

Schwefelwasserstoff erzeugt in schwach sauren Wismuthsalzlösungen einen braunschwarzen Niederschlag von **Schwefelwismuth**, Bi_2S_3 , *Wismuthsulfid*, unlöslich in Schwefelalkalien, löslich in warmer, verdünnter Salpetersäure.¹⁾

Alkalische Zinnchlorürlösung fällt aus Wismuthsalzlösungen schwarzes **Wismuthoxydul**, BiO ; *sehr charakteristisch für Wismuth*;²⁾ cf. pag. 217, Anm. 1.

Alle Wismuthverbindungen geben mit Soda auf Kohle vor dem Löthrohr spröde Metallkörner nebst einem gelben — in der Hitze dunkelgelben — Beschlag (Bi_2O_3); *Probe auf Bi*.

Der VI. Gruppe gehören an:

2. Sauerstoff,
3. Schwefel,
4. Chrom
5. Selen,
6. Molybdän,
7. Tellur,
10. Wolfram,
12. Uran.³⁾

Das typische Element, der Sauerstoff, und die Elemente der unpaaren Reihen, der Schwefel,

¹⁾ Die Unlöslichkeit des Schwefelwismuths in Schwefelammon unterscheidet dasselbe von den Sulfiden des *As*, *Sb*, *Sn*, die Löslichkeit in verdünnter Salpetersäure vom *HgS*.

²⁾ Zum *Nachweis des Wismuths* suspendirt man am besten das frisch gefällte Wismuthhydroxyd in Natronlauge und fügt einen Tropfen Zinnchlorür hinzu; das weisse Hydroxyd verwandelt sich beim Schütteln sofort in schwarzes Wismuthoxydul, F. W. S. — Ausser dem *BiO* und *Bi_2O_3* kennt man noch ein *Wismuthtetraoxyd*, Bi_2O_4 , und ein *Wismuthpentoxyd*, Bi_2O_5 ; cf. pag. 229, Anm. 3. Das Pentoxyd entsteht beim Erhitzen der Wismuthsäure, BiO_2H , auf 130°. Diese erhält man beim Einleiten von Chlor in eine Suspension von Wismuthoxyd in Kalilauge in Form eines rothen Pulvers. Die letzteren Verbindungen sind beweisend für die Pentavalenz des Wismuths und dessen Zugehörigkeit zur V. Gruppe des Systems.

³⁾ Vgl. pag. 37 Anm. 1.

das Selen¹⁾ und Tellur²⁾ sind Metalloide; sie bilden
 alle flüchtige Hydrüre der Form, $RH_2 - OH_2$, SH_2 ,
 SeH_2 , TeH_2 , wovon OH_2 eine flüchtige Flüssigkeit, die

¹⁾ *Selen*, $Se = 78.9$, findet sich in der Natur nur spärlich und meist als Begleiter von Schwefelmetallen, z. B. in böhmischen und schwedischen Kiesen. Berzelius entdeckte es 1817 im Flugstaub der Condensationskammern resp. im Schlamme der Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik, welche Selen-haltige Kiese auf Schefeldioxyd verarbeitete. Wie der Schwefel tritt es in verschiedenen allotropen Modificationen auf. *Amorphes Selen*, ein rothbraunes, in Schwefelkohlenstoff lösliches Pulver, spec. Gew. 4.26, wird erhalten durch Reduction von Selendioxyd, SeO_2 , mit Schwefeldioxyd, SO_2 ; $SeO_2 + 2SO_2 = Se + 2SO_3$; $2SO_3 + 2H_2O = 2SO_4H_2$; aus Schwefelkohlenstoff *krystallisirt* dies in braunrothen Kryställchen. Bei raschem Abkühlen von geschmolzenem Selen erstarrt dasselbe zu einem glasigen, schwarzen, *amorphem*, in Schwefelkohlenstoff ebenfalls löslichen Körper; spec. Gew. 4.28. Wird letzterer auf 97° erwärmt, so steigt die Temperatur plötzlich über 200° und das Selen verwandelt sich in eine dunkelgraue, *krystalline*, in Schwefelkohlenstoff unlösliche Masse; spec. Gew. 4.8. Diese Modification des Selens besitzt Metallglanz, leitet die Electricität, und zwar ist die Leitungsfähigkeit proportional der Stärke der Belichtung, worauf die Anwendung der »Selenzellen« beim elektrischen Photometer beruht. Selen schmilzt bei 217° , siedet gegen 700° — Farbe des Dampfes: dunkelgelb. An der Luft verbrennt es mit röthlich blauer Flamme und Rettig-ähnlichem Geruch zu Selendioxyd, SeO_2 , weisse Nadeln, die sich in Wasser zu seleniger Säure, SeO_3H_2 , lösen; dieselbe wird durch Chlor zu Selensäure, SeO_4H_2 , oxydirt. Selenwasserstoff, analog dem Schwefelwasserstoff dargestellt, bildet ein farbloses, niedrig riechendes, giftiges Gas, dessen wässrige Lösung durch Abscheidung von Selen sich trübt. Concentrirte Schwefelsäure löst Selen mit grüner Farbe.

