum ontleedt, en er zwaveligzuur mede vormt. Zwaveligzuur en zwavelwaterstof werken op elkander, waarbij zich zwavel afzet. Men verkrijgt dus metaal, zwavel, water en zwavelwaterstof. De sulphureta der overige metalen worden door waterdamp bij roode gloeihitte krachtig ontleed, onder ontwikkeling van zwavelwaterstof, en ook van waterstof, wanneer het gevormde protoxyde het water kan ontleeden. Er blijft dan een hooger oxyde over. Wanneer het oxyde en het sulphuretum vlugtig zijn, verkrijgt men een oxysulphuretum; b.v. van stibium 2Sb S_3 , Sb O_3 .

Onder de zwavelmetalen werd er geen zoo herhaaldelijk onderzocht met zoo verschillend resultaat, als het pharmaceutische praeparat, de kermes minerale. Berzelius had ze ook besproken, en ze voor Sb S_3 verklaard. De volgende onderzoekers vonden er evenwel altijd Sb O_3 in, en meest een weinig alcali. H. Rose onderzocht ze in 1819 ¹⁾, Duffos in 1831 ²⁾ en eindelijk Rose weder in 1839 ³⁾, waarbij de oorzaak van het verschil in zamenstelling werd opgehelderd. Door deze onderzoekingen werd de werking van Sb S_3 op alcaliën beter bekend. In hetzelfde jaar ⁴⁾ merkt Rose op, dat bij het

¹⁾ Ann. der Pharm. und Chem. B. 17, p. 327.

²⁾ Neues Jahrbuch der Chem. und Phys. B. 2, p. 209.

³⁾ Ann. der Chem. und Pharm. B. 47, p. 323.

⁴⁾ Ann. der Chem. und Pharm. B. 47, p. 61.

doorvoeren van zwavelwaterstof door metaaloplossingen zich zwavelzuur kan vormen, wanneer de metaaloxiden of de aanwezige zuurstoffzuren zuurstof kunnen verliezen, vooral wanneer de vloeistof verwarmd wordt. Zoo wordt bij doorvoering door eene oplossing van sesquioxylum ferri in zoutzuur bij verwarming tot 100° zwavelzuur gevormd (in eene oplossing in azijnzuur evenwel niet), eveneens in eene oplossing van chromiumzure potasch in zoutzuur. Jodas kalicus ontleedt de zwavelwaterstof reeds bij de gewone temperatuur onder vorming van zwavelzuur. De vloeistof wordt eerst bruinrood door vrij wordend jodium, maar later weder kleurloos. Hierbij zet zich zwavel af, en er vormt zich acidum hydroiodicum. Choras en perchloras kalicus zijn op zwavelwaterstof zonder inwerking.

Rose meent, dat de witte kleur van afgescheiden zwavel alleen afhankelijk is van bijgemengde zwavelwaterstof of waterstofsupsulfuretum. In vloeistoffen gepræcipiteerd wordende, waarin geen zwavelwaterstof voorhanden is, heeft zij eene gele kleur, zooals bij ontleding van onderzwaveligzuur; in die, waarin zwavelwaterstof aanwezig is, eene witte, zooals in zwavelwaterstofwater. Ook de lac sulphuris is wit. Smelt men deze witte zwavel, en voert men de dampen door eene oplossing van acetas plumbi, dan ontstaat er een præcipitaat van zwavellood.

Sinds overouden tijd wordt bij de Oostersche

volken een bijzonder middel aangewend, om den baard weg te nemen. Omdat het bij de Turken veel wordt gebruikt, heet het in Europa Rhusma Turcicum. Men bereidt het door auripigment met twee tot drie deelen bijtenden kalk te mengen, en dit mengsel met water tot eene brij te roeren. De haren worden hierdoor in korten tijd in eene deegachtige massa veranderd, die gemakkelijk kan weggewasschen worden. Böttger deed in 1839 ¹⁾ een onderzoek naar het werksame bestanddeel van het mengsel, dat volgens hem bestaat uit eene oplossing van sulfo-arsenis calcis, 2 Ca S , As S_3 en onoplosbare arsenias calcis. Het bleek, dat alleen het zwavelzout de oplossende werking op het haar bezit. Voor het giftige sulphidum arsenicosum trachtte hij een minder schadelijk sulfozuur in de plaats te stellen, en vond tot zijne verwondering, dat zwavelwaterstof hiervoor kan dienen.

Hij zag, dat het sulfohydras sulfureti calcii het Rhusma in werkzaamheid overtrof, zonder de opperhuid, ten minste op plaatsen waar zij niet te dun is, in het minst op te lossen. In de inleiding heb ik reeds gezegd, dat ik dit volkomen heb bevestigd gevonden. Böttger beveelt het sulphydraat van kalk vooral aan bij de lederbereiding. Het ontharen door dit middel zou betere huiden leveren dan door zweeten of

¹⁾ Ann. der Pharm. B. 29, p. 79.

kalken ¹⁾. Kalfsvellen leverden een leder, dat in alle opzigten boven het op de gewone wijze bereide uitmuntte ²⁾. Dit zwavelzout is bij vele looierijen als ontharingsmiddel in gebruik gekomen; het verkregen leder zou vaster en taaijer zijn en meer looistof opnemen ³⁾. Men gebruikt gaskalk, een mengsel van kalk en sulfohydras sulfureti calcii, dat bij het reinigen van het verlichtingsgas als bijprodukt verkregen wordt.

In 1842 werd de vraag, of de sulfureta al dan niet onder ontleding in water oplossen, nogmaals door H. Rose behandeld, in een stuk getiteld: „Ueber die Einwirkung des Wassers auf die Schwefelverbindungen der Metalle der alkalischen Erden.” ⁴⁾

Hij tracht het vraagstuk langs experimentelen weg uit te maken. Hiervoor onderzoekt hij de waterige oplossingen der sulphureta van barium, strontium en calcium, verkregen door de sulphaten met overvloed van kool te gloeijen. De door overblijvende kool zwarte massa wordt met water uitgetrokken, buiten toetreding der dampkringslucht. Na eenigen tijd wordt het opgeloste afgegoten, en op nieuw water toegevoegd, het-

¹⁾ Frankfurter Gewerbsfreund. Jahrg. 1, n^o. 19.

²⁾ Ann. der Pharm. B. 33, p. 344.

³⁾ Wagner's Chem. Technologie p. 549.

⁴⁾ Pogg. Ann. der Phys. und Chem. B. 55, p. 445 en 533.

geen na verloop van denzelfden tijd weder wordt afgegoten, enz. Hij verkrijgt op die wijze verschillende aftreksels, die, wanneer de sulphureta als zoodanig waren opgelost, of als metaaloxys en zwavelwaterstof, alle dezelfde verhouding van zwavel en metaal moesten vertoonen. Dit was evenwel niet het geval.

