

## Schwefel.

(Chemisches Zeichen: S. — Atomgewicht: 32.)

Der gediegene Schwefel findet sich in der Natur sehr häufig und oft in grossen Massen, in noch viel grösserer Verbreitung aber an andere Stoffe chemisch gebunden. Besonders reich an gediegenem Schwefel ist Sicilien nebst anderen Theilen Italiens, sodann Island. — Von seinen Verbindungen mit Metallen sind die am häufigsten vorkommenden: der Schwefelkies (Schwefeleisen), Bleiglanz (Schwefelblei), Kupferkies (Schwefeleisen mit Schwefelkupfer), Zinkblende (Schwefelzink) u. a. Nicht minder verbreitet ist der Schwefel in Verbindung mit Sauerstoff und Kalk, d. h. als schwefelsaurer Kalk, gewöhnlich Gyps genannt, welcher mächtige Lager bildet. Auch noch andere schwefelsaure Salze treffen wir im Mineralreiche an: das schwefelsaure Natron (Glaubersalz) und schwefelsaure Magnesia (Bittersalz), in vielen Mineralwässern aus der Tiefe der Erde zu Tage gefördert, ferner schwefelsauren Baryt (Schwerspath), schwefelsaure Thonerde-Kali (Alunit) etc. — Andere Verbindungen des Schwefels bilden Bestandtheile des Thier- und Pflanzenkörpers.

Wenige Stoffe sind so allgemein bekannt wie der Schwefel, und doch ist er von den Nichtchemikern bezüglich seiner bemerkenswerthen physikalischen und chemischen Eigenschaften nur unvollständig gekannt.

Der Schwefel ist ein fester, spröder, krystallinischer Körper von nach ihm genannter gelber (schwefelgelber) Farbe, ohne Geruch und Geschmack, in Wasser ganz unlöslich, nur wenig löslich in Alkohol und Aether, in ziemlicher Menge löslich in Schwefelkohlenstoff, besonders bei Siedhitze desselben.

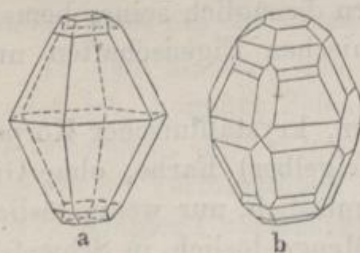
Er schmilzt bei  $111^{\circ}$  zu einer weingelben, leicht beweglichen, leicht wieder zu gelbem Schwefel erstarrenden Flüssigkeit. Diese Flüssigkeit erleidet bei fortgesetztem stärkeren Erhitzen bis auf  $200^{\circ}$  eine bemerkenswerthe Veränderung. Sie wird durch diese Zufuhr von Wärme nicht, wie man erwarten sollte, noch dünnflüssiger, sondern dickflüssig, und nimmt dabei eine immer dunk-

lere Farbe an. Bei  $200^{\circ}$  hat man ein dunkelbraunes, zähes und so dickflüssiges Liquidum, dass man das Gefäss umkehren kann, ohne dass etwas ausfliesst. Bei fortgesetztem stärkeren Erhitzen von  $200^{\circ}$  bis  $400^{\circ}$  wird die geschmolzene Masse, ohne ihre Farbe erheblich zu ändern, wieder dünnflüssiger, und beginnt bei ungefähr  $440^{\circ}$  zu sieden und zu destilliren. Das hierbei das Kochgefäss erfüllende Schwefelgas hat eine braunrothe Farbe, ähnlich dem Bromgas.

Der auf die Temperatur von  $200^{\circ}$  gebrachte Schwefel hat überhaupt andere Eigenschaften, als der normale bei  $111^{\circ}$  geschmolzene, dünnflüssige Schwefel. Lässt man letztern sich abkühlen, etwa durch Eingiessen in kaltes Wasser, so resultirt der anfänglich gelbe, spröde, in Schwefelkohlenstoff lösliche Schwefel. Giesst man dagegen den  $200^{\circ}$  heissen, dickflüssigen braunen Schwefel in kaltes Wasser, so erhält man eine braune, zähe, elastische Masse, welche sich in lange Fäden ziehen lässt, und welche erst nach längerer Zeit in festen, spröden Schwefel übergeht. Diese elastische, zähe Modification des Schwefels wird, auch nachdem sie erstarrt ist, im Gegensatz zu dem normalen Schwefel nicht von Schwefelkohlenstoff gelöst. Erst nach längerer Zeit, oder nach dem Erhitzen auf  $111^{\circ}$  und langsamem Erkalten gewinnt jener Schwefel seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff wieder.

Der Schwefel ist dimorph, d. h. er krystallisirt in zwei verschiedenen Formen. Die durchsichtigen gelben Octaëder, in denen

Fig. 24.



er in der Natur krystallisirt vorkommt, gehören dem rhombischen System an. Die nebenstehenden Figuren 24 stellen solche Rhomben-octaëder des natürlich vorkommenden Schwefels dar; die eine Form *a* ist einfach, die andere *b* mit zahlreichen secundären Flächen versehen.

Genau dieselben Formen besitzt der auf sogenanntem nassem Wege künstlich, z. B. aus Schwefelkohlenstoff, krystallisirte Schwefel.

Schöne grosse und regelmässig ausgebildete rhombische Krystalle gewinnt man, wenn man Stücke von Schwefel in einer starken Glasröhre mit Schwefelkohlenstoff übergiesst, die nachher oben zugeschmolzene Röhre im Wasser- oder Oelbade einige

Zeit auf 100 oder 130° erhitzt und mit dem Bade langsam erkalten lässt. Diese Krystalle, nach dem Oeffnen der kalten Röhre durch Abgiessen vom Schwefelkohlenstoff befreit und an der Luft vollends getrocknet, behalten ihre Durchsichtigkeit und Krystallform unverändert bei.

Anders, nämlich in monoklinischen Prismen (Fig. 25) krystallisirt der Schwefel, wenn er rasch aus dem geschmolzenen in den festen Zustand übergeht, und wenn dabei die Schwefelmolecüle zur gleichmässigen Gruppierung hinreichend Raum haben. Das geschieht,

Fig. 25.



wenn man Schwefel in einem Tiegel bei möglichst niedriger Temperatur schmilzt, so dass derselbe dünnflüssig bleibt, und wenn man, nachdem die im offenen Tiegel stehende Masse

auf der Oberfläche sich mit einer dünnen, festen Kruste bedeckt hat, diese durchstösst, und aus der dadurch bewirkten Oeffnung den noch flüssigen Schwefel ausgiesst. Die an Stelle des ausfliessenden Schwefels eindringende kalte Luft bewirkt Abkühlung bis zu dem Maasse, dass ein Theil des Schwefels fest wird, und nun krystallisirt. Wird der Tiegel nach dem Erkalten zerschlagen, so zeigt er sich mit schönen durchsichtigen, weingelben Prismen von oft mehr als Zolllänge erfüllt. Diese klaren monoklinischen Prismen verlieren nach kurzer Zeit ihre Durchsichtigkeit und Biagsamkeit. Sie werden undurchsichtig gelb, spröde und bestehen dann aus einem Agglomerat jener rhombischen Octaëder, in welchen der Schwefel in der Natur vorkommt und in denen er aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt.

Jene beiden Modificationen des Schwefels unterscheiden sich auch noch durch ihre verschiedene Dichtigkeit. Das specifische Gewicht des natürlichen Schwefels ist 2.05, das der monoklinischen Krystalle beträgt 1.96.

Bemerkenswerth ist die Dampfdichte des Schwefels bei verschiedenen Temperaturen. Aus den specifischen Gewichten der gasigen Verbindungen des Schwefels, wie Schwefelwasserstoff, schwefelige Säure u. a., berechnet sich nach dem Gesetz, dass die Dampfdichte einer Verbindung gleich ist der Summe von den Dampfdichten der constituirenden Elemente, dividirt durch „zwei“, das specifische Gewicht des Schwefelgases zu 2.216.

Das specifische Gewicht des Schwefelwasserstoffgases ist gleich 1·177 gefunden. Da nun dasselbe aus 2 At. Wasserstoff und 1 At. Schwefel besteht, und da das specifische Gewicht des Wasserstoffs 0·069 beträgt, so berechnet sich aus folgenden Werthen

$$1 \text{ Vol. Schwefelgas} . . . . x \quad (= 2\cdot216)$$

$$2 \text{ Vol. Wasserstoffgas} . . . . 0\cdot138$$

---


$$1\cdot177 \times 2 = 2\cdot354$$

das  $x$ , d. h. das Gewicht von 1 Vol. Schwefelgas, zu 2·216.

Dieselbe Zahl berechnet sich aus der Zusammensetzung und dem specifischen Gewichte der schwefligen Säure (= 2·216), nämlich:

$$1 \text{ Vol. Schwefelgas} . . . . x \quad (= 2\cdot216)$$

$$2 \text{ Vol. Sauerstoff} . . . . 2\cdot216$$

---


$$2\cdot216 \times 2 = 4\cdot432.$$

Die directe Bestimmung der Dampfdichte des Schwefels, ausgeführt bei einer Temperatur von circa 500°, welche also die Siedetemperatur des Schwefels schon beträchtlich übersteigt, hat eine ganz andere Zahl ergeben, nämlich statt 2·216 die Zahl 6·654, also ein dreimal so hohes specifisches Gewicht, als dasjenige ist, welches der Schwefel in seinen gasigen Verbindungen hat.

Weitere, zur Aufklärung dieser Anomalie unternommene Versuche haben ergeben, dass das Schwefelgas innerhalb der Temperaturen von seinem Siedepunkte d. i. 440°, bis 850°, sich nicht conform mit der Temperatur ausdehnt, dass sein specifisches Gewicht bei 900 bis 1000° nahezu ein Drittheil beträgt von dem bei 500° gefundenen Gewichte, nämlich 2·216, und dass demnach das Schwefelgas bei 900° bis 1000° die gleiche Dichte besitzt, wie in den flüchtigen Schwefelverbindungen.

Hieraus folgt ferner, dass es zwei verschiedene, polymere Modificationen des Schwefels im Gaszustande giebt, die eine mit 2·216 specifischem Gewichte, die andere mit dem dreifachen specifischen Gewichte: 6·654. Ist die Annahme richtig, dass das Molecül des in seinen gasigen Verbindungen mit dem specifischen Gewichte: 2·216 auftretenden Schwefels aus zwei Atomen Schwefel besteht, so folgt, dass das Molecül des Schwefels von 6·654 Dampfdichte aus sechs Atomen Schwefel zusammengesetzt ist, welches dichtere Molecül beim Erhitzen auf 900° sich in drei Molecüle des specifisch leichtern Schwefelgases spaltet.

Der im Handel vorkommende Schwefel stammt zum weitaus grössten Theile aus Italien und speciell aus Sicilien, wo man die rohen Schwefelstücke und den in Gebirgsmassen eingewachsenen Schwefel theils ausschmilzt, theils auch aus gusseisernen Gefässen destillirt. Dieser Schwefel ist noch unrein, und wird durch Destillation gereinigt, raffinirt. Dazu dient die in beistehender Fig. 26 abgebildete Vorrichtung. Der Schwefel wird in der ein-

Fig. 26.

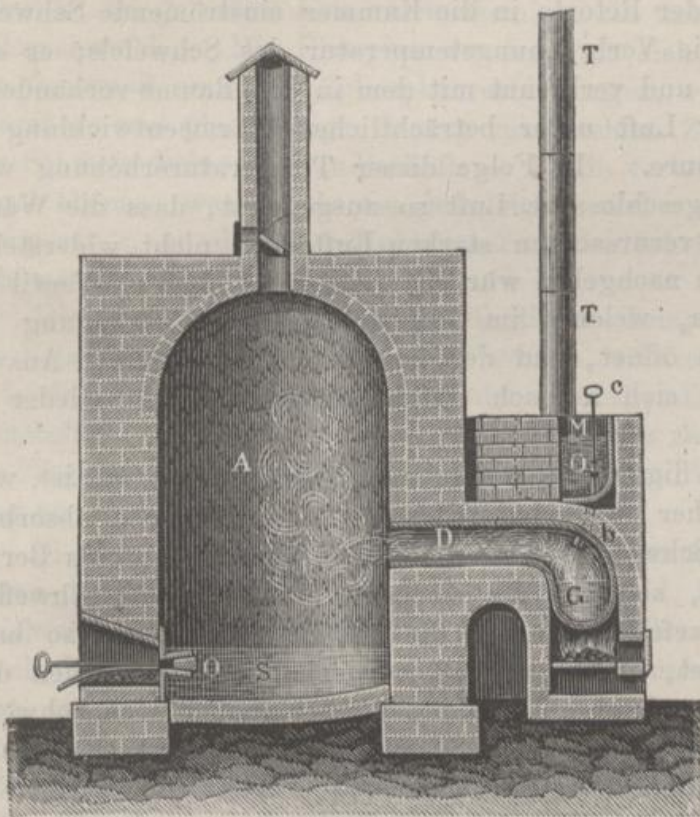


Fig. 27.



gemauerten tubulirten Retorte *G* von Gusseisen, deren Hals *D* in eine leere, grosse gemauerte Kammer mündet, zum Sieden gebracht. Wie Wassergas in kalter Luft sich zu Schnee verdichtet, so wird auch aus dem in den gemauerten kalten Raum eintretenden Schwefelgas ein Schnee von Schwefel, welcher sich an den Wänden und am Boden ansammelt. Dieser lockere gelbe Schwefelschnee sind die im Handel vorkommenden, sogenannten Schwefelblumen. Wenn nach fortdauerndem Einströmen von heissem Schwefelgas in jene Kammer sich die Temperatur darin bis

über  $111^{\circ}$  erhöht, so schmilzt der condensirte Schwefel, und sammelt sich als dünnflüssige Masse auf dem Boden an. Man kann ihn dann durch einen unten seitlich angebrachten, von aussen zu öffnenden wie zu schliessenden Canal ausfliessen und erkalten lassen. Dieser Schwefel ist fast ganz rein. Als sogenannten Stangenschwefel erhält man ihn leicht durch Eingiessen des flüssigen Schwefels in conische hölzerne Formen (s. Fig. 27, a. v. S.), aus denen er nach dem Erkalten sich herausstossen lässt.