²⁾ *Tellur*, $Te = 124.7$, kommt in der Natur selten vor, entweder gediegen, oder gebunden an Metalle, z. B. an Gold und Silber im Schrift-erz, an Wismuth im Tetradymit (pag. 268) etc. Aus einer Lösung von telluriger Säure, TeO_3H_2 , fällt Schwefeldioxyd metallisches Tellur als schwarzes Pulver; spec. Gew. 5.93. Geschmolzen ist es silberweiss, metallglänzend, Leiter der Wärme und Electricität. Es *krystallisirt* in Rhomboëdern vom spec. Gew. 6.25, schmilzt bei 425° , verdampft bei höherer Temperatur und verbrennt mit blaugrüner Farbe zu Tellurdioxyd, TeO_2 , eine weisse, krystalline, in Wasser schwer lösliche Masse. Tellurige Säure, TeO_3H_2 , entsteht durch Auflösen von Tellur in concentrirter Salpetersäure, Tellursäure, TeO_4H_2 , beim Behandeln der Tellurate mit Schwefelsäure. *Natriumtellurat*, TeO_4Na_2 , durch Schmelzen von Tellur mit Salpeter dargestellt, findet Verwendung in der Medicin. Tellurwasserstoff ist ein farbloses, sehr giftiges, niedrig riechendes Gas. Rauchende Schwefelsäure löst Tellur mit rother Farbe. —

übrigen Hydrüre aber Gase vorstellen; cf. pag. 31. Den

höchsten Oxyden, RO_3 , der Elemente der un-
 VI
 paaren Reihen, entsprechen die Säuren, SO_4H_2 ,
 SeO_4H_2 , TeO_4H_2 . Ebenso besitzen die höchsten

Oxyde, RO_3 , der Metalle der paaren Reihen,
 VI
 also des Chroms, Molybdäns,¹⁾ Wolframs²⁾ und

In der Reihe »Schwefel, Selen, Tellur« zeigt sich wieder deutlich die Zunahme des metallischen Habitus mit steigendem Atomgewicht: Schwefel ist nur metalloïd, Selen in der krystallinen Modification metallähnlich, während Tellur in seinen physikalischen Eigenschaften überhaupt Metallcharakter aufweist; cf. pag. 31, Anm. 2. Allerdings erleidet im chemischen Verhalten der metalloïde Habitus der drei Elemente keine so in die Augen fallende Veränderung. Aber es besitzt das Tellurtrioxyd, TeO_3 , eine gelbe, in Wasser unlösliche Masse, mehr die Eigenschaften eines Metallsäureanhydrids, wie z. B. das Molybdäntrioxyd, MoO_3 .