Rose herkent het sulfhydraat door de ontwikkeling van zwavelwaterstof na bijvoeging van sulphas manganosus; het sulphuretum en het oxydhydraat door te onderzoeken, of er na oxydatie der vloeistof genoeg of te weinig zwavelzuur is gevormd, om de voorhanden basis te binden.

Bij sulphuretum barii bereidde hij negen aftreksels, voor dat alles was opgelost. In de eerste oplossing ontstond door sulphas manganosus sterke opbruising van zwavelwaterstof, die bij de volgende steeds minder werd, en bij de vierde geheel ophield. Tevens was er in de geoxydeerde vloeistof eerst veel vrij zwavelzuur voorhanden, dat evenwel in de vierde niet meer te vinden was. Langzamerhand maakte het zwavelzuur plaats voor baryt, zoodat nu zwavelzuur een praecipitaat gaf. In het achtste aftreksel was geen zwavelwaterstof meer aan te toonen, het was even als het negende enkel eene oplossing van baryt. Hij trekt hieruit het besluit, dat de eerste oplossing uit bariumsulfhydraat, de volgende uit hetzelfde, gemengd met

bariumsulphureet, daarop uit sulphureet en hydraat, en eindelijk geheel uit hydraat bestond. Het sulphuretum barii was dus veranderd, evenwel niet, zooals men vroeger meende, door opname van water in $Ba O, H S$, maar in een mengsel van $Ba S, H S$ en $Ba O, H O$.

Naarmate de hoeveelheid water, bij de oplossing van het sulphuretum barii gebruikt, verkreeg hij kristallen van $Ba O, 10 H O$, van twee oxysulphureta: $4 (Ba O, 10 H O) + 3 (Ba S, 6 H O)$ en $(Ba O, 10 H O) + 3 (Ba S, 6 H O)$, van $Ba S + 6 H O$ of van $Ba S, H S$, waarvan de laatste niet werden geanalyseerd, omdat zij waarschijnlijk gemengd waren met eene hoogere zwavelings-trap, en misschien ook met $Ba O, H O$. De kristallen van $Ba S, 6 H O$ ondergingen in water dezelfde verandering, als hetgeen uit de zwarte massa werd uitgetrokken, ten laatste bleef enkel $Ba O, H O$ over.

Hij verklaart het verschijnsel uit de neiging van zwavelwaterstof, om een sulphozout te vormen, en uit de verschillende oplosbaarheid der nieuw gevormde verbindingen. Onder deze is het sulphozout het meest oplosbaar, vervolgens $Ba S, 6 H O$, en de verbindingen van $Ba O, 10 H O$ en $Ba S, 6 H O$, en eindelijk het $Ba O, H O$. Het eerste vormt zich uit het voorhanden $Ba S$ en het water, het afgescheidene $Ba O$ verbindt zich met onontleed $Ba S$ tot eene verbinding, die door meer water gescheiden wordt in $Ba S, H S$

en Ba O, H O, zoodat ten slotte alleen Ba O, H O overblijft. Het in oplossing voorhanden Ba S zou ook kunnen bestaan uit een mengsel van Ba S, H S en Ba O in gelijke aequivalenten, hetwelk bij de inwerking van reagentia en bij de analyse dezelfde resultaten moet opleveren als Ba S.

Zwavelstrontium wordt op dezelfde wijze door water ontleed als zwavelbarium, met dit onderscheid alleen, dat de ontleding in sulphydraat en oxyhydraat, door de geringere oplosbaarheid van het laatste, meer volkomen plaats heeft. Rose kan uit de vloeistof slechts strontiaanhydraat gekristalliseerd verkrijgen, en geen zwavelstrontiaan of een mengsel van beide. De vloeistof gaf met sulphas manganosus sterke ontwikkeling van zwavelwaterstof.

Ook het zwavelcalcium ondergaat dezelfde ontleding door water. Lost men het in veel water op, dan blijft er een groot gedeelte kalkhydraat terug, de vloeistof verliest bij uitdamping veel zwavelwaterstof en kristalliseert eerst na sterke concentratie. De kristallen bestaan uit $\text{Ca S}_5 + 5 \text{ Ca O} + 20 \text{ H O}$. Het polysulphuretum zoude gevormd worden door ontleding van onderzwaveligzuren kalk bij het uitdampen, welk zout door de inwerking der lucht ontstaat.

Bij de zwavelverbindingen der alcaliën kan de ontleding door water niet zoo onmiddellijk worden aangetoond, omdat de verbindingen, die zich hierbij vormen, even oplosbaar zijn, als die,

waaruit zij zijn ontstaan. Intusschen meent Rose toch, dat er ontleding plaats grijpt. Zijn hoofdbewijs put hij uit de stelling, dat er bij scheikundige werking warmte ontstaat. Hij neemt nu ook omgekeerd aan, dat, zoo warmte ontstaan is, scheikundige verbinding heeft plaats gegrepen. Lost een zout in water op onder warmteontwikkeling, dan is er eene verbinding tot stand gekomen, hetzij onmiddellijk met het water als kristalwater, hetzij met hare bestanddeelen, zoo er geene verbindingen van het ligchaam met kristalwater bekend zijn. Eene menigte zuurstofzure zouten lossen in water op onder ontwikkeling van koude, en zij die hierbij warmte doen ontstaan, doen dit door opname van kristalwater; want, zoo deze kristalwater bevattende zouten op nieuw worden opgelost, ontstaat er koude. Hetzelfde gebeurt met de chlorium-, bromium-, jodium- en cyanogeniumverbindingen. Wanneer er temperatuursverhoging ontstaat, zonder dat er kristalwater is opgenomen, heeft er ontleding plaats gegrepen, zooals b.v. het geval is met de chloorverbindingen, overeenkomende met de electro-negatieve zuurstofverbindingen van hetzelfde radicaal, Sb Cl_3 , As Cl_3 etc. Zuiver K S lost volgens Berthier onder aanmerkelijke warmteontwikkeling in water op, en aangezien wij geene verbinding van K S met kristalwater kennen, kan dit alleen door waterontleding geschieden. De bekende

wijze van ontleding in sulphozout en alcali hydraat wordt nu ook voor de zwavelalcaliën aangenomen. Rose zegt: „Die Verbindungen des Schwefels und vielleicht des Fluors mit den Metallen der Alkaliën, und die des ersteren mit den Metallen der alcalischen Erden verhalten sich also gegen Wasser auf eine andere Weise, wie die analogen verbindungen des Chlors, des Broms, des Jods, des Cyans und des Schwefelcyans. Jene werden durch Wasser zersetzt, während diese sich unzersetzt darin auflösen können. Die Ursache dieses wichtigen Unterschiedes liegt offenbar, wie ich dies schon oben angedeutet habe, in dem Umstande, dass Schwefel und auch Fluor eine Neigung haben, Schwefel- und Fluorsalze zu bilden, eine Neigung, die dem Chlor und den anderen genannten Radicalen nicht zugeschrieben werden kann.”