Das aus der Retorte in die Kammer einströmende Schwefelgas besitzt die Verbrennungstemperatur des Schwefels; es entzündet daher, und verbrennt mit dem in dem Raume vorhandenen Sauerstoff der Luft unter beträchtlicher Wärmeentwicklung zu schwefliger Säure. In Folge dieser Temperaturerhöhung wird die ganze eingeschlossene Luft so ausgedehnt, dass die Wände dem dadurch verursachten starken Luftdruck nicht widerstehen und demselben nachgeben würden, wenn nicht oben ein Ventil angebracht wäre, welches im Augenblicke der Entzündung des Schwefels sich öffnet, und der ausgedehnten Luft einen Ausweg gewährt, um sich hernach durch eigenes Gewicht wieder zu schliessen.

Die schweflige Säure, wovon nun die Kammer erfüllt ist, wird von den nachher zu Boden fallenden Schwefelblumen absorbirt; wenn solche Schwefelblumen später mit feuchter Luft in Berührung kommen, so geht die mechanisch adhärende schweflige Säure in Schwefelsäure über, die den Schwefelblumen so hartnäckig anhaftet, dass, nach oft wiederholtem Auswaschen derselben, in dem zuletzt ablaufenden Wasser immer noch Schwefelsäure nachzuweisen ist. Die Schwefelblumen verursachen daher auch auf feuchtem blauem Lackmuspapier stets eine rothe Färbung, welche der geschmolzenen gewesene Stangenschwefel nicht erzeugt.

Der aus Schwefelkies durch Erhitzen bei mangelnder Zufuhr von Luft und Ausschmelzen gewonnene Schwefel ist meist arsenhaltig.

Der Schwefel hat zu allen den Elementen, zu welchen der Sauerstoff stärkere oder geringere Affinität äussert, in fast gleichem Grade chemische Verwandtschaft, ausserdem vermag er mit dem Sauerstoff selbst sich zu verbinden. Er besitzt diese Verwandtschaft zum Sauerstoff nicht schon bei gewöhnlicher Temperatur,

sondern gewinnt sie erst mit Zufuhr von Wärme. Beim Erhitzen im Sauerstoff oder in der Luft auf seine Verbrennungstemperatur verbrennt er mit bläulicher Flamme zu schwefliger Säure. Ausser dieser giebt es noch verschiedene andere Sauerstoffverbindungen des Schwefels, von denen die Schwefelsäure am Besten gekannt ist.

Mit Wasserstoff lässt sich der Schwefel nur unvollständig direct vereinigen, und in dem Schwefelwasserstoff sind die beiden Bestandtheile nur mit schwachen Affinitäten verbunden. — Chlor wirkt auf Schwefel bei gelindem Erwärmen chemisch ein unter Bildung von Chlorschwefel. — Mit Phosphor vereinigt er sich eben so leicht, wie Sauerstoff, zu Schwefelphosphorverbindungen, welche der Phosphorsäure und phosphorigen Säuren entsprechen. Zu Stickstoff hat der Schwefel keine Verwandtschaft. — Kohle verbrennt im Schwefelgas ebenso, wenn auch weniger leicht, und erst in höherer Temperatur, zu dem der Kohlensäure entsprechenden Schwefelkohlenstoff.

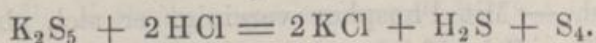
Die Metalle, welche bei gewöhnlicher Temperatur oder in der Hitze durch Sauerstoff oxydirt werden, verbrennen fast eben so leicht in Schwefelgas zu, den Oxyden correspondirenden, Schwefelmetallen. Dünnes Kupferblech, in das Gas des siedenden Schwefels eingebracht, verbrennt mit starker Licht- und Wärmeentwicklung zu schmelzendem Schwefelkupfer.

Die Schwefelverbindungen der Metalle, deren Oxyde beim Erhitzen den Sauerstoff verlieren, wie Silber, Gold, Platin, werden gleichfalls durch Glühen, zumal an der Luft reducirt. Nur Schwefelquecksilber (Zinnober), welches beim Erhitzen unverändert sublimirt, macht eine Ausnahme, in so fern das entsprechende Quecksilberoxyd in der Hitze in Quecksilber und Sauerstoff zerfällt.

Dieselben Metalle, deren Oxyde in Wasser löslich, beziehungsweise unlöslich sind, liefern auch mit Schwefel eben solche lösliche oder unlösliche Verbindungen. Dem Kaliumoxydhydrat entspricht das ebenfalls lösliche Kaliumsulfhydrat, dem Calciumoxyd das Schwefelcalcium, dem unlöslichen Bleioxyd das unlösliche Schwefelblei etc.

Die Metalle der im Wasser löslichen Schwefelverbindungen haben die Eigenschaft, noch mehr Schwefelatome oder Schwefelmolecüle chemisch zu binden, als in den einfachen, ihren Oxyden entsprechenden Sulfiden enthalten sind. So vermag z. B. das einfach Schwefelkalium:  $K_2S$  noch vier Atome Schwefel mehr aufzunehmen,

und damit das gleichfalls im Wasser lösliche fünffach Schwefelkalium:  $K_2S + S_4 = K_2S_5$  zu erzeugen. Wird diese und werden ähnliche Verbindungen anderer Metalle in wässriger Lösung mit Salzsäure vermischt, so erfährt das einfach Schwefelmetall eine Zersetzung in Chlormetall und Schwefelwasserstoff, und die vier andern Schwefelatome, zu einem oder zu zwei Schwefelmoleculen vereinigt, scheiden sich als weisse milchige Masse aus, die sogenannte Schwefelmilch, welche nach dem Abfiltriren, Auswaschen und Trocknen, als weisser (nicht gelber) Schwefel sich darstellt:



### Schwefelwasserstoff.

Zusammensetzung:  $H_2S$ . — Diese dem Wasser analog zusammengesetzte und dem Wasser auch sonst chemisch ähnliche Verbindung ist ein farbloses Gas von widrigem Geruch nach faulenden Eiern, hat 1.177 spezifisches Gewicht, lässt sich durch starken Druck zu einer leicht beweglichen Flüssigkeit condensiren, die bei  $-85^{\circ}$  sogar krystallinisch erstarrt, ist etwas in Wasser löslich, welches davon den Geruch annimmt, und hat schwach saure Reaction, weshalb sie auch Schwefelwasserstoffsäure genannt ist. Das bei gewöhnlicher Temperatur gesättigte Schwefelwasserstoffwasser enthält etwa das dreifache Volum von dem Gas gelöst. Alkohol nimmt davon mehr, das fünffache Volum, auf.

Das Schwefelwasserstoffgas ist ein heftiges Gift, und wirkt, in grossen Mengen eingeathmet, tödtlich. Es ist bemerkenswerth, dass derjenige, welcher in die Lage kommt, viel Schwefelwasserstoff auf einmal einzuathmen, vor der Gefahr, in der er schwebt, nicht durch den furchtbaren Geruch des Gases gewarnt wird, weil die Geruchsnerven dadurch im Moment gelähmt werden. Nur im verdünnten Zustande hat das Gas den bekannten starken Geruch. Schon mehrere Chemiker haben dadurch ihr Leben eingebüsst. Der Chemiker, welchem der Schwefelwasserstoff zu seinen Arbeiten unentbehrlich ist, wird erfahrungsmässig gegen dieses Gift, ähnlich wie es bei der Blausäure der Fall ist, desto empfindlicher, je häufiger er davon einathmet. — In starker Ver-

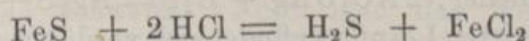


dünnung ist der Schwefelwasserstoff in manchen Mineralwässern, den sogenannten Schwefelwässern, enthalten (z. B. in dem von Aachen, Nenndorf, Weilbach), welche, getrunken und als Bad benutzt, heilkräftige Wirkungen üben.

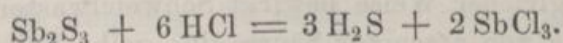
Schwefel und Wasserstoff vereinigen sich direkt mit einander, wenn man Wasserstoffgas über erhitzten Schwefel leitet, aber die Verwandtschaft beider ist gering, und darum tritt immer nur ein Theil des Wasserstoffs in Reaction. Besser bietet man den Wasserstoff im *status nascens* dem Schwefel dar, und zwar durch Zersetzung eines geeigneten Schwefelmetalls mit einer stärkeren Säure.

Man erhält Schwefelwasserstoff leicht und in grosser Menge, wenn man in einer mit Einguss-Trichterrohr und einer Gasleitungs- röhre versehenen Woulf'schen Flasche Stücke von einfach Schwefeleisen mit Salzsäure oder verdünnter Schwefelsäure über- giesst. Sofort beginnt reichliche Gasentwicklung. Um das Gas von mechanisch beigemengten fremden Stoffen, z. B. von mitgerissener Salzsäure zu befreien, leitet man es durch eine Waschflasche mit Wasser, und um es zu trocknen, weiter durch ein Rohr mit Chlor- calcium. — Es lässt sich nicht wohl über Quecksilber auffangen, weil es davon unter Bildung von Schwefelquecksilber theilweise zersetzt wird. Besser eignet sich dazu ausgekochtes warmes Wasser, welches viel weniger Schwefelwasserstoff löst, als Wasser von gewöhnlicher Temperatur.

Das zur Darstellung von Schwefelwasserstoff dienende Schwe- feleisen enthält meist noch Eisen, und daher ist dem daraus ent- bundenen Schwefelwasserstoff noch Wasserstoff beigemengt. In den meisten Fällen ist diese Beimischung gleichgültig. Kommt es darauf an, ganz reinen Schwefelwasserstoff zu bereiten, so wählt man dreifach Schwefelantimon, welches den Namen *Antimonium crudum* führt. — In beiden Fällen verlaufen die Prozesse, wie folgende Gleichungen aussagen:



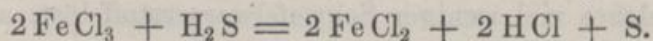
und



Der Schwefelwasserstoff ist brennbar und leicht entzündlich. Nähert man dem aus einer Glasröhre ausströmenden Gase einen bren- nenden oder glühenden Körper, so verbrennt es mit nicht leuchten- der bläulicher Flamme zu Wasser und schwefliger Säure. Bei Mangel

an Sauerstoff verbrennt zunächst nur der Wasserstoff, und gelber Schwefel scheidet sich aus. Immer ist die Verbrennung von einer Zersetzung des Schwefelwasserstoffs in Wasserstoff und Schwefel begleitet, so dass nicht eigentlich der Schwefelwasserstoff, sondern seine Componenten, Schwefel und Wasserstoff, jedes für sich, verbrennen.

Beide Elemente sind im Schwefelwasserstoff überhaupt lose gebunden. Nicht bloss höhere Temperatur, sondern auch alle Oxydationsmittel, selbst die schwächsten, bewirken seine Zersetzung, meist unter Abscheidung von Schwefel. Sogar der Sauerstoff der Luft zersetzt denselben, wenn gleichzeitig Feuchtigkeit zugegen ist. In einer halb mit Schwefelwasserstoffwasser gefüllten Flasche, zumal wenn dieselbe mehrmals geöffnet wird, verschwindet nach und nach der Geruch desselben, und die Flüssigkeit trübt sich von ausgeschiedenem Schwefel. — Jod, in Wasser vertheilt, zerlegt den Schwefelwasserstoff beim Einleiten des Gases sofort unter Ausscheidung von Schwefel und Bildung von Jodwasserstoffsäure, von welcher man auf diese Weise leicht eine verdünnte wässrige Lösung darstellen kann. — Noch energischer wirken Brom und Chlor. — Eisenchlorid wird durch Schwefelwasserstoff unter Bildung von Salzsäure und unter Abscheidung von weissem Schwefel zu Eisenchlorür reducirt:



Die Flüssigkeit färbt sich im ersten Moment der Reaction tief blau.

Die Unlöslichkeit der meisten Schwefelmetalle in Wasser, zum Theil auch in verdünnten Säuren, macht den Schwefelwasserstoff zu einem werthvollen Agens, um viele Metalle aus ihren Salzlösungen als Schwefelmetalle zu fällen. Wird in eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd Schwefelwasserstoffgas eingeleitet, oder wird dieselbe mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt, so fällt schwarzes Schwefelsilber nieder:  $2 \text{NO}_2 \text{O Ag} + \text{H}_2\text{S} = \text{Ag}_2\text{S} + 2 \text{NO}_2 \text{OH}$ . In der davon abfiltrirten Lösung befindet sich verdünnte freie Salpetersäure. — In gleicher Weise bewirkt Schwefelwasserstoff in einer sauren Lösung von arseniger Säure eine gelbe Fällung von Dreifach-Schwefelarsen, in einer Lösung von Antimonchlorid die Ausscheidung von orangefarbenem Dreifach-Schwefelantimon u. s. w.

Die Verwandtschaft des Schwefels zu den meisten Metallen ist so gross, und andererseits zu dem Wasserstoff so gering, dass

z. B. Silber in einer Atmosphäre, welche Schwefelwasserstoff enthält, sich durch Bildung von Schwefelsilber bräunt. Man sagt, das Silber läuft an. Diese Wirkung übt selbst die minimale Menge Schwefelwasserstoff, welche der menschliche Körper aushaucht, und die daher stets in bewohnten Räumen sich findet. — Das Dunkeln der Oelgemälde, auf welchen die weissen Farben meist mittelst Bleiweiss hergestellt sind, ist gleichfalls Folge der Bildung von schwarzem Schwefelblei, durch Einwirkung von dem Schwefelwasserstoff der Luft auf das Bleiweiss entstanden.