¹⁾ *Molybdän*, $Mo = 95.6$, findet sich hauptsächlich als Molybdänglanz (Wasserblei), MoS_2 , und als Gelbbleierz, MoO_4Pb . Durch Rösten von Molybdänglanz entsteht das **Molybdäntrioxyd**, MoO_3 , ein weisses, krystallines Pulver, welches den Chromaten und Sulfaten analoge Salze, die Molybdate, liefert. In Wasser und Säuren ist das Molybdäntrioxyd unlöslich; concentrirtes Ammoniak löst es zu dem Ammoniumsalz, $MoO_4(NH_4)_2$, aus dessen Lösung beim Verdunsten das käufliche **Ammoniummolybdat**, $Mo_7O_{24}(NH_4)_6 \cdot 4H_2O$, krystallisirt. Die salpetersaure Lösung des letzteren dient als Reagens auf Phosphor- und Arsensäure. Wird Molybdäntrioxyd, gemengt mit Holzkohle, der stärksten Hitze eines Gebläseofens ausgesetzt, so resultirt das silberweisse, sehr harte, sehr schwer schmelzbare metallische Molybdän; spec. Gew. 8.6. Ausser Ver-

VI
 bindungen der Form, RX_6 , liefert das Molybdän noch Körper der
 II III IV V
 Form RX_2 , RX_3 , RX_4 , RX_5 . — Durch Zusammenschmelzen von Ammoniummolybdat mit Phosphorsäure und vorsichtiges Behandeln der erkalteten Schmelze mit Wasser erhält man die schön blaue Lösung von *Molybdänfarbstoff*, welcher Seide direct und absolut lichttucht anfärbt. F. W. S.

²⁾ *Wolfram*, $Wo = 183.5$, kommt in der Natur ziemlich verbreitet vor, und zwar als Wolframerz, WoO_4Fe , Scheelit oder Tungstein, WoO_4Ca , seltener als Scheelbleierz, WoO_4Pb . Bei der Reduction von **Wolframtrioxyd**, WoO_3 , welches durch Zersetzen von Scheelit mit Salpetersäure in Form eines gelben Wasser- und Säure-unlöslichen Pulvers erhalten wird, im Wasserstoffstrom resultirt metallisches Wolfram als hellgraues, sprödes, sehr schwer schmelzbares, körniges Pulver; geschmolzen, besitzt es eine weisse Farbe und das spec. Gew. 19.1. In Alkalien löst sich Wolframtrioxyd

Urans,¹⁾ den Charakter von Säure-Anhydriden, wenn auch das Uranoxyd, UO_3 , in Folge des so hohen Atom-Gewichts von Uran theilweise, und zwar vorherrschend, basischen Habitus aufweist. Gemäss ihrer Stellung in den paaren Reihen der Gruppe gehen die genannten Metalle keine Wasserstoffverbindungen ein; cf. pag. 30. Und, als typisches Element steht der Sauerstoff in naher Beziehung zu den Elementen der »Schwefel-Reihe«; cf. pag. 27.

leicht auf, unter Bildung von Wolframaten, die sich theils von der normalen Wolframsäure, WO_4H_2 , theils von Polywolframsäuren ableiten. Das wolframsaure Natrium des Handels ist $WO_4Na_2 \cdot 2H_2O$; es findet, wie das sog. metawolframsaure Natrium, $WO_4O_{13}Na_2 \cdot 10H_2O$, praktische Verwendung zum Beschweren von Seide, in der Kattundruckerei als Beizmittel, und, um leichte Gewebe schwer verbrennlich zu machen. Ferner gibt die Wolframsäure den Phosphor- und Arsen-Molybdänsäuren analoge Verbindungen. Dann kennt man noch die Chloride, $WOCl_2$, $WOCl_4$, $WOCl_5$, $WOCl_6$ und niedere Oxyde, wie WO_2 etc. Ein geringer Zusatz von Wolfram zu Stahl verleiht diesem eine grössere Härte und andere werthvolle Eigenschaften: »Wolframstahl«.