Het acidum trithionicum wordt in 1842 ontdekt en beschreven door Langlois, en het volgende jaar het acidum tetrathionicum door Fordos en Gélis.

Berzelius schijnt zich niet te hebben kunnen vereenigen met het gevoelen van Rose over de ontleding der zwavelmetalen door water, hetgeen blijkt uit een stuk van den laatste aan de Berlijnsche Academie ingezonden ¹⁾. Rose geeft hier aan, dat Berzelius het voor waarschijnlijk

¹⁾ 15 April 1844, overgenomen in de Ann. der Chem. und Pharm. B. 50, p. 439.

houdt, dat de aanwezigheid van kool van invloed geweest is op de ontleding der zwavelverbindingen der alcalische aarden door water, omdat zwavelcalcium, bereid door zwavelwaterstof over kalk te drijven bij hooge temperatuur, op eene andere wijze door de inwerking van water schijnt ontleed te worden. Rose vond dit niet bevestigd, maar de ontleding dezelfde; sulphohydras sulphureti calcii werd opgelost en kalkhydraat bleef over, zoodat ten laatste zoutzuur uit de oplossing geen zwavelwaterstof meer ontwikkelde. Het gelukte hem niet, eene verbinding van Ca S en Ca O te vormen, ofschoon men opgeeft, dat deze verbinding in de sodafabrieken als nevenprodukt wordt verkregen.

Bij de oplossing van de ruwe soda ontstaan hogere zwavelingstrappen, hetgeen Rose aldus verklaart: Door de inwerking van het water ontstaan uit het Ca S Ca O en Ca S , H S , welk laatste door opgeloste Na O , C O_2 in Ca O , C O_2 en Na S , H S wordt veranderd. Het sulphhydraat gaat aan de lucht in eene hogere zwavelverbinding over. Tevens ontstaat er bijtende soda, door de inwerking van Ca O , H O op Na O , C O_2 . Deze bijtende soda zou naast de hogere zwavelingstrap van natrium kunnen bestaan, zonder zelfs bij hooge temperatuur zwavel van haar op te nemen (?)

Het acidum pentathionicum wordt in 1845 door Wackenroder ontdekt.

De ontdekkers van het acidum tetrathionicum geven in 1846 ¹⁾ een stuk getiteld: Action du soufre sur la potasse, la soude et leurs carbonates. Het hoofddoel van hun onderzoek is, te weten te komen, waar de zuurstof van het alcali blijft, bij de bereiding van zwavellevers zoo wel op droogen als op natten weg. Op den eersten weg geschiedt dit naar hen, door zwavel en koolzure potasch bij afsluiting der dampkringslucht in een oliebad te smelten. De ontwikkeling van koolzuur begon bij 108° en was geeindigd beneden 180°. De analyse (het sulphuretum werd door sulphas zinci, het onderzwaveligzuur door eene alcoholische oplossing van iodium getitreerd), deed zien, dat het produkt bestond uit $2 \text{K S}_5 + \text{K O}, \text{S}_2 \text{O}_2$.



Voor de vorming van K S_5 was dus de roode gloeihitte niet noodig. Bij de bereiding op die temperatuur verkregen Vauquelin en Berzelius $\text{K O}, \text{S O}_3$ en 3K S_5 . Gay Lussac toonde aan, dat de zwavelzure potasch ontstond door ontleding van onderzwaveligzure potasch. Fordos en Gélis vonden den grond van de verhouding tusschen $\text{K O}, \text{S O}_3$ en K S_5 . Onderzwaveligzure potasch aan de roode gloeihitte onderworpen buiten toetreding der dampkringslucht wordt

¹⁾ Ann. Chim, et de Phys. 3e serie, T. 18, p. 86.

ontleed in quintisulfuretum potassii en zwavelzure potasch, in de verhouding van een op drie:



Gloeit men nu de zwavellever of een mengsel van 4 K O , $\text{S}_2 \text{ O}_2$ en 8 K S_5 , dan verkrijgt men 3 K O , S O_3 en 9 K S_5 , of de verhouding welke Vauquelin en Berzelius vonden.

Koolzure soda wordt eerst bij 280° gcheel door zwavel ontleed. Deze temperatuur ligt te dicht bij die, waarop de ontleding van de onderzwavelzure soda geschiedt, zoodat men moeilijk op deze wijze eene zwavellever, vrij van zwavelzuur, kan verkrijgen. Koolzure kalk en koolzure baryt worden door zwavel op nog hooge temperatuur ontleed, zoodat hier het eerst gevormde hypsulphiet geheel moet verdwenen zijn.

Langs natten weg, bereiden Fordos en Gélis zwavellevers, door in eene kolf, voorzien van eene buis langer dan 760 m.m., en in kwikzilver dompelende, eene gewogene hoeveelheid zwavel met water te koken, en terwijl de vloeistof kookt, bij snel opligten der stop, potassa of sodahydraat er in te laten vallen. Zij vinden, dat zich hierbij steeds zwavelwaterstof ontwikkelt. Het produkt bevatte geene andere zuurstofverbinding van zwavel dan onderzwaveligzuur. Langs droogen en natten weg ontstaan dus dezelfde ligchamen, met dit onderscheid, dat in de op de laatste wijze verkregen zwavellever,

geen constante verhouding ontstaat tusschen sulphuretum en hyposulphiet. Zij brengen dit in verband met de ontwikkeling van zwavelwaterstof. Ten einde de werking van zwavel op het gevormde sulphuretum te leeren kennen, worden 10 gr. gekristalliseerd zwavelsodium met zwavel op bovenvermelde wijze gekookt. Er ontwikkelt zich ook hier zwavelwaterstof, terwijl de hoeveelheid onderzwaveligzuur, in het gebruikte zwavelsodium voorhanden, belangrijk is vermeerderd. Hieruit wordt het besluit getrokken, „que le sulphure saturé de soufre décompose l'eau." Zij bespreken nu de wijze, waarop het water hier ontleed wordt.

Volgens Rose kunnen de sulphureta van barium, strontium en calcium niet als zoodanig in water zijn opgelost. Zij splitsen zich in sulfhydraat en oxydhydraat. Dit zou ook geschieden met sulphuretum kalii. De voornaamste bewijzen van Rose (pag. 107) worden nagegaan, en zwak bevonden, omdat de chlorureta niet kunnen vergeleken worden met de sulphureta, die meer met de oxyden overeenstemmen, en omdat de ontwikkeling van warmte bij de oplossing van KS wel afhankelijk kan zijn van het opnemen van kristalwater, al zijn er tot heden nog geene verbindingen met kristalwater van bekend. Het gelijktijdig aanwezig zijn in eene vloeistof van NaS , HS en NaO , HO blijft onwaarschijnlijk, omdat men bij het uitdampen

kristallen verkrijgt van Na S , 9 H O . Het is evenwel mogelijk, dat de graad van concentratie der vloeistof, en de neiging om te kristalliseeren, verandering in de affiniteiten te weeg brengt.