### Wasserstoffsübersulfid.

Die Zusammensetzung dieses schwefelreicheren Schwefelwasserstoffs hat wegen der Unbeständigkeit der Verbindung noch nicht festgestellt werden können. Vermuthlich hat das Wasserstoffsübersulfid eine dem Wasserstoffsübersoxyd entsprechende Zusammensetzung:  $H_2S_2$ .

Giesst man Salzsäure zu einer wässrigen Lösung von mehrfach Schwefelkalium, so erfolgt Zersetzung nach der S. 168 gegebenen Gleichung in Chlorkalium, Schwefel und Schwefelwasserstoffgas. Wird aber umgekehrt die Lösung des mehrfach Schwefelkaliums in gewöhnliche käufliche Salzsäure eingetragen, so bildet sich neben jenen Produkten ein in der sauren Flüssigkeit bald zu Boden sinkendes gelbes Oel von stechendem, widrigem Geruch. Wird dasselbe mittelst eines Scheidetrichters getrennt und sich überlassen, so zerlegt es sich nach und nach in Schwefelwasserstoffgas und Schwefel. Füllt man das frisch bereitete Oel in eine enge dickwandige Glasröhre und schmilzt dieselbe zu, so erleidet es allmählig die nämliche Zersetzung. Je mehr Schwefelwasserstoffgas aus der Verbindung frei wird, desto mehr nimmt der Druck in der Röhre zu, zuletzt in dem Maasse, dass dadurch der Schwefelwasserstoff den tropfbar flüssigen Zustand annimmt. Der aus dem Oel zugleich frei gewordene Schwefel setzt sich, meist in deutlichen Krystallen, in der Röhre ab. —

Solche Röhren mit liquidem Schwefelwasserstoff sind gefährlich zu handhaben. Es kommt vor, dass sie, nachdem sie Jahre lang sich gehalten haben, plötzlich explodiren.

### Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

Schwefel und Sauerstoff vereinigen sich in mehrfachen Verhältnissen mit einander. Diese Verbindungen sind sämmtlich Säuren und, mit Ausnahme einer einzigen, der hydroschwefligen Säure, zweibasische Säuren. Nur zwei derselben sind als Anhydride, die andern in ihren Salzen, einige auch als Säurehydrate bekannt.

Die wichtigsten und bekanntesten sind die schweflige Säure und Schwefelsäure. Erstere ist das Oxyd des vierwerthigen, letztere das Oxyd des sechswerthigen Schwefels:

$\text{SO}_2$  . . . . . Schwefligsäureanhydrid,

$(\text{SO}_2)\text{O}$  . . . . . Schwefelsäureanhydrid,

$(\text{SO}_2)\begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  . . . . . Schwefelsäurehydrat.

Diesen reihen sich an: die Thioschwefelsäure, die Unterschweifelsäure und die Dischwefelsäure:

$(\text{SO}_2)\begin{matrix} \text{SH} \\ \text{OH} \end{matrix}$  . . . Thioschwefelsäure (unterschweifige Säure),

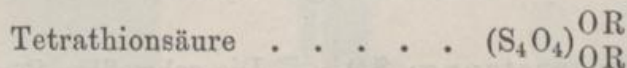
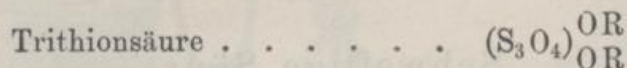
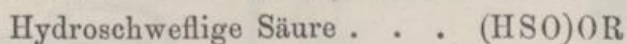
$\text{SO}_2\text{OH}$   
 $\text{SO}_2\text{OH}$  . . . . . Unterschweifelsäure,

$\text{O} \left\{ \begin{matrix} \text{SO}_2\text{OH} \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{matrix} \right.$  . . . Dischwefelsäure (Pyroschwefelsäure).

Die Thioschwefelsäure ist ein Derivat des Schwefelsäurehydrats, sie enthält eins der beiden extraradicalen Sauerstoffatome desselben durch ein Atom des zweiwerthigen Schwefels vertreten. Die zwei Schwefelatome im Molecül der Thioschwefelsäure haben demnach verschiedenen Werth und verschiedene Funktionen. Das eine, dem Radical angehörende Schwefelatome ist sechswerthig, das

andere, als Substitut des Sauerstoffs, zweiwerthig. — Die Unterschwefelsäure ist die Verbindung der zwei einwerthigen Radicale:  $(\text{SO}_2)\text{OH}$  (Sulfoxyl). — In der Dischwefelsäure sind die beiden Sulfoxylatome durch ein Atom Sauerstoff copulirt.

Ausser jenen Sauerstoffverbindungen des Schwefels sind noch folgende bekannt, aber weniger gut gekannt:

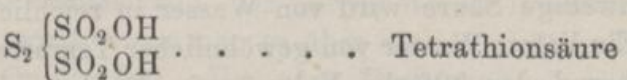
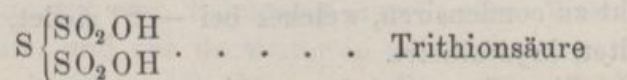


Die Existenz einer Pentathionsäure ist sehr zweifelhaft.

In jenen Formeln bedeutet R die durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome der zum Theil für sich noch nicht dargestellten Säurehydrate.

Die hydroschweflige Säure enthält den vierwerthigen Schwefel, mit ein Atom Sauerstoff und ein Atom Wasserstoff zu dem einwerthigen Radical  $(\text{HSO})$  verbunden.

Die Tri- und Tetrathionsäure ähneln in ihrer Zusammensetzung der Dischwefelsäure. Die Copula, welche bei ihnen die zwei Sulfoxylatome zusammenhält, besteht hier aus 1 resp. 2 Atomen Schwefel:



## Schweflige Säure.

Zusammensetzung:  $\text{SO}_2$ . — Die schweflige Säure, nur als Anhydrid oder in Verbindung mit Basen, nicht als Säurehydrat bekannt, ist das Verbrennungsprodukt des Schwefels, ein farbloses, intensiv riechendes Gas von saurer Reaction und saurem Geschmack. Ihr specifisches Gewicht beträgt 2·216, nämlich:

1 Volum Schwefelgas . . . . .	2·216
2 Volume Sauerstoff . . . . .	2·216
	<hr/>
	4·432
	2
	<hr/>
	= 2·216

Durch Druck oder Kälte ist das Schwefligsäuregas zu einem farblosen, leicht beweglichen Liquidum von ungefähr 1·5 specif. Gewicht leicht zu condensiren, welches bei  $-8^\circ$  siedet, und, unter  $-70^\circ$  erkaltet, krystallisirt.

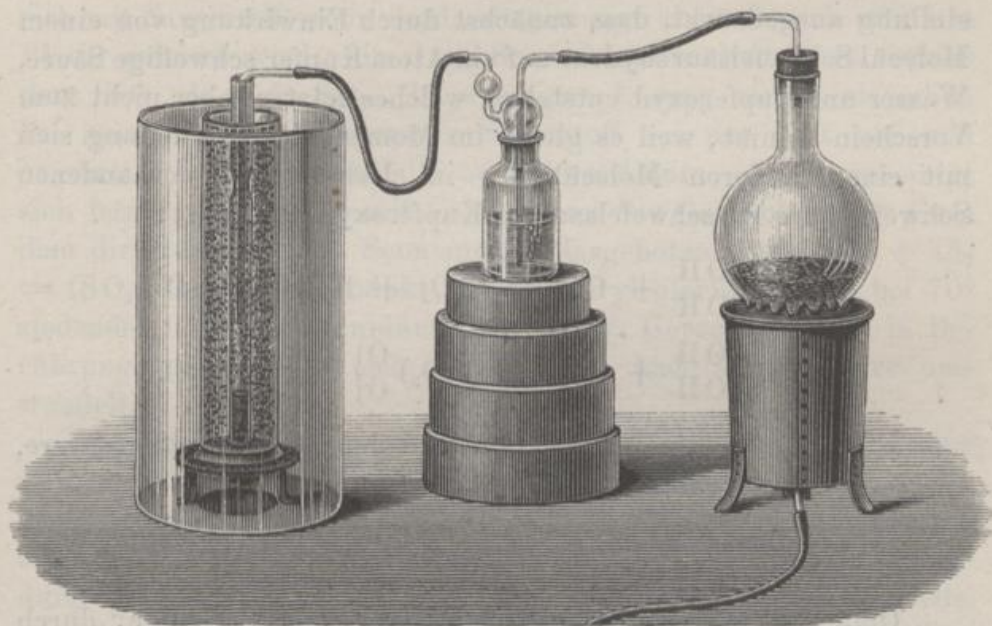
Die schweflige Säure wird von Wasser in reichlicher Menge absorbirt. Ein Volum Wasser von gewöhnlicher Temperatur nimmt davon annähernd das 50fache Volum auf. Die wässrige Lösung besitzt durchaus den Geruch des Gases, durch Erhitzen lässt sich dasselbe leicht wieder austreiben.

Die schweflige Säure kommt in der Natur vor unter den gasigen Edukten, welche die Krater vieler Vulkane ausathmen. — Zu technischen und anderen Zwecken, wo es auf Reinheit derselben nicht ankommt, gewinnt man sie durch Verbrennen des Schwefels an der Luft oder durch Rösten von Schwefelerzen. Die so bereitete Säure hält selbstverständlich allen Stickstoff der zur Verbrennung benutzten Luft beigemischt.

Zur Darstellung reiner schwefliger Säure eignet sich am besten die Schwefelsäure, welche man durch ein passendes Metall reducirt.

Gewöhnlich dient dazu Kupfer. Man übergießt in einem geräumigen Kolben, Fig. 28, in Stücke zerschnittenes Kupferblech mit concentrirter Schwefelsäure und erhitzt, bis Gasentwicklung erfolgt.

Fig. 28.

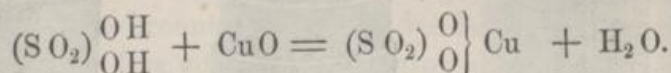
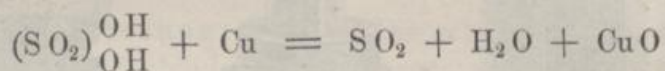


In der Kälte wirken beide nicht auf einander ein. Man leitet das Schwefligsäuregas zur Reinigung durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure, und von da weiter in die Gefässe, in denen es zur Verwendung kommen soll. Da es von Wasser in reichlicher Menge verschluckt wird, kann man es über diesem nicht auffangen, wohl aber über Quecksilber. Um ohne Benutzung einer Sperrflüssigkeit Gefässe damit zu füllen, leitet man das Gas durch eine hinreichend lange Glasröhre bis auf den Boden des betreffenden Gefässes, z. B. Cylinders, dessen Mündung lose verschlossen ist. Das specifisch schwere schweflige Gas steigt langsam von unten auf, und schiebt die leichtere Luft vor sich her, bis diese ganz verdrängt ist.

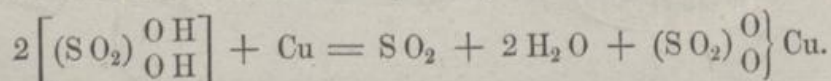
Liquide schweflige Säure gewinnt man leicht und in reichlicher Menge, wenn man das reine Gas in eine mit gewöhnlicher Kältemischung aus Eisstücken und Kochsalz umgebene Röhre leitet, welche, wie obige Figur zeigt, um sie hernach durch Zuschmelzen schnell hermetisch zu verschliessen, gleich anfangs oben an geeig-

meter Stelle so weit verengt ist, dass das Gasleitungsrohr eben noch hindurchgeht.

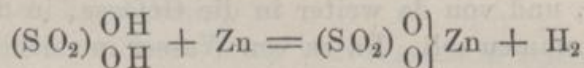
Die Bildung der schwefligen Säure aus Schwefelsäure und Kupfer verläuft im Sinne folgender Gleichung, welche die Vorstellung ausgedrückt, dass zunächst durch Einwirkung von einem Molecül Schwefelsäurehydrat auf ein Atom Kupfer schweflige Säure, Wasser und Kupferoxyd entstehen, welches letztere aber nicht zum Vorschein kommt, weil es gleich im Moment der Entstehung sich mit einem anderen Molecül der im Ueberschuss vorhandenen Schwefelsäure zu schwefelsaurem Kupferoxyd verbindet:



Die Endprodukte der Reaction sind demnach schweflige Säure, Wasser und schwefelsaures Kupferoxyd:



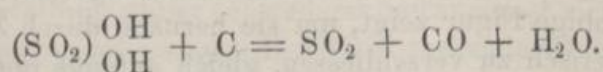
Obiger Process ist ein ganz anderer, als derjenige, durch welchen aus Schwefelsäure und Zink neben schwefelsaurem Zinkoxyd Wasserstoff frei wird. Hier erfolgt, wie nachstehende Gleichung veranschaulicht:



einfach Substitution der zwei Wasserstoffatome des Schwefelsäurehydrats durch die äquivalente Menge, d. h. durch ein Atom, Zink, dort wird dem Schwefelsäurehydrat ausser dem Wasserstoff auch Sauerstoff entzogen.

Nur wenige Metalle, ausser dem Kupfer, vermögen jene Reduction der Schwefelsäure zu bewirken; dahin gehören Quecksilber und Silber.

In reichlicher Menge, aber mit Kohlenoxyd vermischt, lässt sich die schweflige Säure durch Erhitzen von concentrirter Schwefelsäure mit Holzkohle gewinnen:





Diese Darstellungsmethode empfiehlt sich überall da, wo die Beimischung von Kohlenoxyd irrelevant ist.

Die schweflige Säure ist ein zusammengesetztes Radical, und verhält sich ganz wie ein (zweiwerthiges) Element. Sie vermag sich mit Sauerstoff, wenn sie, damit gemengt, über schwach erhitztes Platin geleitet wird, direct zu Schwefelsäureanhydrid zu verbinden:  $\text{SO}_2 + \text{O} = \text{SO}_3$ . In wässriger Lösung nimmt sie schon bei gewöhnlicher Temperatur Sauerstoff aus der Luft auf und oxydirt sich damit ebenfalls zu Schwefelsäure. — Sie vereinigt sich ferner unmittelbar mit Chlor, wenn das Gemisch beider Gase dem directen kräftigen Sonnenlichte dargeboten wird:  $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = (\text{SO}_2)\text{Cl}_2$ . Das Produkt, das Sulfurylchlorid, ist ein bei  $70^\circ$  siedendes, farbloses Liquidum von starkem Geruch, welches in Berührung mit Wasser sich in Salzsäure und Schwefelsäure umwandelt.