¹⁾ Uran, $U = 239.0$, welchem das höchste Atom-Gewicht aller bekannten Elemente zukommt, findet sich ziemlich selten, vorzugsweise als Uranpecherz, $U_3O_8 = UO_2 \cdot 2UO_3$, und Uranit, $(PO_4)_2(UO_2)_2Ca \cdot 12H_2O$ resp. $8H_2O$. Das metallische Uran, durch Erhitzen von Uranchlorür, U_2Cl_6 , mit Natrium dargestellt, ist stahlgrau oder silberweiss, spec. Gew. 18.4. Es verbrennt an der Luft mit starkem Glanz und löst sich leicht in verdünnten Säuren. Beim Auflösen von Uranpecherz in Salpetersäure resultirt *Uranynitrat*, $U_2O_7(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$, schön gelbe, grün schillernde Krystalle, die beim Erhitzen auf 250° Uranoxyd, *Urani-* und auch *Uranlyoxyd*, $UO_3 = UO_2 \cdot O$, ein hellgelbes Pulver, hinterlassen. Dasselbe kann aufgefasst werden als Oxyd des zweiwerthigen Radicals »Uranyl, UO_2 «, welches die Basis der *Uranylsalze*, UO_2X_2 , bildet. Fällt man ein Uranylsalz mit Natronlauge, so entsteht ein gelber Niederschlag von Natriumuranat, $U_2O_7Na_2 \cdot 6H_2O$, »Uran gelb«; das Salz ent-

spricht den Dichromaten; Uranate der Form UO_4R_2 sind nicht bekannt. Man benützt Uran gelb zur Herstellung des schön grün-gelben »Uran glases«. Ausser diesen *Uranverbindungen*, in welchen Uran 6werthig fungirt, liefert Uran hauptsächlich noch die *Uranverbindungen* mit 4werthigem *Ur*. Uranchlorür, *Uranochlorid*, U_2Cl_6 , grüne Octäeder, entsteht beim Verbrennen des Metalls in Chlorgas; wie die Ferrosalze wirkt es stark reducirend. Uranoxydul, *Uranoxyd*, UO_2 , erhält man durch Reduction der höheren Oxyde im Wasserstoffstrom. Es ist ein braunes Pulver, welches Glasflüsse schön schwarz färbt und deshalb in der Glas- und Porzellanmalerei verwendet wird.

Sauerstoff.

$$O = 16.0.$$

Der Sauerstoff, Oxygenium,¹⁾ findet sich in freiem Zustande in der Luft, cf. pag. 231, gebunden an Wasserstoff im Wasser, cf. pag. 47; er ist ein wesentlicher Bestandtheil der mineralischen, pflanzlichen und thierischen Stoffe, überhaupt das auf der Erde am häufigsten vorkommende Element.

Sauerstoff bildet sich bei der Elektrolyse des Wassers, cf. pag. 39, beim Glühen von Quecksilberoxyd, cf. pag. 6. Zur Darstellung erhitzt man chlorsaures Kalium²⁾ in einer gläsernen Retorte und fängt das Gas über Wasser auf: $ClO_3K = ClK + O_3$. Oder man erwärmt Kaliumdichromat resp. Braunstein mit Schwefelsäure: $Cr_2O_7K_2 + SO_4H_2 = 2CrO_3 + SO_4K_2 + H_2O$; $2CrO_3 = Cr_2O_3 + O_3$; $Cr_2O_3 + 3SO_4H_2 = Cr_2(SO_4)_3 + 3H_2O$, und, $2MnO_2 + 3SO_4H_2 = Mn_2(SO_4)_3 + O + 3H_2O$; $Mn_2(SO_4)_3 + H_2O = 2MnSO_4 + O + H_2SO_4$. Ferner gewinnt man Sauerstoff durch heftiges Glühen von Braunstein: $3MnO_2 = Mn_3O_4 + O_2$, und durch Zersetzen von Schwefelsäure in der Glühhitze: $SO_4H_2 = SO_2 + O + OH_2$.³⁾

¹⁾ Der Sauerstoff wurde 1774 von Priestley, kurze Zeit darauf von Scheele, unabhängig von einander, entdeckt. Aber erst Lavoisier erkannte ihn als einfachen Körper und zeigte, welche Rolle der Sauerstoff bei dem Prozesse der Verbrennung, sowie Athmung spielt, wodurch die Grundlage zur heutigen Chemie geschaffen wurde.