Bij de onzekerheid omtrent dit punt meenen zij, dat men de ontwikkeling van zwavelwaterstof naar de theorie van Rose mag verklaren. Bij het oplossen van Na S vormen zich Na S , H S en Na O , die ook bij koking als zoodanig blijven bestaan. Overvloedig voorhanden zwavel verbindt zich nu met de gevormde Na O tot Na S en $\text{Na O, S}_2 \text{ O}_2$:



Zij werkt tevens ontledend op Na S , H S , zoo als Thénard reeds heeft doen zien (pag. 51). Dit laatste is de oorzaak der ontwikkeling van zwavelwaterstof. Men zou ook kunnen aannemen, dat de zwavel onder den invloed van het Na S het water ontleedt, om daarmede zwavelwaterstof en onderzwaveligzuur te vormen. Zij verwerpen deze opvatting, omdat zwavel het water niet ontleedt, als zij er mede gekookt wordt. Ten slotte zeggen zij: „quoiqu'il en soit, nous préférons la theorie de M. Henri Rose, parce qu'elle a l'avantage de généraliser une des réactions curieuses de la chimie minérale.”

De ontleding van het sulfhydraat door zwavel is ook de reden, waarom, bij de bereiding van alcalizwavellever langs natten weg, geene constante verhouding tusschen hyposulphiet en

sulphuretum verkregen wordt. Het gevormde protosulphuretum ondergaat door water en de overvloedige zwavel de bovengemelde ontleding. Tevens meenen zij hierin voor een deel de oorzaak te vinden, waarom Berzelius (pag. 83) aan het hyposulphiet, bij de bereiding langs natten weg, de formule $\text{K O, S}_2 \text{O}_2$ toekende. Er zou zich hier secundair door de inwerking van zwavel op het reeds gevormde Na S op nieuw onderzwaveligzuur hebben gevormd.

Door de beschouwing van Fordos en Gélis wordt niet verklaard, waarom er geene constante verhouding tusschen hyposulphiet en sulphuretum is gevormd. Wanneer eerst, even als op droogen weg, $\text{K O, S}_2 \text{O}_2$ en 2K S ontstaan is ($4 \text{S} + 3 \text{K O} = \text{K O, S}_2 \text{O}_2 + 2 \text{K S}$), zou nu weder het K S door water worden ontleed ($2 \text{K S} + \text{H O} = \text{K S, H S} + \text{K O}$). Onder ontleding van een equivalent water is weder een equivalent potassa geregenereerd, zoodat men bij de verklaring voor een equivalent oorspronkelijk aangewende potassa even goed een equivalent water kan nemen: ($4 \text{S} + 2 \text{K O} + \text{H O} = \text{K O, S}_2 \text{O}_2 + \text{K S, H S}$). Het sulfhydraat wordt door overvloedige zwavel ontleed en in K S veranderd. Men vindt nu eene constante verhouding van hyposulphiet en sulphureet, n.l. van ieder een equivalent.

Price ¹⁾ geeft op, dat eene oplossing van kalk-

¹⁾ Chemical Gazette Oct. 1853, n°. 265, p. 414.

zwavellever, bereid, door 30 deelen kalk en 50 zwavelbloemen met de noodige hoeveelheid water te koken en te verdunnen, betere diensten bewijst, dan zwavelbloemen alleen, ter vernietiging van *Oidium Tuckeri* in de wijngaarden.

De verbindingen van zwavel met vaste alcaliën worden op nieuw besproken door Bauer in 1858, in een onderzoek naar de bereiding van monosulphuretum potassii. Het stuk komt voor in de Sitzungs-Berichte der Wiener Academie. Ik heb mij moeten vergenoegen met een uittreksel ¹⁾, waaraan ik het volgende ontleen. Bij reductie van zwavelzure potasch door kool verkrijgt men nooit zuiver K S, maar altijd eene hoogere zwavelverbinding van kalium (reeds door Gay-Lussac gevonden p. 95) en vrije potassa. Bij verdere verhitte van deze hoogere zwavelverbinding met kool en alcali, ook wanneer dit laatste in groote overmaat aanwezig is, wordt er geen K S meer gevormd. Waterstof gedraagt zich als de kool. Door zwavelwaterstof, beneden 160° op koolzure potasch werkende, wordt zeer weinig sulfhydraat gevormd; gevoerd in eene oplossing van hetzelfde zout, wordt er geen koolzuur uitgedreven. Er ontstaat K S, H S en dubbel koolzure potasch. Eene oplossing van zwavelwaterstof in potassa, verkregen door ver-

¹⁾ Journal pract. Chem. B. 75, p. 246.

zadigen der eene helft en bijvoegen der andere, kan door koolzuur volkomen ontleed worden. De oplossing van zwavelwaterstof in koolzure potasch riekt steeds naar zwavelwaterstof, omdat het tweede aequivalent van het gevormde bicarbonaat het sulphydraat weder ontleed. Alle daadzaken pleiten tegen het voorhanden zijn van KS in eene oplossing, bereid door zwavelwaterstof in de helft eener oplossing van potassa tot verzadiging te laten strijken, en de andere helft er bij te voegen. Zij zou bevatten KS , HS , of met andere woorden, KS zou niet ontleed in water kunnen oplossen. Zoo er KS bestaat, zou het alleen in vasten toestand kunnen verkregen worden.

Het laatst (1861 en 1862) zijn de verbindingen van zwavel en alcalische aarden onderzocht door Schöne ¹⁾, daartoe door Rose aangespoord. Het onderzoek kenmerkt zich door naauwkeurigheid en volledigheid.

Schöne bereidt zuiver BaS , SrS en CaS , door zwavelkoolstof en koolzuur te zamen over de rood gloeiende carbonates te leiden. Hij bewijst hunne zuiverheid door de analyse. SrS is volkomen wit, CaS heeft eene gele, en BaS eene vuil rozenroode tint. Hij verkrijgt BaS_3 als eene geelgroene massa, door BaS met zwavel gemengd

¹⁾ Poggend. Ann. der Phys. und Chem. B. 412, p. 193, en B. 417, p. 56.