Gleich dem Chlor geht die schweflige Säure mit Wasser eine feste Verbindung ein. Dieselbe scheidet sich aus einer bei  $0^\circ$  gesättigten wässrigen Lösung der schwefligen Säure krystallinisch aus, von der Zusammensetzung:  $(\text{SO}_2 + 15 \text{H}_2\text{O})$ . Diese Verbindung schmilzt bei  $+4^\circ$ , unter Zerlegung in ihre Bestandtheile.

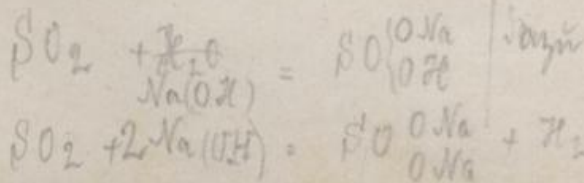
Sauerstoff leicht abgebende Körper oxydiren die schweflige Säure meist zu Schwefelsäure. Von trockenem Mangansuperoxyd wird sie absorbirt, sie verbindet sich damit zu schwefelsaurem Manganoxydul, ebenso mit Bleisuperoxyd zu schwefelsaurem Bleioxyd:  $\text{SO}_2 + \text{PbO}_2 = (\text{SO}_2) \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{Pb}$ . Die Bildung des letzteren Salzes geschieht unter starker Wärmeentwicklung bis zum Erglühen, wenn scharf trocknes braunes Bleisuperoxyd in ein Beutchen von feiner Gaze eingehüllt und darin, an einem Faden befestigt, in einen Cylinder mit trockner schwefliger Säure gehängt wird. Fast augenblicklich verbrennt die schweflige Säure mit dem Bleisuperoxyd zu weissem schwefelsaurem Bleioxyd.

Wasserstoffgas übt unter gewöhnlichen Verhältnissen keine Einwirkung auf schweflige Säure aus; aber im nascirenden Zustande reducirt es dieselbe, zumal bei Gegenwart von Säuren, leicht zu Schwefelwasserstoff und zu Schwefel. Giesst man durch das Trichterrohr einer Woulf'schen Flasche, worin sich eine Wasserstoff entwickelnde Mischung von Zink und verdünnter Schwefel-

säure befindet, etwas wässrige schweflige Säure, so riecht das ausströmende Wasserstoffgas nach wenigen Augenblicken stark nach Schwefelwasserstoff und bewirkt in einer Lösung von essigsäurem Blei eine Fällung von schwarzem Schwefelblei. Zugleich trübt sich die Flüssigkeit in der Gasentwicklungsflasche und färbt sich gelb von reducirtem Schwefel. Der hier frei werdende Schwefel ist das Produkt der Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf schweflige Säure. Wo diese beiden Körper zusammentreffen, sei es im Gaszustande, sei es in wässriger Lösung, erfolgt Zersetzung in Schwefel und Wasser:  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_3$ . Bei langsamer Zersetzung setzt sich der Schwefel krystallinisch ab. Vielleicht verdankt ein nicht geringer Theil des in der Natur vorkommenden krystallisirten Schwefels jener Reaction seine Entstehung.

Die schweflige Säure wirkt auf viele organische Stoffe bleichend wie Chlor, nur beruht der Bleichungsprocess auf anderen Vorgängen. Das Chlor wirkt theils durch Bildung ungefärbter chlorhaltiger Substitutionsprodukte, theils, oder auch zugleich, durch Oxydation in Folge von Wasserzersetzung, und es gelingt daher nicht, die Farben der durch Chlor gebleichten Stoffe wieder herzustellen. Die Farbenveränderung, welche die schweflige Säure bei gefärbten Stoffen hervorbringt, resp. die Bleichung, wird, wie es scheint, durch directe Vereinigung des zu entfärbenden Stoffes mit schwefliger Säure bewirkt. Da nun die schweflige Säure aus ihren Verbindungen durch stärkere Säuren ausgetrieben wird, so lassen sich die Farben vieler mit schwefliger Säure gebleichten Körper wiederherstellen, wenn man diese hernach mit stärkeren Säuren übergießt. — Die Blätter einer mit schwefliger Säure gebleichten rothen Rose erlangen die rosenrothe Farbe wieder, wenn sie nach dem Bleichen, mit Wasser gewaschen, in verdünnte Schwefelsäure gelegt werden. — Man pflegt Seide, Wolle, Stroh und andere Stoffe, auf welche Chlor zu energisch einwirkt, mit schwefliger Säure zu bleichen.

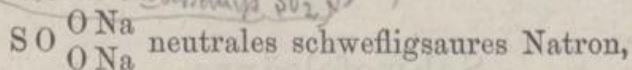
Die schweflige Säure besitzt im hohen Grade antiseptische Eigenschaften. Sie zerstört die Gerüche faulender und verwesender Körper, und hemmt oder vernichtet die Wirkungen der Fermente, welche in organischen Substanzen Gährung und Fäulniss hervorrufen. Jene Wirkung des Schwefels und das sogenannte Ausschweifeln durch Abbrennen von Schwefel in den zu desinfi-



cirenden Räumen war schon zu Homer's Zeiten bekannt, wie aus dem 22sten Gesange der Odyssee, Vers 481 hervorgeht. Nachdem Odysseus die Freier getödtet hatte, war er darauf bedacht, den blutgetränkten Saal zu reinigen und zu desinficiren; „Alte“ sagt er, „nun hole mir Schwefel und Feuer, von schädlichen Dünsten frei zu schwefeln den Saal.“

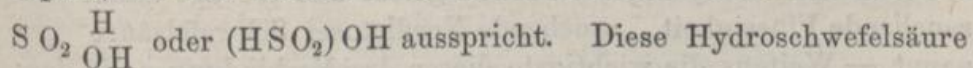
Zur Erkennung der schwefligen Säure dient ihr Geruch, welchen auch ihre Salze ausgeben, wenn man sie mit einer stärkeren Säure übergießt. Ist sie in so kleiner Menge vorhanden, dass ihre Anwesenheit sich durch den Geruch nicht mehr wahrnehmen lässt, so kann man sich zur Nachweisung derselben ihres Verhaltens gegen Jodsäure bedienen. — Jodsäure und schweflige Säure verwandeln sich in Jod und Schwefelsäure. Bestreicht man einen Papierstreifen mit einer wässrigen Lösung von Jodsäure, welcher etwas Stärke beigemischt ist, und hängt man diesen Streifen in einem Cylinder frei schwebend auf, welcher die zu prüfende Flüssigkeit enthält, so wird darin vorhandene schweflige Säure, in dem Cylinder verdunstend, aus der Jodsäure Jod frei machen, und dieses die Bläuung der Stärke resp. des Papiers bewirken.

Die schweflige Säure ist eine schwache Säure, sie gehört zu den zweibasischen Säuren, und bildet deshalb mit Basen sowohl neutrale, wie saure Salze; z. B.

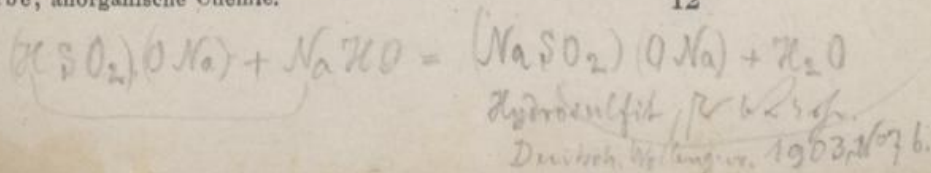


und  $\begin{array}{c} \text{O Na} \\ \text{SO} \\ \text{OH} \end{array}$  saures schwefligsaures Natron.

Die Zusammensetzung der schwefligsauren Salze lässt indess noch eine andere Deutung ihrer Constitution zu. Man kann sich vorstellen, dass das hypothetische Schwefligsäurehydrat eine Hydroschwefelsäure ist, d. i. eine Schwefelsäure, welche eins der zwei durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatome ohne die Sauerstoffcopula, mit dem Radical  $\text{SO}_2$  verbunden enthält, was die Formel:



ist eine einbasische Säure, die zugleich aber auch den Austausch des andern Wasserstoffatoms durch Metalle gestattet. Darnach würde das Salz, welches bislang als saures schwefligsaures Natron betrachtet ist, das neutrale hydroschwefelsaure Salz:  $\text{HSO}_2(\text{O Na})$

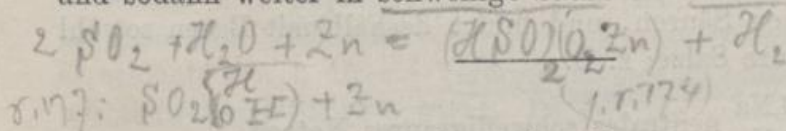


das neutrale schwefligsaure Natron aber als natriumschwefelsaures Natron  $\text{NaSO}_2\text{ONa}$  aufzufassen sein. Diese letztere Betrachtungsweise wird durch mancherlei Erfahrungen unterstützt, welche wir auf dem Gebiete der organischen Chemie gesammelt haben. Die Entscheidung darüber, welche von beiden Ansichten die richtige ist, wird sicher nicht lange ausbleiben. Vielleicht existiren neben den Salzen der Hydroschwefelsäure auch noch die isomeren schwefligsauren Salze.

Jener Hydroschwefelsäure entspricht die um 1 Atom Sauerstoff ärmere

#### Hydroschweflige Säure,

deren hypothetisches Hydrat die Zusammensetzung hat:  $(\text{HSO})\text{OH}$ . Dieselbe entsteht durch Digestion der wässrigen Lösung von schwefliger Säure mit metallischem Zink. Letzteres löst sich darin ohne Gasentwicklung. Die entstandene gelbe Flüssigkeit, welche die hydroschweflige Säure enthält, besitzt sehr stark reducirende und zugleich bleichende Eigenschaften. Die Säure ist wenig beständig, und zersetzt sich bald, erst in Thioschwefelsäure und sodann weiter in schweflige Säure und Schwefel.



#### Schwefelsäure.

Was wir im täglichen Leben Schwefelsäure nennen, ist das Schwefelsäurehydrat, ein schweres, dickflüssiges, an der Luft nicht rauchendes Liquidum. Davon verschieden ist das Schwefelsäureanhydrid, eine feste krystallisirende und sehr flüchtige, an der Luft dichte weisse Nebel ausstossende Substanz, die sich durch Aufnahme von Wasser leicht in Schwefelsäurehydrat verwandelt. Auch von Schwefelsäurehydrat wird sie aufgelöst und erzeugt damit eine rauchende Flüssigkeit, „rauchende Nordhäuser Schwefelsäure“ genannt. — Weit aus die wichtigste dieser drei Verbindungen ist das:

#### Schwefelsäurehydrat,

kurzweg Schwefelsäure, auch englische Schwefelsäure, genannt, weil sie zuerst in England fabricirt wurde. Im Volksmunde führt

sie den Namen, „Vitriolöl“. Sie verdankt denselben der früher gebräuchlichen Darstellung aus Eisenvitriol.

Zusammensetzung:  $\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix}$ . — Wie letztere

Formel ausspricht, ist die Schwefelsäure eine Verbindung des sechswerthigen Schwefels; sie enthält als näheres Radical die Verbindung  $\text{SO}_2$  (d. i. schweflige Säure), welches Radical weiter durch zwei Sauerstoffatome als Copula mit zwei Atomen Wasserstoff verbunden ist.

Das Schwefelsäurehydrat ist ein farb- und geruchloses, dickflüssiges Liquidum vom 1.85 specif. Gewicht, siedet bei  $330^\circ$ , und destillirt (unter partieller Zersetzung in Schwefelsäureanhydrid und Wasser) über. Es ist in allen Verhältnissen mit Wasser mischbar, beim Eingiessen in Wasser wird sehr viel Wärme frei. Auch in grosser Verdünnung schmeckt und reagirt die wässrige Lösung stark sauer. — Unter  $0^\circ$  wird sie fest, krystallinisch.

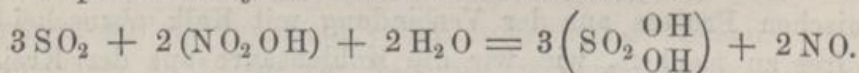
In der Natur kommt die Schwefelsäure, hauptsächlich in Verbindung mit Kalk, als Gyps oder Anhydrid sehr verbreitet und in grossen Massen vor, ausserdem als Schwerspath (schwefelsaurer Baryt), als Cölestin (schwefelsaurer Strontian), sodann als Glaubersalz (schwefelsaures Natron) u. a. m.

Der schwefelsaure Kalk ist ein so häufiges Mineral, dass der Laie glauben kann, der Chemiker, oder der chemische Industrielle besitze in demselben eine unerschöpfliche Quelle zur Gewinnung leicht und billig herzustellender Schwefelsäure. So würde es sein, wenn es gelänge, die Schwefelsäure durch einen ebenso einfachen chemischen Process aus der Verbindung mit Kalk abzuscheiden und frei zu machen, wie wir die Kohlensäure aus der Kreide, oder die Salpetersäure aus dem Salpeter gewinnen. Aber die Schwefelsäure besitzt so starke Affinitäten, dass es nicht möglich ist, sie durch Glühen aus der Kalkverbindung auszutreiben, oder sie durch eine andere stärkere Säure daraus frei zu machen. Der Gyps ist deshalb zur Gewinnung der Schwefelsäure nicht geeignet und bis jetzt nicht verwandt worden.