²⁾ Gewöhnlich setzt man dem chlorsauren Kalium etwas Braunstein oder Eisenoxyd zu; man braucht dann zur Zersetzung des Salzes keine so hohe Temperatur und die Gasentwicklung erfolgt gleichmässiger.

³⁾ Man gewinnt Sauerstoff ausserdem noch durch Kochen von Chlorkalklösung mit etwas Kobaltsalz; cf. pag. 131, Anm. 1 — durch Glühen von Baryumsuperoxyd: $BaO_2 = BaO + O$; aus dem gebildeten BaO wird wieder Superoxyd regenerirt u. s. f. — durch Behandeln eines Gemenges von Baryumsuperoxyd (1 Theil) und

Ferricyankalium ($2\frac{1}{2}$ Theile) mit Wasser: $BaO_2 + 2Fe(CN)_6K_3 =$
 $[Fe(CN)_6K_3] \cdot Ba - [K_3(CN)_6Fe] + O_2$ — durch Einwirkung von verdünnter Salzsäure auf ein Gemisch von 2 Theilen Baryumsuperoxyd mit 1 Theil Mangansuperoxyd; etc.

Sauerstoff ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses Gas; spec. Gew. 1.1072. In Wasser ist er wenig löslich, leichter in Alkohol. Seine kritische Temperatur beträgt -118° , der kritische Druck 50 Atmosphären; cf. pag. 43. Abgesehen von Fluor, verbindet sich der Sauerstoff mit allen andern Elementen; diesen Vorgang nennt man Oxydation und die entstehenden Verbindungen Oxyde.¹⁾

Verläuft die Oxydation eines Körpers sehr energisch, so tritt meist Entwicklung von Licht und Wärme auf: Der Körper verbrennt.²⁾ Zu den brennbaren Körpern rechnet man für gewöhnlich nur solche, die, indem sie sich mit dem Sauerstoff der Luft vereinigen, an der Luft verbrennen; *eine Verbrennung im allgemeinen Sinne ist jedoch jede von Licht- resp. Wärmeentwicklung begleitete chemische Reaction.*³⁾ Aber man kennt auch langsame Verbrennungsprocesse, wie z. B. die »Athmung«⁴⁾ und »Verwesung«⁵⁾ bei denen eine Lichtentwicklung nicht stattfindet, ja sogar langsame Oxydationsprocesse, wie das »Rosten von Eisen«, bei welchen kaum ein Auftreten von Wärme nachgewiesen werden kann.

Alle brennbaren Körper verbrennen in Sauerstoff mit erhöhtem Glanze; ein glimmender Span entzündet sich sofort — *Nachweis des Sauerstoffs*. Schwefel brennt in Sauerstoff mit schön blauem, Phosphor mit

¹⁾ Vgl. über Oxydation und Reduction pag. 47, Anm. 3. — Man unterscheidet »Basische Oxyde«, »Saure Oxyde« — cf. pag. 72, Anm. 2 u. 3 — sowie »Indifferente Oxyde« resp. »Superoxyde«; cf. pag. 60, Anm. 1. Basische Oxyde bilden vorzugsweise die Metalle, saure Oxyde hauptsächlich die Metalloide, obwohl auch Metalle saure Oxyde zu liefern im Stande sind: »Metallsäuren«. Die sog. indifferenten Oxyde resp. Superoxyde vertheilen sich ebenfalls auf die Metalloide, wie auf die Metalle; z. B. H_2O , H_2O_2 ; NO , NO_2 ; MnO_2 , PbO_2 , BaO_2 , u. s. f.

²⁾ Cf. pag. 45, Anm. 3.

³⁾ Vgl. pag. 192, Anm. 2.