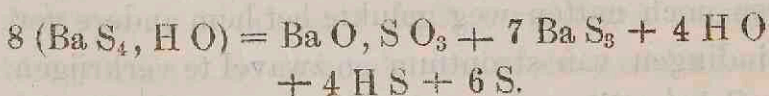
tot ongeveer 350° in een waterstofstroom te verhitten, totdat de gegloeide massa niet meer in gewigt afneemt. Bij sterke rood gloeihitte verliest het twee aequivalenten zwavel. Het lost in water tot eene, bij verwarming donkerroode, bij bekoeling gele, vloeistof op, die de huid aantast. Zij laat n.l. eene vlek achter, die door wasschen niet weggenomen wordt. Uit de oplossing schieten bij verdamping onder de luchtpomp drie soorten van kristallen aan, die afzonderlijk onderzocht, en ook langs andere wegen worden verkregen. Het eerst scheidt zich uit $Ba S + 6 H O$, als eene witte bladerige uit zeszijdige platen bestaande massa. Opmerkelijk is de inwerking van warmte op deze kristallen. Tot 250° verhit verliezen zij niets als water, bij 300° zwavelwaterstof, boven 300° tot 350° water en veel zwavelwaterstof, nog hooger veel zwavelwaterstof en zwavel. Het overblijvende lostte niet geheel in water, noch in zoutzuur op. Bij de inwerking van het laatste ontwikkelde er zich zwavelwaterstof. Het onopgeloste was zwavelzure baryt. In de vloeistof, hiervan afgefiltreerd, en bevrijd van zwavelwaterstof, gaf chloor nog een gering praecipitaat van zwavelzure baryt, een bewijs, dat er behalve zwavelzuur, nog eene andere zuurstofverbinding, waarschijnlijk zwaveligzuur, gevormd was. Regnault (pag. 99) heeft doen zien, dat waterdamp op $Ba S$ anders werkt. Er vormt zich zwavelzure baryt en hydrogenium ontwijkt. Het

kristalwater werkt dus anders. Waarschijnlijk verbindt zich bij lagere temperatuur met de zwavel de zuurstof van het water tot onderzwaveligzuur en de waterstof tot zwavelwaterstof, die gedeeltelijk ontwijkt, gedeeltelijk zich met ontleed $Ba S$ verbindt, en nu op hogere temperatuur weder ontleed wordt, even als de gevormde onderzwaveligzure baryt.

Schöne merkt bij het oxyderen van $Ba S$ door rookend salpeterzuur op, dat de oplossing zowel door chloorbarium als door zwavelzuur gepraecipiteerd wordt.

Op de afscheiding van $Ba S + 6 H O$ uit de oplossing van $Ba S_3$, volgt die van prismatische oranje gekleurde kristallen, die de formule hebben $3 (Ba S, 6 H O) + Ba S_4, H O + 6 H O$. Zij worden bij het liggen in de lucht door opnemen van zuurstof spoedig ontleed. Er ontstaat daarbij onderzwaveligzuur. Maar ook in toegesmolten glazen buizen ondergaan zij deze verandering, die hier niet aan de geringe hoeveelheid in de buis aanwezige zuurstof, maar aan die van het kristalwater moet toegeschreven worden. In een kolfje verhit, geven zij bij lage temperatuur water, bij hooge zwavelwaterstof en ten laatste zelfs zwaveligzuur en een weinig zwavel. In het gegloeide overschot was $Ba S$, zwavelzure en waarschijnlijk zwaveligzure baryt voorhanden. Tegelijk met de voorgaande, scheidten zich donkerroode halfkogelvormige kristal-

groepen uit, die, zuiver afgescheiden, bleken te bestaan uit $\text{Ba S}_4, \text{H O}$. Hij verkreeg dezelfde kristallen door koken van éene oplossing van Ba S_3 met overvloedige zwavel, en kristalliseren onder de luchtpomp. Tegelijk scheidde zich zwavel uit. De langs deze wijze verkregen kristallen kunnen omgekristalliseerd worden. Zij lossen gemakkelijk in water op tot eene oranje gekleurde vloeistof, en zijn vrij bestendig in de lucht. Bij verhitting tot 100° ondergaan zij geene verandering, dan vervluchtigt zwavel, bij 200° water en zwavelwaterstof, bij 350° zwavel, zwavelwaterstof en water. Hij verklaart de inwerking van warmte op $\text{Ba S}_4, \text{H O}$ volgens het volgende schema:



Bij nog sterker verhitten wordt het Ba S_3 ontleed, en er ontstaat $\text{Ba O}, \text{S O}_3 + 7 \text{Ba S}$.

Schöne doet verder zien, dat men, bij koking van Ba S of Ba S_3 met overvloedige zwavel, steeds eene oplossing van Ba S_3 verkrijgt, dat evenwel niet in vasten toestand is af te scheiden. Bij uitdamping ontleedt het zich in Ba S_4 en S , die beide kristalliseren. In oplossing kan het bij kookhitte nog meer zwavel opnemen, echter niet chemisch, maar enkel physisch, want zij wordt bij bekoeling weder afgescheiden.

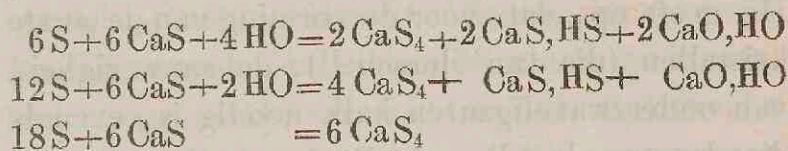
Van strontium kon Schöne alleen het Sr S_4 gekris-

talliseerd verkrijgen, verbonden met zes en met twee aequivalenten kristalwater. Bij verhitting vertoonen deze kristallen dezelfde verschijnselen als het $\text{Ba S}_4, \text{H O}$. Door inwerking van de lucht kristalliseert uit hunne oplossing een oxypolyphureet van de zamenstelling $\text{Sr O}, \text{Sr S}_4 + 12 \text{H O}$, of zoo men wil $\text{Sr O}, 10 \text{H O} + \text{Sr S}_4, 2 \text{H O}$. Met weinig water behandeld lost hieruit alleen Sr S_4 op, terwijl $\text{Sr O}, 10 \text{H O}$ terugblijft. Hij verkreeg van dit ligchaam slechts weinig zuivere kristallen, waarvan slechts ééne analyse kon gedaan worden. Hij neemt de genoemde zamenstelling evenwel te eerder aan, omdat hij bij kalk eene geheel analoge verbinding vond. Het Sr S_5 is geheel overeenkomstig aan het Ba S_5 . Langs droogen noch natten weg gelukte het hem andere verbindingen van strontium en zwavel te verkrijgen.