Man kann sie indessen auf mancherlei andere Weise gewinnen. Der Schwefel, welcher beim Verbrennen im Sauerstoff sich zu schwefliger Säure oxydirt, wird durch Erwärmen mit starker Salpetersäure oder anderen sauerstoffreichen und Sauerstoff leicht abgebenden Verbindungen in die höhere Oxydationsstufe, die

Schwefelsäure, übergeführt. — Es liegt die Frage nahe, wie es kommt, dass, während die Kohle, der Phosphor und manche andere Elemente beim Verbrennen in überschüssigem Sauerstoff die sauerstoffreicheren Oxydationsprodukte liefern, der Schwefel nur zu der sauerstoffärmeren Verbindung, zu schwefliger Säure, und nicht zu Schwefelsäure oxydirt wird. Der Grund ist der, dass die Schwefelsäure in hohen Temperaturen nicht bestehen kann, in Sauerstoff und schweflige Säure zerfällt, und dass die Verbrennungstemperatur des Schwefels schon die Grenze überschreitet, wo die Schwefelsäure sich zersetzt. Ohne Zweifel würde der Schwefel durch hinreichende Zufuhr von Sauerstoff, zumal bei Anwesenheit von Wasserdampf, zu Schwefelsäure verbrennen, wenn es gelänge, die Verbrennungstemperatur desselben beträchtlich herabzudrücken. Bis jetzt ist dieses Problem nicht gelöst. Wir müssen daher der schwefligen Säure den Sauerstoff in anderer Weise zuführen, um sie in Schwefelsäure zu verwandeln. Dazu eignet sich am Besten die Salpetersäure, welche auch zur Gewinnung der Schwefelsäure im Grossen ausschliesslich Verwendung findet.

Um den chemischen Process, welcher sich bei jener Reaction vollzieht, richtig zu verstehen, muss man wissen, dass dem Salpetersäurehydrat von der Zusammensetzung:  $\text{NO}_2\text{OH}$  durch die schweflige Säure nicht aller Sauerstoff entzogen wird, sondern dass ein Sauerstoffatom mit dem Stickstoff verbunden bleibt, damit Stickoxydgas:  $\text{NO}$  bildend. Demgemäss bedürfen 3 Molecüle schwefliger Säure zur Umwandlung in Schwefelsäurehydrat 2 Molecüle Salpetersäurehydrat und 2 Molecüle Wasser:

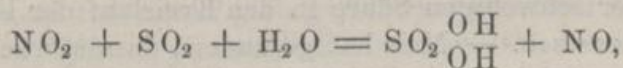


Der Process der Schwefelsäurefabrikation würde sehr einfach sein, aber die gewonnene Schwefelsäure sehr theuer werden, wenn, obiger Gleichung gemäss, von 3 Molecülen Schwefelsäure 2 Molecüle Salpetersäure consumirt würden. Der Preis der gewöhnlichen Schwefelsäure würde dann kaum niedriger sein können, als der der Salpetersäure selbst. In Wirklichkeit wird mit der Salpetersäure eine viel grössere Menge schwefliger Säure, als jene Gleichung ausspricht, mehr als das Zehnfache davon, zu Schwefelsäure oxydirt.

Dies wird durch die merkwürdige Eigenschaft des bei jenem Process in reichlicher Menge sich bildenden farblosen Stickoxyd-

gases ermöglicht, schon bei gewöhnlicher Temperatur sich mit dem Sauerstoff der Luft zu salpetriger Säure und Untersalpetersäure zu vereinigen, beide rothe Gase, welche mehr Sauerstoff enthalten, als das Stickoxyd, und welche von der schwefligen Säure, wenn sie damit zusammentreffen, noch leichter als die Salpetersäure selbst, wieder zu Stickoxyd reducirt werden.

Mit einer kleinen Menge Stickoxyd würden sich unendlich grosse Mengen schwefliger Säure in Schwefelsäure verwandeln lassen, wenn man in den das Stickoxydgas einschliessenden Raum beständig ein Gemisch von schwefliger Säure und reinem Sauerstoff, in dem geeigneten Volumverhältnisse, und zugleich die nöthige Menge Wasserdampf einströmen liesse. Der Sauerstoff würde das Stickoxyd in Untersalpetersäure ( $\text{NO}_2$ ) verwandeln:  $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$ , und diese würde sofort von der schwefligen Säure unter Mitwirkung des Wassers wieder zu Stickoxyd reducirt werden:



um mit neuen Mengen schwefliger Säure und Sauerstoff dies chemische Wechselspiel ins Unendliche fortzusetzen.

Eine solche Schwefelsäurefabrikation ist ideal, aber praktisch nicht wohl ausführbar, weil sie eben die Verwendung von reinem Sauerstoff voraussetzt. Der Fabrikant ist auf den Sauerstoff der atmosphärischen Luft angewiesen. Wenn der Luft erst durch das Verbrennen des Schwefels und nachher durch das Stickoxyd der Sauerstoff mehr und mehr entzogen wird, so versagt dieser in Folge zu starker Verdünnung mit Stickstoff den Dienst, er vermag dann das Stickoxyd nicht mehr schnell genug zu oxydiren. Letzteres würde verloren gehen, wenn man nicht Mittel gefunden hätte, es zu condensiren und in jenen Kreislauf von Oxydations- und Reductionsprocessen wieder zurückzubringen.

Die Gewinnung der Schwefelsäure im Grossen auf Grund obiger chemischer Principien geschieht auf folgende Weise:

Auf einem Herde wird Schwefel verbrannt oder in einem Ofen werden Kiese geröstet. Die erzeugte schweflige Säure strömt, mit atmosphärischer Luft gemengt, in eine Bleikammer, und trifft hier mit Salpetersäure zusammen. Ein Theil der schwefligen Säure wird gleich hier durch die Salpetersäure zu Schwefelsäure oxydirt, die bei weitem grösste Menge aber geht, gemischt mit Unter-

salpetersäure, salpetriger Säure und Stickoxydgas, in die nächste grosse Bleikammer, in welche gleichzeitig aus einem Dampfkessel Wassergas einströmt. Hier vollziehen sich die zuvor beschriebenen Processe; die erzeugte verdünnte Schwefelsäure sammelt sich auf dem Boden der Bleikammern an.

Die Bewegung der Gase von dem Herde in und durch die Bleikammern wird durch eine damit communicirende weite und hohe Esse bewirkt, welche schliesslich die ihres Sauerstoffs beraubte Luft aus der letzten Kammer aufsaugt und der Atmosphäre zurückgibt. Ehe jedoch dieselbe in die Esse gelangt, muss sie noch den sogenannten Gay-Lussac'schen Thurm passiren; derselbe ist bestimmt, die beigemengten werthvollen Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs, welche, wie bemerkt, wegen übermässiger Verdünnung mit Stickstoff nicht mehr funktioniren können, daraus absorbiren zu lassen und wieder zu Gute zu machen, d. h. zur Oxydirung der schwefligen Säure in den Kreislauf der Fabrikation zurück zu versetzen. — Man hat gefunden, dass starke Schwefelsäure die Untersalpetersäure und besonders die salpetrige Säure in reichlicher Menge absorbirt, und lässt deshalb aus einem in dem oberen Theile des Gay-Lussac'schen Thurms angebrachten Reservoir Schwefelsäure als feinen Regen herabfliessen. Der untere Theil des Thurms ist mit Coaks gefüllt, dazu bestimmt, der herabfallenden Schwefelsäure eine grosse Oberfläche zu geben und sie mit den von unten aufsteigenden Gasen in möglichst grosse Berührung zu bringen. — Aus der unten abfliessenden Schwefelsäure wird hernach, durch Verdünnen mit (wasserhaltiger) Kammersäure, die gelöste salpetrige Säure und Untersalpetersäure ausgetrieben, um in dem vor der ersten Bleikammer eingeschalteten Gloverthurm der schwefligen Säure aufs Neue zur Nahrung zu dienen.

Die Räume, in welchen sich die Schwefelsäure erzeugt, sind ganz aus Blei construirt, weil Blei das einzige praktisch verwendbare Material ist, welches den chemischen Wirkungen der Schwefelsäure einigermaassen widersteht. Jene Bleikammern bestehen aus starken Platten von Blei, welche, wie S. 30 angegeben, mittelst des Knallgasgebläses an einander geschmolzen, und auswendig von einem starken Holz- oder Eisengerüst getragen werden.

Die auf dem Boden der Bleikammern sich ansammelnde Schwefelsäure, die Kammersäure, ist ziemlich verdünnt, und enthält kaum mehr als 60 Procent Schwefelsäurehydrat. Sie wird



durch Erhitzen in Bleipfannen so weit concentrirt, dass sie gegen 77 Procent davon gewinnt. Weiter darf die Concentrirung in den Bleipfannen nicht getrieben werden, weil die stärkere heisse Schwefelsäure das Blei auflöst oder wenigstens stark angreift. Zum weiteren Concentriren dienen Gefässe von Glas oder Platin. — Die so bereitete Schwefelsäure ist immer gefärbt und enthält stets schwefelsaures Blei gelöst, welches nach Eintragen derselben in Wasser oder in Alkohol, die Flüssigkeiten trübt, und sich nachher als weisses Pulver zu Boden setzt, da dasselbe von concentrirter Schwefelsäure in grösserer Menge gelöst wird, als von Wasser oder von verdünnter Säure.

War die zur Bereitung der Schwefelsäure dienende schweflige Säure aus Kiesen durch Rösten gewonnen, so enthält jene nicht unbedeutende Mengen arseniger Säure, daran leicht erkennbar, dass eine arsenhaltige Schwefelsäure nach Verdünnen mit Wasser durch Schwefelwasserstoff gelb gefärbt wird und auf Zusatz grösserer Mengen Schwefelwasserstoff einen gelben Niederschlag von Schwefelarsen absetzt. — Bei Weitem die grösste Menge der jetzt fabricirten und in den Handel gebrachten Schwefelsäure ist arsenhaltig, überhaupt giebt es nur noch wenige Fabriken, welche aus sicilianischem Schwefel die theurere arsenfreie Schwefelsäure produciren.

Die wasserhelle concentrirte, chemisch reine Schwefelsäure wird durch Destillation des arsenfreien Fabrikats aus Retorten von Platin dargestellt. Sie erleidet hierbei stets eine partielle Zersetzung in Schwefelsäureanhydrid, welches zuerst in die Vorlage übergeht, und Wasser, welches die zurückbleibende Schwefelsäure verdünnt, so dass diese dann nur noch 98·8 Proc. Schwefelsäurehydrat enthält.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren, die wir kennen, und treibt deshalb fast alle anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus. — Sie ist, wie die schweflige Säure, eine zweibasische Säure; ihre sauren Salze haben, wie die Schwefelsäure selbst, stark saure Reaction und sauren Geschmack. Mit wenigen Ausnahmen sind ihre Salze in Wasser löslich.

Sie zeichnet sich durch grosse Verwandtschaft zum Wasser aus, womit sie unter Wärmeentwicklung verschiedene chemische Verbindungen eingeht. Die Verbindung mit 1 Molecül Wasser

von der Zusammensetzung:  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{matrix} + \text{H}_2\text{O}$  hat 1.78 specif. Gewicht und wird bei  $+ 4^\circ$  fest, sie krystallisirt, ohne jedoch, wie gefrierendes Wasser, sich auszudehnen, weshalb mit solcher Schwefelsäure gefüllte Gläser beim Erstarren derselben nicht bersten.

Wie durch Vermischen von 1 Molecül reinem Schwefelsäurehydrat mit 1 Molecül Wasser sich Wärme entbindet, so wird auch bei weiterem Zusatz von Wasser zu dieser Verbindung noch ferner, aber in geringerem Grade, Wärme frei. Die Wärmemengen, welche 1, 2 oder 3 Molecüle Wasser bei der Vereinigung mit Schwefelsäurehydrat erzeugen, stehen in einem bestimmten Verhältnisse.

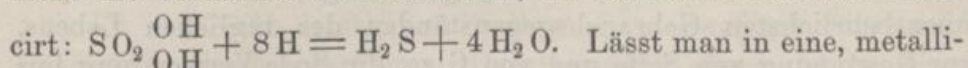
Wir benutzen die grosse Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser, um Gase, welche selbst davon nicht verändert werden, wie Wasserstoff, Sauerstoff, Kohlensäure u. a. zu trocknen, was einfach dadurch geschieht, dass wir solche Gase, in denen Wasser abgedunstet ist, durch eine Waschflasche mit concentrirter Schwefelsäure hindurchleiten. Ebenso dient sie zum Trocknen flüssiger oder fester Körper, indem wir diese unter einen Exsiccator neben Schwefelsäure stellen. Letztere saugt rasch alle Feuchtigkeit auf, welche aus den unter der Glocke des Exsiccators befindlichen Stoffen abdunstet.

Die gewöhnliche käufliche Schwefelsäure ist niemals wasserhell, sondern immer bräunlich gefärbt in Folge der Zersetzung resp. Verkohlung von Staubpartikelchen organischen Ursprungs. Taucht man einen Holzspan in concentrirte Schwefelsäure ein, so sehen wir denselben nach wenigen Augenblicken sich stark bräunen, zuletzt schwarz werden von Kohle, welche die Schwefelsäure daraus frei macht dadurch, dass sie der Holzsubstanz den Wasserstoff und Sauerstoff entzieht. Diese beiden Elemente sind nicht als Wasser in der Holzsubstanz enthalten, aber die Schwefelsäure zwingt dieselben, sich mit einander zu Wasser zu vereinigen und sich dann mit ihr chemisch zu verbinden.

Das Schwefelsäurehydrat ist durchaus nicht so beständig, wie seine starken Affinitäten und seine hohe Siedetemperatur vermuthen lassen. Schon unterhalb der Rothgluth, wenn man es auf heisse Steine, oder in eine mit Bimsteinstücken gefüllte, heisse Platinretorte tropfen lässt, zerlegt es sich in Wasser, schweflige Säure und Sauerstoff. Lässt man das erzeugte Gasmisch durch Ge-

fässe mit Natronlauge hindurchgehen, so wird davon die schweflige Säure absorbiert. Reiner Sauerstoff kann so in reichlicher Menge leicht gewonnen werden. — Die Unbeständigkeit der Schwefelsäure in höherer Temperatur ist Ursache, dass beim Verbrennen des Schwefels nicht Schwefelsäure, sondern schweflige Säure entsteht.