⁴⁾ Cf. pag. 46, Anm. 1. — ⁵⁾ Unter Verwesung versteht man eine langsame Oxydation organischer Substanzen, welche sich meist unter dem Einfluss des Lebensprocesses von Mikroorganismen vollzieht.

blendend weissem Licht. Da hierbei saure Oxyde — SO_2 , P_2O_5 — entstehen, deren wässrige Lösung blaues Lackmuspapier röthet, nannte Lavoisier das Gas »Oxygène« (ὄξις, sauer, γεννάω, ich erzeuge). Selbst Eisen, das an der Luft nur schwierig verbrennt, brennt im Sauerstoff unter lebhaftem Funkensprühen; ähnlich dem Eisen verhalten sich alle schwer brennbaren Körper.

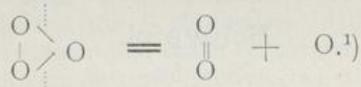
Eine besondere Modification des Sauerstoffs¹⁾ ist das **Ozon**, O_3 , welches einen durchdringenden, an Chlor erinnernden Geruch (ὄζω, riechen) besitzt und wegen seiner stark oxydirenden Wirkung auch »activer Sauerstoff« genannt wird. Ozon bildet sich bei der Elektrolyse von Wasser an der Anode, bei raschem Verdampfen grosser Wassermengen,²⁾ beim Verbrennen von Kohlenwasserstoffen, bei der langsamen Oxydation von Phosphor an feuchter Luft, bei der sog. dunkeln elektrischen Entladung³⁾ in Sauerstoff oder Luft etc; die beiden letztgenannten Bildungsweisen sind zugleich Darstellungsmethoden des Ozons; doch wird der vorhandene Sauerstoff höchstens bis zu 5.6 Proc. in Ozon übergeführt. Das Ozon ist ein farbloses, in dickerer Schicht aber bläuliches Gas von eigenthümlichem Geruch; es bewirkt, wenn es längere Zeit eingeathmet wird, Uebelkeit und Entzündung der Schleimbäute. Bei mittlerer Temperatur ziemlich beständig, zersetzt es sich bei 300° rasch in gewöhnlichen Sauerstoff. Durch starken Druck (150 Atm.) oder bedeutende Temperaturniedrigung (-181° , Temperatur des siedenden Sauerstoffs) verdichtet sich Ozon zu einer blauen Flüssigkeit. In Wasser

¹⁾ Bei Sauerstoff, O_2 , und Ozon, O_3 , ist der Grund zur *Allotropie* — cf. pag. 188, Anm. 1 — zu suchen in der verschiedenen Anzahl der Sauerstoff-Atome im Molekül des gewöhnlichen resp. activen Sauerstoffs. — Ozon wurde 1840 von Schönbein entdeckt.

²⁾ Daher enthält die Luft am Meeresstrande relativ viel Ozon; auch ist in der Nähe von Gradirwerken die Luft bedeutend ozonreicher, als in einiger Entfernung von denselben.

³⁾ Zur Ozonisirung des Sauerstoffs nach dieser Methode benützt man die Inductionsrohre von Siemens oder die von Berthelot. — Oder man trägt kleine Portionen von Barymsuperoxyd ein in kalte Schwefelsäure: $BaO_2 + SO_4H_2 = SO_4Ba + H_2O + O$; der frei werdende Sauerstoff ist reichlich ozonisirt.

ist Ozon etwas löslich;¹⁾ leicht wird es von ätherischen Oelen, wie Terpentinöl, Zimmtöl, aufgenommen.²⁾ Mit Hülfe dieser Eigenschaft konnte Soret nachweisen, dass das Ozon-Molekül thatsächlich aus drei Sauerstoff-Atomen besteht: denn 2 Vol. Ozon, die sich in dem ätherischen Oele lösten, erfuhren durch Zersetzung mittelst eines elektrisch zum Glühen gebrachten Drahtes eine Volumvergrößerung um 1 Vol.; folglich liefern 3 Vol. Sauerstoff 2 Vol. Ozon und die Dichte des letzteren beträgt 24 (H=1). Ozon lässt sich daher als Oxyd des Sauerstoffs auffassen und seine stark oxydirenden Wirkungen beruhen darauf, dass von den drei Sauerstoff-Atomen des Ozons eines »in statu nascendi«; cf. pag. 47, Anm. 1, abgespalten wird:

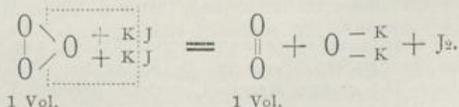


Z. B. verwandelt Ozon schon bei mittlerer Temperatur Silber oder Blei in die resp. Superoxyde, das schwarze Ag_2O_2 und das braune PbO_2 ; Arsen, Phosphor, Schwefel werden zu Arsen-, Phosphor-, Schwefelsäure und Ammoniak zu Salpétrig- resp. Salpetersäure oxydirt. Aus Jodkaliumlösung scheidet Ozon sofort Jod³⁾ aus, weshalb man »Jodkalium-

¹⁾ In Berührung mit Wasser zersetzt sich jedoch Ozon in gewöhnlichen Sauerstoff, ohne dass Wasserstoffsuperoxyd gebildet würde.

²⁾ Vielleicht beruht hierauf die erfrischende Wirkung der Parfüms und der wohlthätige Einfluss der Tannenwaldluft.

³⁾ In Uebereinstimmung damit steht die Thatsache, dass bei den Oxydationen mit Ozon eine Volumveränderung nicht stattfindet:



Diese Reaction benützt übrigens Houzeau zum *Nachweis des Ozon's*, da mit Jodkalium getränktes violettes Lackmuspapier in Folge der Bildung von Aetzkali ($\text{K}_2\text{O} + \text{OH}_2 = 2\text{KOH}$) durch Ozon gebläut wird; *Unterschied des Ozons von Chlor, Brom, Stickstoffdioxyd, etc.*

stärkepapier¹⁾ zur *Erkennung des Ozons* verwendet.¹⁾ Ferner oxydirt es alle organischen Substanzen, weshalb Kautschukverschlüsse bei der Ozondarstellung zu vermeiden sind, entfärbt Farbstofflösungen, bläut aber alkoholische Guajaktinctur; *charakteristisch für Ozon*.

Früher glaubte man, dass Ozon in der atmosphärischen Luft regelmässig vorkommt; doch erscheint es nach Schöne wahrscheinlich, dass die vermeintlichen Ozonreactionen auf die Anwesenheit von Wasserstoffsperoxyd²⁾ in der Atmosphäre zurückgeführt werden müssen.

Die Wasserstoffverbindungen des Sauerstoffs, OH_2 und O_2H_2 , wurden bereits pag. 47 resp. pag. 59 ff. abgehandelt.

Schwefel.

S = 32.

Der Schwefel, Sulfur, welchen man schon seit den ältesten Zeiten kennt, findet sich als solcher in der Nähe von thätigen oder erloschenen Vulcanen, wie auf Sicilien und Island.³⁾ Dann kommt er vor in Verbindung mit Metallen in den sog. »Blenden«, »Glanzen« und »Kiesen«: ZnS , Zinkblende, PbS , Bleiglanz, FeS_2 ,

¹⁾ Jodkaliumstärkepapier ist mit Jodkalium- und Stärkelösung getränktes Filtrirpapier. Da nun Ozon aus Jodkalium Jod frei macht und letzteres mit Stärke blau gefärbte »Jodstärke« liefert, so bläut Ozon Jodkaliumstärkepapier. Aber auch andere Körper, wie Chlor, Brom, Stickstoffdioxyd, etc., bläuen Jodkaliumstärkepapier und die gleichfalls als Ozon-Reagens dienende Guajaktinctur; vgl. Anm. 3 auf voriger Seite. Zur Prüfung auf Ozon finden ausserdem mit Thallohydroxyd resp. Bleiacetat getränktes Filtrirpapier Verwendung; beide werden durch Ozon gebräunt.