Gekristalliseerde verbindingen van calcium en zwavel kon Schöne niet vormen. Bij uitdamping der zwavelkalkoplossing werd, bij concentratie der vloeistof, het water ontleed. Er ontweek zwavelwaterstof, en er bleef eene massa over, bestaande uit kalkhydraat, zwavel en zwavelcalcium. Bij het koken van een aequivalent Ca S en een aequivalent zwavel, verkreeg hij, onder ontwikkeling van zwavelwaterstof en terugblijven van kalkhydraat, eene oplossing van Ca S_4 , waarin tevens $\text{Ca S}, \text{H S}$ voorhanden was. Hetzelfde had plaats, zoo hij twee aequivalenten zwavel met een aeq. Ca S kookte. Wanneer

hij drie aeq. S en een aeq. Ca S op dezelfde wijze behandelde, bleef er nagenoeg geen overschot, terwijl de oplossing bijna zuiver Ca S₄ bevatte.

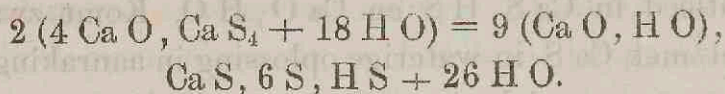
Hij stelt de ontleding theoretisch op de volgende wijze voor:



Het Ca S₄ vormt zich dus altijd; een zwavelcalcium met minder dan vier aeq. zwavel kan in oplossing niet bestaan, want het Ca S wordt ontleed in Ca S, H S en Ca O, H O. Komt zwavel met Ca S in waterige oplossing in aanraking, dan vormt zich eerst Ca S₄ terwijl het overgeblevene Ca S de bekende verandering ondergaat. Het Ca S₄ met overmaat van zwavel gekookt lost nog meer op, maar bij bekoeling scheidt er zich zwavel uit, en er blijft Ca S₅ in oplossing.

De kristallen, door Herschell (pag. 66) onderzocht, worden door Schöne aan een nieuw onderzoek onderworpen. Hij leidt uit zijne analyses de formule 3 Ca O, Ca S₄ + 12 H O af, en geeft de gronden aan, waarom hem de analyse van Herschel onjuist voorkomt. Door weinig water wordt de verbinding gescheiden; er lost Ca S₄ op, en Ca O, H O blijft terug. In eene kolf verhit ontwijken water, zwavelwaterstof en zwavel, terwijl terugblijven kalk, zwavelzure en waar-

schijnlijk zwaveligzure kalk. De kristallen, door Büchner verkregen (pag. 54) en door Brandes en Buchholz onderzocht (pag. 65), benevens die van H. Rose (pag. 106) worden door Schöne alle voor hetzelfde ligchaam gehouden. Het zou de formule hebben $4 \text{ Ca O}, \text{ Ca S}_4 + 18 \text{ H O}$. Hij geeft op, dat, voor de vorming van de eerste kristallen (die van Herschell), de aanwezigheid van onderzwaveligzuren kalk noodig is, evenals die der tweede (die van Büchner), de aanwezigheid van calcium sulfhydraat vordert. De laatste zou door verhitting volgens het volgende schema ontleed worden.



Hij geeft ten slotte op, dat hij bezig is met het onderzoek der zwavelalcaliën, en dat hij reeds als voorloopig resultaat kan mededeelen, dat, langs natten weg, het tetrasulphureet zich het gemakkelijkst vormt.

In eene noot zegt hij, dat bij koken van zwavel met water, ongetwijfeld met den waterdamp zwavel vervlugtigt, zelfs uit de polysulphureten. Hij meent dit te kunnen aannemen uit den eigenaardigen reuk, die zich hierbij ontwikkelt, die niet overeenkomt met dien van zwavelwaterstof noch met dien van hydrogenium polysulphuratum, maar wel met dien van kokende zwavel. Zulke dampen werken ook niet op papier, met acetras plumbi bevochtigd.

Herhaaldelijk werd in het voorgaande de eigenschap der zwavel besproken, om het water in zijne bestanddeelen te kunnen ontleden, en zich met beide te verbinden, n.l. bij aanwezigheid van eene basis. De onderzoekingen van Fordos en Gélis (zie pag. 112), en die van Schöne over de ontleding der gekristalliseerde zwavelverbindingen der alcalische aarden, laten omtrent het feit geen twijfel. Ook zonder de aanwezigheid van basis, is deze ontleding op hooge temperatuur thans eene uitgemaakte zaak; men is het nog niet eens, of zij reeds bij kookhitte kan plaats hebben. Het volgende bevat hoofdzakelijk hetgeen is bekend geworden omtrent het ontleden van water door zwavel.

In 1841 toonde Corenwinder ¹⁾ aan, dat zich zwavelwaterstof vormt, door zwaveldamp en waterstof over tot 400° verhitte puimsteen te leiden, (een feit reeds aan Scheele bekend p. 32), terwijl hij in 1861 ²⁾ doet zien, dat dit eveneens het geval is, zoo water in plaats van waterstof wordt genomen. Ook kan men andere poreuse stoffen dan puimsteen nemen, b.v. zuiver kiezelzuur. Reeds in 1859 had intusschen E. Mulder ³⁾ dit feit naauwkeurig beschreven. E. Mulder

¹⁾ Ann. de Chim. et de phys. 3^{me} serie T. 34, p. 77.

²⁾ Comptes rendus T. 53, p. 140.

³⁾ Scheikundige verhandelingen en onderzoekingen door G. J. Mulder III^{de} deel, 1^{ste} stuk, p. 68.

liet zwavel- en waterdamp in eene gloeiende buis zamenkomen. Uit de buis ontweek zwavel- en waterdamp, bezwangerd met zwavelwaterstof en zwaveligzuur. Het eerste toonde hij aan door papier, met acetat plumbi bevochtigd, het tweede door een papier, doortrokken met een mengsel van stijfsel en iodat kalicus. De waterdamp heeft eene sterk zure reactie, toe te schrijven aan de genoemde gassen, maar ook aan zich vormend pentathionzuur. De fijn verdeelde zwavel is gedeeltelijk mechanisch medegevoerd, grootendeels evenwel gevormd door de wederkeerige ontleding der gassen.

Drooge zwavelwaterstof en zwaveligzuur hebben op elkander geene werking; bij aanwezigheid van water heeft er ontleding plaats:



Mogelijk zouden zwavelwaterstof en zwaveligzuur op hoogere temperatuur eenvoudig kunnen ontleed worden in zwavel en water:



Bij nog hoogere kunnen zij overanderd, ook bij aanwezigheid van waterdamp, bestaan, en daar E. Mulder vond, dat kokende zwavel het water ontleedt, moet dit reeds bij 400° geschieden. Op zeer hooge temperatuur wordt zwavelwaterstof in zwavel en waterstof gescheiden, en reduceert het laatste het zwaveligzuur tot zwa-

vel en water, zoodat dan zwavel geene werking op waterdamp kan hebben. In het stuk wordt geene melding gemaakt van de ontleding bij kookhitte.