Durch nascirenden Wasserstoff wird das Schwefelsäurehydrat, nicht die verdünnte Schwefelsäure, zu Schwefelwasserstoff reducirt:



Lässt man in eine, metallisches Zink und verdünnte Schwefelsäure enthaltende Wasserstoffgas-Entwicklungsflasche, durch eine Trichterröhre concentrirte Schwefelsäure nachfliessen, so wird diese in der angegebenen Weise reducirt, das zuvor geruchlose Wasserstoffgas riecht sofort stark nach Schwefelwasserstoff, und bewirkt in Bleilösung eine schwarze Fällung von Schwefelblei.

Zink, Eisen, Nickel, Mangan und andere Metalle, welche starke Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, und welche von verdünnter Schwefelsäure unter Wasserstoffentwicklung leicht gelöst werden, erfahren durch Schwefelsäurehydrat auch beim Erhitzen fast gar keine Veränderung, wohl deshalb, weil die betreffenden schwefelsauren Salze in Schwefelsäure unlöslich sind, und daher die Metalle so inkrustiren, dass dadurch die weitere Wirkung der Säure verhindert wird. Andere Metalle, wie Kupfer und Quecksilber, welche in Folge geringerer Verwandtschaft zum Sauerstoff von verdünnter Schwefelsäure nicht angegriffen werden, wirken beim Erhitzen mit Schwefelsäurehydrat reducirend darauf ein unter Bildung von schwefliger Säure und von, in concentrirter Schwefelsäure löslichem, schwefelsaurem Metallsalz. — So dient uns die Schwefelsäure, welche wir aus unreiner, mit Luft gemengter schwefliger Säure erzeugen, wieder als bestes Mittel, reine schweflige Säure darzustellen.

Zur Nachweisung von Schwefelsäure in wässrigen Lösungen, mag dieselbe als solche oder als schwefelsaures Salz darin vorhanden sein, wird die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts, nicht nur in Wasser, sondern auch in Säuren, benutzt. Die kleinsten Mengen von Schwefelsäure oder von einem schwefelsauren Salze, die in einer wässrigen Lösung enthalten sind, geben sich auf Zusatz von ein paar Tropfen Chlorbariumlösung als weisse

Fällung oder Trübung zu erkennen, welche auch nach Zusatz von Salzsäure nicht verschwindet.

Der mächtige Aufschwung, welchen die chemische und auch die mechanische Industrie während der letzten 50 Jahre genommen hat, ist Folge der Vervollkommnung der Schwefelsäurefabrikation. Wenn man sich vergegenwärtigt, dass zu zwei der unentbehrlichsten Gebrauchsgegenständen des täglichen Lebens, zur Gewinnung von Seife und von Glas, die Soda Verwendung findet, und dass der grösste Theil der fabricirten Schwefelsäure zur Erzeugung der Soda dient, und wenn man bei weiterer Nachfrage über den Verbrauch der Millionen Centner Schwefelsäure, welche allein in Deutschland, England und Frankreich jährlich producirt werden, erfährt, dass es keinen Zweig der Grossindustrie giebt, woran nicht die Schwefelsäure direct oder indirect Theil hat, so wird man begreifen, von wie grosser Bedeutung für alle diese Industriezweige es gewesen ist, dass wir heute die Schwefelsäure für den vierten Theil des Preises fabriciren, den sie zu Anfang dieses Jahrhunderts hatte.

Wenn, was nicht allein möglich, sondern sogar wahrscheinlich ist, die Fabrikation der Schwefelsäure noch weitere Fortschritte macht, so dass ihr Preis noch mehr herabgesetzt werden kann, so wird sofort auch die Soda, das Glas, die Seife, das Stearin, es werden die, Superphosphate enthaltenden, Düngemittel und hundert andere Dinge billiger werden, und dadurch allgemeiner in Gebrauch kommen.

---

### Schwefelsäureanhydrid, wasserfreie Schwefelsäure. $\text{SO}_3 \cdot \text{OH}_2$

Zusammensetzung:  $\text{SO}_3 = \text{SO}_2 \text{O}$ . Letztere Formel sagt aus, dass die Verbindung als Oxyd der schwefligen Säure aufzufassen sei.

Das Schwefelsäureanhydrid ist dem Schwefelsäurehydrat sehr wenig ähnlich. Es ist eine feste, bei  $15^\circ$  schmelzende, in weissen seideglänzenden Nadeln krystallisirende Substanz, siedet bei  $46^\circ$ ,

und bildet an feuchter Luft dichte weisse Nebel von Schwefelsäurehydrat. Seine Dampfdichte beträgt 2·77:

1 Vol. Schwefelgas . . . . .	2·216	
3 Vol. Sauerstoff . . . . .	3·324	
<hr/>		
2 Vol. Schwefelsäure . . . . .	5·540	
	2	= 2·77.

Es lässt sich leicht unmittelbar aus schwefliger Säure und Sauerstoff zusammensetzen. Das Gemenge dieser beiden Gase bleibt unter gewöhnlichen Verhältnissen, auch beim Erhitzen oder im Sonnenlichte, unverändert, lässt man es aber im langsamen Strome über eine Schicht von erhitztem Platin gehen, so erfolgt Vereinigung, und das gebildete Schwefelsäureanhydrid giebt sich sofort durch die dicken weissen Nebel zu erkennen, welche beim Austritt des Gases aus dem Gefässe in die Luft zum Vorschein kommen. — Das Platin selbst erleidet hierbei gar keine Veränderung, es wirkt in noch unerklärter Weise durch den Contact mit dem Gasgemisch, wir nennen diese Wirkung „Contactwirkung“. Vielleicht beruht die Erscheinung auf der Eigenschaft des Platins, Sauerstoffgas in so grosser Menge auf seiner Oberfläche zu concentriren, dass man annehmen muss, das Platin wandle das Sauerstoffgas in liquiden Sauerstoff um, und biete denselben in diesem verdichteten Zustande der schwefligen Säure dar. Möglich auch, dass der Sauerstoff durch das Platin ozonisirt wird und dass der Ozonsauerstoff die schweflige Säure beim Erhitzen zu Schwefelsäureanhydrid oxydirt.

Statt des reinen Platins wendet man zu obiger Darstellung auch platinirten, d. h. oberflächlich mit einer dünnen Schicht von Platin überzogenen Asbest an. Nach dieser Methode wird das Anhydrid fabrikmässig dargestellt; das Gemisch von schwefliger Säure und Sauerstoff gewinnt man einfach durch Glühen von englischer Schwefelsäure; das Gasgemisch lässt man durch concentrirte Schwefelsäure streichen, um es vom beigemengten Wasser zu befreien.

Man kann das Schwefelsäureanhydrid im Kleinen aus der sogenannten Nordhäuser rauchenden Schwefelsäure darstellen, welche als Auflösung von Anhydrid in Schwefelsäurehydrat angesehen werden darf. Durch gelindes Erhitzen in einer Retorte verflüchtigt sich daraus das Anhydrid und sammelt sich in der kalt gehaltenen Vorlage als leicht schmelzbare, krystallinische Masse an.

Das Schwefelsäureanhydrid ist besonders ausgezeichnet durch seine grosse Verwandtschaft zum Wasser. Ein Tropfen der geschmolzenen Verbindung erzeugt beim Einfallen in Wasser Wärme und Zischen, wie wenn glühendes Eisen in Wasser eingetaucht wird. Giesst man, was mit Vorsicht geschehen muss, Wasser in ein Glasgefäss mit wasserfreier Schwefelsäure, so erfolgt die chemische Vereinigung beider unter Detonation und so starker Wärmeentwicklung, dass das Gefäss jedesmal zertrümmert wird. — In allen Fällen ist das Product der Vereinigung des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser das Schwefelsäurehydrat. — Auf organische Stoffe wirkt das Anhydrid noch viel kräftiger ein, Wasser entziehend und sie verkohlend, als die gewöhnliche Schwefelsäure. — Ein Kork- oder Gummistopfen kann daher zum Verschliessen eines Gefässes mit dem flüchtigen Anhydrid nicht benutzt werden. Das Schwefelsäureanhydrid, früher fast nur in chemischen Laboratorien zur Erzeugung chemischer Verbindungen im Kleinen benutzt, findet in neuerer Zeit mehr und mehr in der Technik Anwendung, z. B. für Gewinnung des Alizarins aus Anthracen.

---

### Nordhäuser rauchende Schwefelsäure.

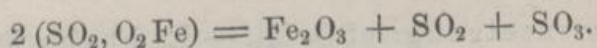
Die so benannte Säure ist keine besondere chemische Verbindung, sondern, wie schon zuvor bemerkt, Schwefelsäurehydrat, welche mehr oder weniger Anhydrid gelöst enthält. Sie wurde in früheren Zeiten hauptsächlich in der Stadt Nordhausen am Harz bereitet und von da in den Handel gebracht. Gegenwärtig und schon seit geraumer Zeit wird sie in Nordhausen gar nicht mehr fabricirt.

Diese rauchende Schwefelsäure ist ein dickliches, öliges, von verkohlten Staubpartikelchen meist bräunlich gefärbtes Liquidum, welches von der gewöhnlichen Schwefelsäure sich dadurch unterscheidet, dass es an der Luft raucht von daraus abdunstendem, sich mit der Feuchtigkeit der Luft verbindendem Anhydrid.

Die Darstellung der rauchenden Schwefelsäure geschieht mittelst des Eisenvitriols. Dieses krystallisirte grüne Salz besteht

aus schwefelsaurem Eisenoxydul mit Krystallwasser, und ist nach der Formel:  $(\text{SO}_2)_2\text{O}_2\overset{\text{II}}{\text{Fe}} + 7\text{H}_2\text{O}$  zusammengesetzt. An der Luft erhitzt, verliert es leicht 6 Molecüle Krystallwasser, das siebente schwieriger und unter partieller Zersetzung. Die möglichst entwässerte Verbindung wird in thönernen Retorten mit thönerner Vorlage erhitzt, und erleidet dabei Zersetzung in Eisenoxyd (*caput mortuum* oder *colcothar* genannt), welches zurückbleibt, und in schweflige Säure und Schwefelsäureanhydrid. Erstere entweicht, letztere bleibt in der kalt gehaltenen Vorlage. Die kleinen Mengen Wasser, welche dem entwässerten Eisenvitriol noch anhaften, genügen, um mit dem Schwefelsäureanhydrid in der Vorlage sich zu flüssiger rauchender Schwefelsäure zu verbinden.

Jener Process verläuft nach folgender Gleichung:



Eine bessere Ausbeute, ohne gleichzeitige Bildung von schwefliger Säure, gewinnt man, wenn man die Eisenoxydsalz enthaltenden Mutterlaugen von Eisenvitriol eindampft und calcinirt. Diese Masse enthält dann hauptsächlich basisch-schwefelsaures Eisenoxyd von der Zusammensetzung:  $\text{S}_2\text{O}_9\text{Fe}_2 = 2\text{SO}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ , welches beim nachherigen Erhitzen in der Retorte gradeauf in Eisenoxyd und Schwefelsäureanhydrid zerfällt.

Wie schon S. 187 angeführt ist, giebt die rauchende Schwefelsäure durch Erhitzen in einer Retorte unter Sieden, schon bei weit unter  $100^\circ$  liegenden Temperaturen, das gelöste Anhydrid aus. In dem Maasse, als sie an letzterem ärmer wird, steigt die Siedetemperatur, und zuletzt bleibt Schwefelsäurehydrat in der Retorte zurück.

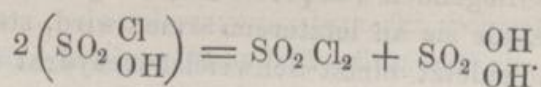
In der Kälte setzt die rauchende Schwefelsäure weisse Krystalle ab, welche bei  $35^\circ$  schmelzen, und aus der unten beschriebenen Dischwefelsäure (Pyroschwefelsäure) bestehen.

Die schweflige Säure kann sich, wie mit 1 At. Sauerstoff, so auch mit der äquivalenten Menge, d. h. mit 2 Atomen, Chlor vereinigen, sie erzeugt damit die Verbindung  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ , Sulfurylchlorid. Daneben existirt noch eine andere Chlorverbindung,

welche zwischen diesem Sulfurylchlorid und dem Schwefelsäurehydrat in der Mitte steht, und welche als Schwefelsäurehydrat betrachtet wird, worin 1 Atom Hydroxyl: OH durch 1 Atom Chlor vertreten ist, d. i. die Chlorsulfonsäure von der Zusammensetzung:  $\text{SO}_2 \begin{matrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{matrix}$ . — Letztere ist eine einbasische Säure, doch sind Salze derselben in reinem Zustande noch nicht dargestellt. Das Sulfurylchlorid ist ein indifferenten Körper, gar nicht fähig, mit Basen chemische Verbindungen einzugehen.

### Sulfurylchlorid.

Zusammensetzung:  $\text{SO}_2 \text{Cl}_2$ . — Es ist eine leicht bewegliche, farblose, stechend riechende, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von 1,7 specifischem Gewicht, siedet bei  $70^\circ$ . — Diese Verbindung entsteht durch unmittelbare Vereinigung von Chlor und schwefliger Säure, wenn man das Gemisch gleicher Volume derselben dem directen starken Sommersonnenlichte aussetzt, in reichlicherer Menge und leichter, durch etwa zwölfstündiges Erhitzen der Chlorsulfonsäure in hermetisch verschlossenen Röhren auf  $200$  bis  $210^\circ$ . Zwei Molecüle Chlorsulfonsäure setzen sich hierbei um in 1 Molecül Sulfurylchlorid und 1 Molecül Schwefelsäurehydrat:

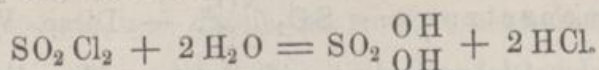


Das flüssige Produkt von grünlich gelber Farbe wird in einer Retorte erhitzt, und das, was bis  $110^\circ$  übergeht, nochmals aus dem Wasserbade rectificirt. Bei  $70^\circ$  destillirt dann fast reines Sulfurylchlorid ab. Um daraus noch anhaftende kleine Mengen von Chlorsulfonsäure und Schwefelsäureanhydrid zu entfernen, giesst man dies Destillat in einen mit Eisstücken gefüllten Scheidetrichter. Das Eis wirkt sofort auf diese beiden Stoffe verändernd ein, während das davon kaum angegriffene Sulfurylchlorid, nur etwas getrübt, als schweres Oel zu Boden sinkt. Durch Entwässern mit Phosphorsäureanhydrid und nochmalige Rectification, wobei man die ersten, schweflige Säure und Chlor enthaltenden



Theile des Destillats gesondert auffängt, wird die Verbindung völlig rein erhalten.