In de Comptes rendus van 1863 ¹⁾ deelt Gripon aan de Fransche Academie mede, dat hij reeds in 1852 de vorming van zwavelwaterstof waarnam, bij het laten strijken van zwavel en waterdamp door eene rood gloeiende buis van aardewerk. Het gas is aan de reuk merkbaar, maar vormt zich slechts in geringe hoeveelheid. Zoo er eene geleidingsbuis aan de buis van aardewerk is, bemerkt men zelfs den reuk niet, maar vindt men in het gecondenseerde water pentathionzuur.

In dezelfde Comptes rendus ²⁾ vindt men een stuk van Girard: „De l'action du soufre sur les dissolutions de sels à réaction alcaline. Décomposition de l'eau bouillante par ces corps.” Pyrophosphas sodae wordt met zwavel gekookt. Er ontstaat eene bruinroode vloeistof, onder ontwikkeling van veel zwavelwaterstof, waardoor in eene oplossing van acetas plumbi eene groote hoeveelheid zwavellood gevormd wordt. Na lang koken is de vloeistof ontkleurd, en bevat onderzwaveligzure soda en gewonen phosphas sodae. Zwavel in overmaat met NaS , 9HO gekookt, geeft eveneens eene gekleurde vloeistof, onder ontwikkeling van zwavelwaterstof, die eindelijk

¹⁾ T. 56, p. 1139.

²⁾ T. 56, p. 797.

geheel kleurloos wordt en niets dan onderzwaveligzure soda bevat. Goed afgewasschen zwavel wordt nu met water gekookt. Wederom ontwikkelt zich veel zwavelwaterstof. In het gecondenseerde water is zij zoowel aan den reuk, als door de werking op acetas plumbi aan te toonen. Eveneens ontstaat er een sterk praecipitaat van zwavellood, door het bij het koken ontwikkende gas in eene loodoplossing te laten stroomen. Deze ontwikkeling van zwavelwaterstof bij koken van zwavel met water was reeds in 1822 door Planche opgemerkt ¹⁾, die haar evenwel toeschreef aan de aanwezigheid van waterstof in de zwavel. Dumas had n.l. ²⁾ ongeveer 0,001% waterstof in de zwavel aangetoond, volgens Girard eene hoeveelheid veel te gering, om er de gevormde zwavelwaterstof uit te verklaren.

Op pag. 113 vindt men de uitspraak van Fordos en Gélis, dat zwavel bij 100° het water niet ontleed. Door de tegenovergestelde bewering van Girard daartoe aangespoord, doet Gélis nieuwe proeven ³⁾. 100 gr. pijpzwavel (gepulveriseerde) werden met 1500 gr. water gekookt. Er ontwikkelde zich zeven uren lang een weinig zwavelwaterstof, dat opgevangen werd in eene op-

¹⁾ Journal de Pharm. T. 8, p. 371.

²⁾ Ann. de Chim. et de Phys. 2me serie T. 4 p. 156.

³⁾ Compt rend. 1863, T 56. p. 1014.

lossing van acetas plumbi. Het gevormde zwavellood levert bij gloeiing 0,01 loodoxyde. Er was dus in zeven uren minder dan 1 mgr. water ontleed. Voegde hij zoutzuur bij de vloeistof, dan werd de ontwikkeling van zwavelwaterstof eerst sterker, maar hield spoedig geheel op. De overblijvende en afgewasschen zwavel kon nu gekookt worden, zonder een spoor zwavelwaterstof te leveren. Ook wanneer de zwavel eerst met een klein weinig jodium was afgewreven, met water gekookt en daarna gewasschen, ontwikkelde zich bij koking geen zwavelwaterstof. Evenzoo werkte manganas kalicus, waarbij eerst het gevormde mangaanoxyde door wasschen met zoutzuur werd verwijderd.

Hij besluit uit deze proeven, dat niet alle soorten van zwavel bij koking zwavelwaterstof leveren, dat de hoeveelheid altijd zeer gering is, dat zij door lang koken deze eigenschap verliest en dat deze eigenschap door sommige stoffen gemakkelijk kan worden weggenomen.

Het verschijnsel is dus toevallig, en hangt af van een bijmengsel, maar van welk? Misschien is het waterstof. Hij lost eene soort van zwavel, die sterk zwavelwaterstof ontwikkelde bij koking, op in zwavelkoolstof, en vond, dat hetgeen onopgelost bleef de eigenschap niet bezat, daarentegen wel, hetgeen uit de zwavelkoolstof door verdamping werd verkregen. Hij vermoedt eene verbinding van zwavel en waterstof in het laatste.

De aanwezigheid van een weinig asch of zelfs van koolzuren kalk roept het verschijnsel te voorschijn, zoodat het mogelijk is, dat sommige glassoorten deze geringe hoeveelheid alcali leveren.

Hij brengt vervolgens zwavel en water in geslotene buizen op hoogere temperatuur. Twee buizen werden gedurende drie uur op 150° gehouden, twee andere op 190°. In de beide eerste was geen zwavelwaterstof of zwavelzuur gevormd, en reageerde de vloeistof neutraal, hetgeen eveneens bij eene der laatste het geval was, maar in de overblijvende was zwavelwaterstof en zwavelzuur aanwezig.

In het Vierteljahrschrift für Pharm. deelt Flückiger ¹⁾ mede, dat men in gewone zwavelbloemen altijd onderzwaveligzuur vindt, hetwelk er door water slechts na lang spoelen volkomen van kan worden weggenomen. Ook in zwavel, zoolang afgewasschen, dat zij niet meer zuur reageert, verder in gepraecipiteerde, uit zwavelkoolstof gekristalliseerde en zelfs in pijpzwavel toont hij onderzwaveligzuur aan. Het wordt niet gevormd door oxydatie van zwavel door ozon of chloorwater, ook niet bij de verbranding, wel daarentegen, in kleine hoeveelheid, bij de inwerking van waterig zwaveligzuur op zuivere zwavel bij gewone tempe-

¹⁾ Het oorspronkelijke stuk heb ik niet kunnen verkrijgen, maar mij moeten vergenoegen met een klein uittreksel in het Jahresbericht van 1863.

ratuur (misschien te gelijk met pentathionzuur), en in groote mate, zoo in gesloten buizen de temperatuur vele dagen op 80° à 90° gehouden wordt. Flückiger neemt de aanwezigheid van onderzwaveligzuur aan, wanneer het waterige filtraat, na verwijdering van het zwaveligzuur door verdamping, met ammonia verzadigd, en tot een klein volumen verdampt, met zilver oplossing een wit, langzamerhand zwart wordend, praecipitaat geeft.

In 1864 deelt Geitner ¹⁾ eenige proeven mede over de veranderingen van zwavel en zwaveligzuur op hooge temperatuur, bij aanwezigheid van water. Zwaveligzuur in water opgelost wordt, in gesloten buizen tot 170° à 180° verhit, ontleed in zwavel en zwavelzuur. Zoo de verhitting langen tijd wordt voortgezet, is de reuk van HS aanwezig. Geitner dacht eerst aan de inwerking van de zwavel op het glas, omdat tegelijk de buis was aangetast; het gevormde zwavelkalium zou dan door het zwavelzuur zijn ontleed. Evenwel vormde zwavel, alleen met water in eene geslotene buis tot 200° verhit, reeds zwavelwaterstof en zwavelzuur. Dit gebeurde ook, zoo de buis in een waterbad werd verwarmd. Zelfs werd loodpapier zwart, wanneer hij eenvoudig zwavel met water kookte. Vreemd genoeg, kon hij zelfs, nadat hij 14

¹⁾ Ann. der Chem. und pharm. B 129 p. 350.

dagen had gekookt, geen zwavelzuur in de vloeistof ontdekken. Zeer sterk was de ontwikkeling van zwavelwaterstof, wanneer hij zwavel-damp in water leidde; zwaveligzuur en waterdamp, door eene sterk verhitte buis gevoerd, leverden geen zwavel of zwavelzuur.

Het blijkt uit het vermelde, dat de ontleding van het water door zwavel bij 100° , en misschien bij lagere temperatuur, kan geschieden. Latere nasporingen moeten ons bekend maken met de omstandigheden, waaronder de scheiding van het water plaats grijpt, en met de verbindingen, die hierbij door de vrijkomende zuurstof gevormd worden.

Het laatste twintigtal jaren heeft zich vooral gekenmerkt door een van vele zijden opgevat onderzoek naar de verschillende physische eigenschappen der zwavel: de allotropische toestanden, den hiermede zamenhangenden kristalvorm en oplosbaarheid, digtheid van den zwaveldamp bij verschillende temperatuur, etc. Over vele dezer punten is men nog niet tot overeenstemming geraakt. Bijzonderheden, die op de chemische eigenschappen der zwavel betrekking hebben, zijn door deze nasporingen niet aan het licht gebracht.

STELLINGEN.

I.

De phlogiston-theorie is in sommige opzigten eene hinderpaal geweest voor de ontwikkeling der scheikunde.

II.

De verschillende eigenschappen der eiwit-aardige lichamen zijn voor een groot gedeelte toe te schrijven aan hunne verbinding met organische stoffen.

III.

Ik houd het gevoelen van Dumas, dat men door condensatie van de waterstof eene vloeistof zou verkrijgen, overeenkomstig met kwikzilver, voor onwaarschijnlijk.

IV.

Het afscheiden van de zuivere suiker is het eenige zekere middel om haar te herkennen.

V.

Het gedroogde gekristalliseerde zuringzuur is, tot bepaling van de titre van chamaeleon-oplossing, te verkiezen boven ijzerdraad.

VI.

Men heeft den invloed van de aanhangende alcali- en barytzouten op de bepaling van zwavelzuur als zwavelzure baryt te hoog geschat.

VII.

Er zijn meer gronden voor de beperkte, dan voor de onbeperkte deelbaarheid der stof.

VIII.

De hypothese, waardoor H. Kopp het afwijkende in de atoomwarmte van sommige elementen tracht te verklaren, komt mij te gewaagd voor.

IX.

Het is beter de stikstof als drie- dan als vijf-atomig te beschouwen.

X.

De opslorping der warmtestralen door gassen belooft voor de quantitatieve analyse te zullen worden, wat de spectraal analyse voor de qualitatieve is.

XI.

De oorsprong der lucht-electriciteit is onverklaard.

XII.

De notatie in de muziek is gebrekkig.

XIII.

Men heeft geene voldoende gronden, om te zeggen, dat de wolken uit blaasjes bestaan.

XIV.

Het bereiken van de Noordpool is met te veel moeite en gevaar verbonden, om, met het oog op het waarschijnlijke voordeel voor de wetenschap, eene nieuwe expeditie te wettigen.

XV.

Het is niet waarschijnlijk, dat men, bij het behouden van de tegenwoordige constructie der microscopen, belangrijke vermeerdering in het optisch vermogen te wachten heeft.

XVI.

Men heeft tot nu toe te weinig getracht de longitudinaaltrillingen van den aether met physische verschijnselen in verband te brengen.

XVII.

Het ontstaan van photographische beelden met de natuurlijke kleuren is vooralsnog volkomen onverklaarbaar.

XVIII.

Er is nog geen bewijs geleverd, dat de physische aantrekking tusschen de moleculen op onmeetbaren afstand eene andere wet volgt, als de aantrekkingskracht in de ruimte.

XIX.

De hoogte-waarnemingen zouden naauwkeuriger kunnen gedaan worden, indien men ze niet op luchtdruk, maar op directe meting der zwaartekracht liet berusten.

XX.

Het kennen van de ontwikkeling der fungi wordt dringend vereischt, zoowel om den laatsten grond te ontnemen aan de voorstanders der generatio aequivoca, als om rationele geneesmiddelen aan te wenden tegen ziekten, die het gevolg zijn van parasitische schimmels.

XXI.

De photographie is alsnog van weinig nut voor de sterrekunde.

XXII.

Ook bij waarnemingen van korten duur kan de veranderlijkheid van de persoonlijke fout zich doen gevoelen.

XXIII.

De midden-europeesche graadmeting wordt door de wetenschap geëischt.

XXIV.

Tyndall (Heat considered as a mode of motion) beweert terecht, dat een koudere toestand der aardoppervlakte ten onregte is te hulp geroepen, ter verklaring van de groote uitbreiding der gletschers in den zoogenaamden ijstijd.

XXV.

De gedegen metalen in de mijngangen zijn het product van ontleding van ertsen.

XXVI.

Het aannemen van een gesmolten toestand van het inwendige der aarde kan, bij de verklaring der vulkanen, niet gemist worden.

XXVII.

Tijdens de steenkolenformatie bestond er eene geheel andere verdeeling der warmte over de aardoppervlakte. Wij hebben geen regt haar in dien tijd eene temperatuur toe te kennen, wier gemiddelde veel van de tegenwoordige verschilt.

XXVIII.

Het paralleliseren der formaties in verschillende werelddeelen is niet meer dan eene benadering.

XXIX.

De klasse der marsupialia zou men onder de andere zoogdieren kunnen verdeelen.

XXX.

Volkomen stem ik in met Bayer: „Halten wir daher fest an der Wissenschaft und dem Studium der Natur, sie sind immer der Maasstab der Intelligenz eines Volkes gewesen und werden es bleiben.“

XXXI.

Teregt zegt Lothar Meyer: „Diese Wahrscheinlichkeit ist das höchste Ziel, das die Naturforschung zu erreichen vermag; die wachsende Wahrscheinlichkeit kann sich der Gewissheit mehr und mehr nähern, ohne indesz jemals selbst in absolute Gewissheit überzugehen.“