Das Sulfurylchlorid zersetzt sich mit Wasser leicht in Schwefelsäurehydrat und Salzsäure:



### Chlorsulfonsäure.

Ist auch Sulfuryloxychlorid genannt. — Zusammensetzung:  $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array}$ . — Sie ist eine farblose, an der Luft rauchende Flüssigkeit von 1.77 specifischem Gewicht, siedet bei 153°, zersetzt sich mit Wasser unter starker Erhitzung in Schwefelsäure und Salzsäure:  $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} + \text{HCl}$ . — Sie entsteht durch directe Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid und Salzsäuregas:  $\text{SO}_2\text{O} + \text{HCl} = \text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array}$ . Leichter und in reichlicherer Menge gewinnt man sie durch Erhitzen von gleichen Moleculen Schwefelsäurehydrat und Fünffach-Chlorphosphor, wobei neben Chlorsulfonsäure und Chlorwasserstoff Phosphoroxychlorid entsteht:  $\text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{OH} \\ \text{OH} \end{array} + \text{PCl}_5 = \text{SO}_2 \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{array} + \text{POCl}_3 + \text{HCl}$ . Von dem mit übergegangenem, bei 110° siedenden, flüchtigeren Phosphoroxychlorid wird die Chlorsulfonsäure durch fractionirte Destillation getrennt. — Metallsalze der Chlorsulfonsäure sind nicht dargestellt.

## Nitrosulfonsäure.

Zusammensetzung:  $\text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ . — Diese Verbindung, welche als Schwefelsäurehydrat aufgefasst werden kann, worin 1 Atom Hydroxyl durch Untersalpetersäure vertreten ist, scheidet sich in sehr wenig beständigen farblosen Krystallen ab, wenn Untersalpetersäure in concentrirte Schwefelsäure, oder wenn schweflige Säure in kalt gehaltene rauchende Salpetersäure geleitet wird:  $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 \text{OH} = \text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{NO}_2 \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , gleichfalls wenn schweflige Säure mit Stickoxyd und Sauerstoff bei Gegenwart von wenig Wasser zusammentreffen. Letztere Bedingung erfüllt sich in den Bleikammern der Schwefelsäurefabriken, wenn nicht genug Wasserdampf in dieselben gelangt. — Daher der Name: „Bleikammerkrystalle“. Ihr Auftreten ist ein Beweis von unregelmäßiger Fabrikation.

Die Nitrosulfonsäure wird von Schwefelsäure gelöst, erleidet in gelinder Wärme Zersetzung; auch in Berührung mit Wasser wird sie zerlegt: in Schwefelsäure und salpetrige Säure, welche letztere dann mit dem Wasser Stickoxyd und Salpetersäure liefert. Die in Schwefelsäure gelöste Nitrosulfonsäure bedarf einer grösseren Menge von Wasser zur Zersetzung, als die Verbindung für sich.

Die Zusammensetzung dieser Verbindung lässt noch eine andere Deutung zu, welche grosse Wahrscheinlichkeit für sich hat, nämlich die Vorstellung, dass sie Nitrosylschwefelsäure sei, was die Formel:  $(\text{SO}_2) \begin{smallmatrix} \text{O}(\text{NO}) \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$  ausdrückt, d. i. Schwefelsäure, deren eines Wasserstoffatom durch Nitrosyl ersetzt ist.

## Dischwefelsäure.

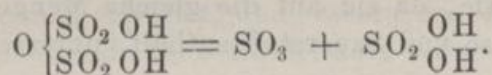
Syn. Pyroschwefelsäure.

Zusammensetzung:  $\text{S}_2\text{H}_2\text{O}_7 = \text{O} \begin{cases} \text{SO}_2 \text{OH} \\ \text{SO}_2 \text{OH} \end{cases}$ .

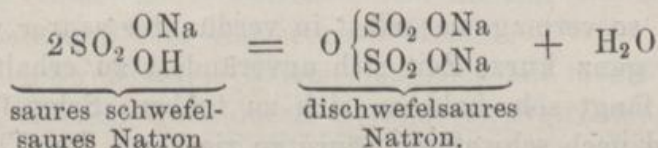
Letztere Formel ist der symbolische Ausdruck für die Vorstellung, dass die Dischwefelsäure in ihrem Molecül zweimal das zwei-

werthige Schwefelsäureradical  $\text{SO}_2$  enthält, und zwar durch ein Atom Sauerstoff in der Art copulirt, dass dieses Sauerstoffatom die (zusammen vier) Affinitäten jener zwei Atome Sulfuryl  $\left(\begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}\right)$  zur Hälfte befriedigt, und damit das wiederum zweierthige Radical  $\left(\text{O} \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \\ \text{SO}_2 \end{smallmatrix}\right)''$  erzeugt, welches, durch Vermittelung von zwei Atomen Sauerstoff, mit zwei durch Metalle vertretbaren Wasserstoffatomen, jenes zweibasische Dischwefelsäurehydrat bildet.

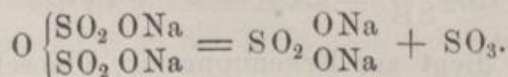
Die Dischwefelsäure setzt sich aus der rauchenden Nordhäuser Schwefelsäure bei niederer Temperatur in farblosen, oft grossen Krystallen ab, welche bei  $35^\circ$  schmelzen, an der Luft stark rauchen, beim Vermischen mit Wasser gewöhnliches Schwefelsäurehydrat liefern:  $\text{O} \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \text{OH} \\ \text{SO}_2 \text{OH} \end{smallmatrix} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{SO}_2 \begin{smallmatrix} \text{OH} \\ \text{OH} \end{smallmatrix}$ , und durch Erhitzen in Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat zerfallen:



Beständiger als die freie Säure sind ihre Salze. Man gewinnt das dischwefelsaure Natron leicht durch Erhitzen von saurem schwefelsaurem Natron, so lange noch Wasser daraus fortgeht. Der Process verläuft nach folgender Gleichung:



Dieses Salz löst sich unverändert in Wasser auf. — Durch starkes Erhitzen zerfällt es in neutrales schwefelsaures Natron und Schwefelsäureanhydrid:



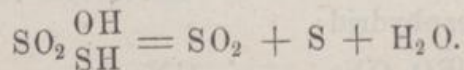
## Thioschwefelsäure (unterschweflige Säure).

Die Thioschwefelsäure ist nicht als Säurehydrat, sondern nur in ihren Salzen bekannt. Sie ist eine zweibasische Säure; das hypothetische Hydrat derselben ist als Schwefelsäurehydrat aufzufassen, welches eins der beiden extraradicalen, die beiden Wasserstoffatome mit dem Radical copulirenden Sauerstoffatome derselben durch ein Atom Schwefel substituirt enthält. Darnach entspricht seiner

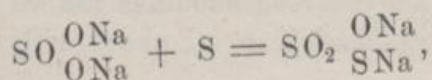
Zusammensetzung die Formel:  $S_2H_2O_3 = SO_2 \begin{matrix} OH \\ SH \end{matrix}$ . —

Ehe man diese Beziehungen der Thioschwefelsäure zur Schwefelsäure erkannte, hat man sie mit der Unterschweifelsäure verglichen, deren Hydrat nach der empirischen Formel:  $S_2H_2O_6$  zusammengesetzt ist, und sie, da sie auf die gleiche Menge Schwefel und Wasserstoff halb so viel Sauerstoff enthält, unterschweiflige Säure genannt.

Wir kennen von den Verbindungen der Thioschwefelsäure nur die Metallsalze, welche zum Theil beständig sind, und von denen besonders das Natronsalz gut krystallisirt. Versucht man die Thioschwefelsäure aus ihren Salzen durch stärkere Säuren frei zu machen, so vermag sie selbst in verdünnter saurer wässriger Lösung nur ganz kurze Zeit sich unverändert zu erhalten. Die Flüssigkeit fängt sehr bald an sich zu trüben, Schwefel auszuscheiden und nach schwefliger Säure zu riechen. Das Thioschwefelsäurehydrat zerfällt dabei in schweflige Säure, Schwefel und Wasser:



Dieses Verhalten dient zur Erkennung der Thioschwefelsäure in ihren Salzen. — Das bekannteste Salz ist das thioschwefelsaure Natron, welches sich gleich dem Kalisalze durch grosse Beständigkeit auszeichnet. Man gewinnt dasselbe auf verschiedene Weise: durch Kochen der wässrigen Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron mit Schwefel:

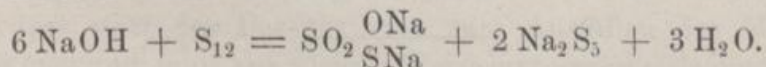


auch durch Einleiten von schwefliger Säure in eine wässrige Lösung von Einfach-Schwefelnatrium. — Der Process ist hier etwas complicirter. Schweflige Säure und Einfach-Schwefelnatrium:  $\text{Na}_2\text{S}$  geben in Gegenwart von Wasser schwefligsaures Natron und Schwefelwasserstoff:  $\text{SO}_2 + \text{Na}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O} = \text{SO} \begin{matrix} \text{ONa} \\ \text{ONa} \end{matrix} + \text{H}_2\text{S}$ ,

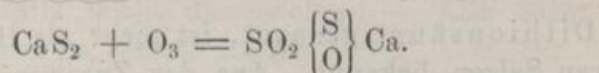
der Schwefelwasserstoff zersetzt sich sofort mit der überschüssigen schwefligen Säure in Wasser und Schwefel:  $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}_2\text{O} + \text{S}_3$ , und von diesem Schwefel, welcher zum grössten Theil niederfällt, verbindet sich ein Theil mit dem schwefligsauren Natron zu thioschwefelsaurem Natron.

Der Schwefel übt demnach auf die schwefligsauren Salze dieselbe Wirkung wie Sauerstoff. Wie eine wässrige Lösung von schwefligsaurem Natron beim Stehen an der Luft Sauerstoff daraus aufnimmt, und in schwefelsaures Natron übergeht, so löst sie auch ein Atom Schwefel auf, wenn man Schwefel in dieselbe einträgt und damit erwärmt, und erzeugt das dem schwefelsauren Salze correspondirende thioschwefelsaure Salz. — Die Zusammensetzung der Thioschwefelsäure ist noch besonders dadurch bemerkenswerth, dass darin zwei Schwefelatome mit verschiedenen Valenzen fungiren, nämlich der sechswerthige Schwefel im Radical, und der zweiwerthige Schwefel, welcher neben einem Atom Sauerstoff die Copula bildet zwischen dem Radical  $\text{SO}_2$  und zwei Atomen Wasserstoff oder einwerthiger Metalle.

Thioschwefelsaures Natron, zugleich mit mehrfach Schwefelnatrium, entsteht auch durch Kochen von Natronlauge mit überschüssigem Schwefel, wie folgende Gleichung ausspricht:

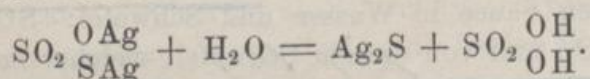


Endlich entstehen thioschwefelsaure Salze durch Oxydation von Schwefelmetallen an der Luft, z. B. das Kalksalz:



Das bei der Sodafabrikation (s. diese) in grossen Massen abfallende Schwefelcalcium dient zur fabrikmässigen Darstellung des thioschwefelsauren Natrons; das erst erzeugte Kalksalz wird mittelst Glaubersalz in unlöslichen schwefelsauren Kalk und thioschwefelsaures Natron umgesetzt.

Die Verbindungen der Thioschwefelsäure mit den schweren Metallen sind meist unlöslich, grösstentheils auch unbeständig. In einer Lösung von salpetersaurem Silber bewirkt thioschwefelsaures Natron eine gelblich weisse Fällung von thioschwefelsaurem Silber, welches Salz jedoch schnell dunkelt und zuletzt schwarz wird, in Folge der Bildung von schwarzem Schwefelsilber zugleich neben Schwefelsäure:



Auch das weisse Bleisalz schwärzt sich beim Kochen durch gebildetes Schwefelblei.

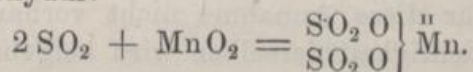
Sehr beachtenswerth und wichtig ist die Eigenschaft des thioschwefelsauren Natrons, wie anderer löslicher thioschwefelsauren Salze, Chlor- Brom- und Jodsilber mit Leichtigkeit aufzulösen, damit lösliche Doppelsalze zu geben. — Von Wichtigkeit ist diese Eigenschaft hauptsächlich für Herstellung photographischer Bilder. Nachdem die mit einer dünnen Schicht jener Silberverbindungen überzogenen Platten, behufs Erzeugung von Lichtbildern in der Camera obscura verweilt haben, und nachdem das Jodsilber an den Stellen, wo das Licht eingewirkt hat, zersetzt worden ist, kommt es darauf an, alles vom Lichte nicht afficirte Jodsilber von der Platte zu entfernen. Das bewirkt der Photograph durch Eintauchen in eine wässrige Lösung von thioschwefelsaurem Natron, welches das vom Licht zersetzte Jodsilber nicht afficirt. — Viele Centner thioschwefelsaures Natron werden jährlich zu diesem Zweck in den chemischen Fabriken dargestellt.

### Unterschweifelsäure,

auch Dithionsäure genannt, ist nicht als Hydrat, sondern nur in ihren Salzen bekannt. Aus der Zusammensetzung derselben schliessen wir, dass das hypothetische Unterschweifelsäurehydrat nach der Formel:  $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$  zusammengesetzt ist. Wir sprechen sie als zweibasische Säure an. Ihr Molecül besteht aus zwei Atomen Sulfoxyl:  $\text{SO}_2\text{OH}$ , deren jedes ein durch Metalle vertretbares Wasserstoffatom hat. Die Unterschweifelsäure ist demnach Disulf-

oxyl:  $\text{SO}_2\text{OH}$ , in demselben Sinne, wie wir die später zu beschreibende Oxalsäure:  $\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$  als Dicarboxyl:  $\begin{matrix} \text{COOH} \\ \text{COOH} \end{matrix}$  auffassen.

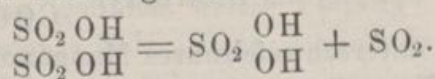
Man gewinnt unterschwefelsaures Manganoxydul durch Einleiten von schwefliger Säure in kaltes Wasser, welches fein gepulverten Braunstein (Mangansuperoxyd) suspendirt enthält. — Mit trockenem Mangansuperoxyd vereinigt sich die schweflige Säure sofort zu schwefelsaurem Manganoxydul:  $\text{SO}_2 + \text{MnO}_2 = \text{SO}_2 \begin{matrix} \text{O} \\ \text{O} \end{matrix} \text{Mn}$ , bei Gegenwart von Wasser entsteht daraus unter Betheiligung der doppelten Menge schwefliger Säure unterschwefelsaures Manganoxydul:



Indessen bildet sich neben dem unterschwefelsauren Manganoxydul immer auch etwas schwefelsaures Salz; beide sind im Wasser gelöst. Man fällt die klar filtrirte Flüssigkeit mit einer Lösung von Barythydrat im kleinen Ueberschuss, d. h. bis zum Eintritt schwach alkalischer Reaction, wobei Manganoxydulhydrat und schwefelsaurer Baryt sich unlöslich ausscheiden. Die davon abfiltrirte Lösung enthält den erzeugten, löslichen unterschwefelsauren Baryt nebst etwas überschüssigem Barythydrat, welches durch Einleiten von Kohlensäure unter Erwärmen in unlöslichen kohlen-sauren Baryt verwandelt wird. Die davon abfiltrirte Flüssigkeit setzt nach dem Abdampfen und Erkalten den unterschwefelsauren Baryt in schönen, regelmässig ausgebildeten Krystallen ab. — Bei Anwendung von Kalkhydrat statt des Barythydrats zum Ausfällen des Manganoxyduls gewinnt man auf gleiche Weise unterschwefelsauren Kalk. Durch Zersetzung dieser Salze mit den löslichen schwefelsauren Salzen anderer Metalle, sind die unterschwefelsauren Verbindungen der betreffenden Metalle leicht darzustellen. — Alle Salze der Unterschweifelsäure sind in Wasser löslich.

Versucht man die Unterschweifelsäure aus dem Barytsalz durch genaues Ausfällen des Baryts mit verdünnter Schwefelsäure, oder aus dem Bleisalze durch Fällen des Bleis mit Schwefelwasserstoff frei zu machen, so hat man sie in der von dem Niederschlage abfiltrirten, klaren, wässrigen Flüssigkeit gelöst. Aus dieser Lösung lässt sich in luftverdünntem Raume über Schwefelsäure das Wasser

bis zu einem gewissen Grade verdampfen; versucht man aber, die Säure weiter zu concentriren, so erleidet sie Zersetzung in Schwefelsäure und schweflige Säure:



Eben diese Zersetzung, erkennbar durch den Geruch der schwefligen Säure und durch die Trübung, welche ein Tropfen einer Barytsalzlösung in Folge der Bildung von schwefelsaurem Baryt hervorbringt, erleidet auch die verdünnte wässrige Lösung der Unterschweifelsäure durch Kochen. Immerhin ist die Unterschweifelsäure beständiger, als die Thioschwefelsäure.

Die Unterschweifelsäure gilt als zweibasische Säure, wiewohl stricte Beweise für diese Annahme nicht vorhanden sind. Der Beweis für die Richtigkeit derselben wird beigebracht sein, wenn es gelingt, neben den bis jetzt allein bekannten neutralen Salzen der Unterschweifelsäure, auch saure Salze zu erzeugen, welche eigentlich alle mehrbasischen Säuren geben sollen. Solche sind bis jetzt nicht dargestellt, vielleicht weil sie eben so unbeständig sind, wie die freie Säure, und weil sie beim Eindampfen der Lösung sich in saures schwefelsaures Salz und schweflige Säure umsetzen.

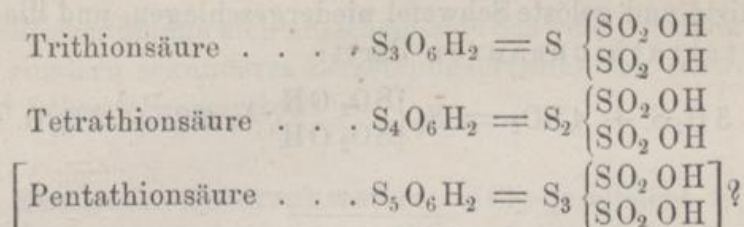
Es ist dennoch immerhin möglich, dass das Molecül der Unterschweifelsäure halb so gross ist, wie angenommen wird, dass sie eine einbasische Säure und eine Verbindung des fünfwerthigen Schwefels ist, also:  $(\text{SO}_2)\text{OH}$ . Ihre Entstehung und ihr chemisches Verhalten stehen mit dieser Auffassung nicht im Widerspruch, wie auch die Annahme eines mit fünf Valenzen fungirenden Schwefels an und für sich nicht unzulässig ist.

### Polythionsäuren.

Mit diesem Namen fasse ich hier die Schwefelsäuren zusammen, welche im Molecül mehr als zwei Atome Schwefel besitzen. Diese sind: die Trithionsäure:  $\text{S}_3\text{O}_6\text{H}_2$ , die Tetrathionsäure:  $\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$  und die Pentathionsäure:  $\text{S}_5\text{O}_6\text{H}_2$ . Die Existenz der letzten Säure ist indess sehr problematisch. — Man stellt sich vor, dass diese drei Säuren die beiden Sulfoxylatome  $\begin{array}{l} \text{SO}_2\text{OH} \\ \text{SO}_2\text{OH} \end{array}$  der



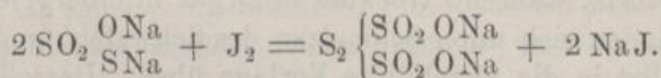
Unterschwefelsäure, die erste durch ein Atom, die zweite durch ein Doppelatom, und die dritte durch ein Tripelatom Schwefel copulirt enthalten, was folgende Formeln ausdrücken:



Diese Betrachtungsweise involvirt die Vorstellung, dass das Doppelatom wie das Tripelatom Schwefel als zweiwerthige Radicale, dem einfachen Schwefelatom gleich, fungiren können.

**Trithionsäure:**  $S_3O_6H_2 = S \begin{cases} SO_2OH \\ SO_2OH \end{cases}$ . Ihr Kalisalz entsteht durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von thioschwefelsaurem Kali unter Abscheidung von Schwefel:  $2SO_2 \begin{smallmatrix} OK \\ SK \end{smallmatrix} + 3SO_2 = 2S_3O_6K_2 + S$ . Die durch Kieselfluorwasserstoffsäure aus dem Kalisalz abgeschiedene freie Säure ist sehr unbeständig und zerfällt leicht in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure.

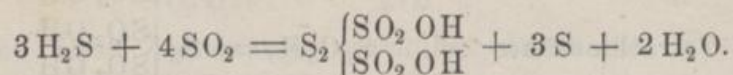
**Tetrathionsäure:**  $S_4O_6H_2 = S_2 \begin{cases} SO_2OH \\ SO_2OH \end{cases}$ . — Man gewinnt das Natronsalz durch Eintragen von Jod in eine wässrige Lösung von thioschwefelsaurem Natron:



Auf gleiche Weise lässt sich leicht auch das Barytsalz gewinnen. Die aus der wässrigen Lösung desselben durch Schwefelsäure freigemachte Tetrathionsäure zersetzt sich bei einer gewissen Concentration in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure. — Die Salze desselben sind meist in Wasser löslich, sie zerfallen beim Eindampfen ihrer Lösungen leicht in Schwefel und trithionsaure Salze.

**Pentathionsäure:**  $S_5O_6H_2 = S_3 \begin{cases} SO_2OH \\ SO_2OH \end{cases} (?)$ . Beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in eine wässrige Lösung von schwefliger Säure scheidet sich Schwefel ab und in Lösung befindet

sich eine Säure, welche man früher für Pentathionsäure hielt. Die Lösung hat die Eigenschaft, Schwefel in wechselnden Mengen zu lösen; neutralisirt man aber mit kohlen-saurem Baryt, so wird aller suspendirte und gelöste Schwefel niedergeschlagen, und die Lösung enthält tetrathionsauren Baryt:



### Verbindungen des Schwefels mit Chlor.

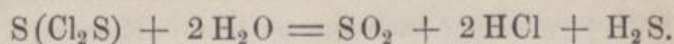
Ein der Schwefelsäure correspondirendes Schwefelchlorid, aus 1 Atom Schwefel und 6 Atomen Chlor zusammengesetzt, also mit dem sechswerthigen Schwefel, ist nicht dargestellt worden. Der aus 1 Atom Schwefel und 4 Atomen Chlor bestehende Vierfach-Chlorschwefel:  $\text{SCl}_4$  mit dem vierwerthigen Schwefelradical ist eine wenig beständige Verbindung. Etwas beständiger, aber auch leicht zersetzbar, ist der Zweifach-Chlorschwefel:  $\text{SCl}_2$ . Die stabilste Verbindung ist der sogenannte

**Halb-Chlorschwefel:**  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ . Es ist eine klare, dunkelgelbe, an der Luft schwach rauchende Flüssigkeit von 1.7 specifischem Gewicht, starkem, reizendem Geruch, siedet bei  $138^\circ$ . — Man gewinnt den Halb-Chlorschwefel leicht durch Erhitzen von Schwefel in einer Retorte, während trocknes Chlorgas hinübergeleitet wird. Beide verbinden sich unter Schmelzen des Schwefels, und das Produkt destillirt in die abgekühlte Vorlage über. Dasselbe enthält ausser dem Halb-Chlorschwefel noch Zweifach-Chlorschwefel. Es wird durch Destillation von Letzterem befreit, indem man das bei  $138^\circ$  Uebergehende gesondert auffängt.

Der Halb-Chlorschwefel ist ein vorzügliches Lösungsmittel für Schwefel, von dem es über die Hälfte seines Gewichts aufnimmt. Mit Wasser zersetzt er sich in Schwefel, schweflige Säure und Salzsäure.

Man kann diese Verbindung betrachten als das Sulfochlorid des vierwerthigen Schwefels, wie die Formel:  $\overset{\text{IV}}{\text{S}}(\overset{\text{II}}{\text{Cl}_2}\overset{\text{II}}{\text{S}})$  ausspricht. Die beiden Schwefelatome desselben haben dann verschiedenen Werth, das eine ist vierwerthig, das andere zweiwerthig. Ihre

Zersetzung durch Wasser würde demnach durch folgende Formelgleichung auszudrücken sein:



Der in reichlicher Menge sich ausscheidende Schwefel ist dann nicht primäres, sondern sekundäres Zersetzungsprodukt von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff.

Der **Zweifach-Chlorschwefel**:  $\text{S}\overset{\text{VI}}{\text{Cl}_2}\overset{\text{II}}{\text{S}}$ , d. h. das Sulfochlorid des sechswerthigen Schwefels, ist ein in Wasser untersinkendes, braunrothes Oel von ähnlichen Eigenschaften wie der Halb-Chlorschwefel: er entsteht, wenn Halb-Chlorschwefel bei gewöhnlicher Temperatur mit Chlor gesättigt, und das überschüssig aufgelöste Chlor durch Einleiten von trockener Kohlensäure entfernt wird. Die Verbindung fängt schon bei  $64^\circ$  an zu sieden, hervorgebracht durch entweichendes Chlor. Sie zerfällt nämlich bei dieser Temperatur, partiell auch schon bei niederen Wärmegraden, in Chlor und Halb-Chlorschwefel. Mit Wasser zersetzt sie sich allmählich in schweflige Säure, Salzsäure und Schwefel.

Sie geht mit anderen Chloriden, z. B. Dreifach-Chlorarsen, Dreifach-Chlorantimon, chemische Verbindungen ein.

Der **Vierfach-Chlorschwefel**:  $\text{S}\overset{\text{IV}}{\text{Cl}_4}\overset{\text{IV}}{\text{S}}$ , ist eine leicht bewegliche, gelbbraune Flüssigkeit, entsteht durch Sättigen von Halb- oder Zweifach-Chlorschwefel mit Chlor, bei gegen  $-22^\circ$ . Die Verbindung ist sehr wenig beständig, und nur bei niederen Temperaturen stabil, sie zerfällt schon unter  $0^\circ$  in Zweifach-Chlorschwefel und freies Chlor.

Wie mit Chlor, verbindet sich der Schwefel auch mit Brom und Jod. Von diesen ist bemerkenswerth der **Sechsfach-Jodschwefel**:  $\text{S}\overset{\text{VI}}{\text{J}_6}\overset{\text{II}}{\text{S}}$ , welcher sich aus einer Lösung von Schwefel und Jod in Schwefelkohlenstoff beim Verdunsten des letzteren in grauschwarzen metallglänzenden Krystallen absetzt, die beim Liegen an der Luft allmählich alles Jod verlieren und Schwefel zurücklassen. — Demnach ist der Sechsfach-Jodschwefel eine sehr wenig beständige Verbindung.