²⁾ Das Wasserstoffsperoxyd wirkt nämlich, nur etwas langsamer, in ganz der gleichen Weise auf die Reagentien für Ozon, wie das Ozon selbst. Die einzige Reaction, welche geringe Mengen von Ozon neben Wasserstoffsperoxyd erkennen lässt, ist die Schwärzung eines blanken Silberblechs durch Ozon, die von Wasserstoffsperoxyd nicht hervorgerufen wird.

³⁾ Die vulcanischen Gase enthalten stets Schwefeldioxyd, SO_2 , und Schwefelwasserstoff, H_2S , bei deren Zusammentreffen freier Schwefel gebildet wird: $\text{SO}_2 + 2 \text{H}_2\text{S} = 3 \text{S} + 2 \text{H}_2\text{O}$.

Eisenkies etc., ferner, gebunden an Sauerstoff und Metalle, in Form von schwefelsauren Salzen, wie Gyps, $\text{SO}_4\text{Ca} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Schwerspath, SO_4Ba , u. s. f. Ausserdem ist er ein Bestandtheil vieler organischer Substanzen; so wird er in den Eiweisskörpern, Muskeln, Haaren, der Galle, in den leimgebenden Geweben u. s. w. angetroffen.

Zur Entfernung der mineralischen Gemengtheile wird der natürliche Schwefel in grossen meilerartigen Haufen ausgeschmolzen, wobei ein Theil des Schwefels als Brennmaterial dient. Den derartig erhaltenen »Rohschwefel« destillirt man aus gusseisernen Kesseln und leitet den Dampf in grosse gemauerte Kammern, in welchen er sich anfangs durch die rasche Abkühlung als ein feines krystallines Pulver: Schwefelblumen, Flores sulfuris [Sulfur sublimatum]¹⁾ abscheidet; dadurch, dass sich die Kammern nach und nach erwärmen, sammelt sich auf deren Boden flüssiger Schwefel an, den man ablässt und in hölzerne Formen giesst: Stangenschwefel, Sulfur citrinum.²⁾

Der Schwefel bildet mehrere allotrope Modificationen; cf. pag. 188, Anm. 1. Der gewöhnliche, *rhombische (octädrische) Schwefel* findet sich natürlich in schön ausgebildeten rhombischen Pyramiden; spec. Gew. 2.05. Er ist hellgelb, spröde und wird beim Reiben negativ elektrisch. In Wasser unlöslich, löst er sich nur schwierig in Alkohol und Aether, ziemlich leicht in Kohlenwasserstoffen, in ätherischen und fetten Oelen.³⁾ Das beste Lösungsmittel für Schwefel ist Schwefel-

¹⁾ Den Schwefelblumen haftet stets etwas Schweflig- resp. Schwefelsäure an und manchmal enthalten sie Schwefelarsen; diese Verunreinigungen entfernt man durch Digestion mit verdünntem Ammoniak und darauffolgendes Waschen mit Wasser: Sulfur lotum, [Sulfur depuratum].

²⁾ Die Rückstände von der Schwefeldestillation verwandte man früher in der Thierheilkunde unter dem Namen Sulfur griseum s. caballinum. — Auf Schwefel verarbeitet man ferner Eisenkies, die Sodarückstände; cf. pag. 94, Anm. 1, und die Laming'sche Masse (Gasreinigungsmasse; siehe Eisen).

³⁾ Seine Lösung in Leinöl war als Oleum Lini sulfuratum officinell; auch in Terpentinöl ist Schwefel leicht löslich.

kohlenstoff, CS_2 , aus welchem er in den Formen des natürlichen Schwefels krystallisirt. Der Schwefel schmilzt bei 115.5° zu einer blassgelben, beweglichen Flüssigkeit, die beim weiteren Erhitzen, etwa 160° , braun und dickflüssig und gegen 250° so zähflüssig wird, dass sie beim Umkehren des Gefässes nicht mehr ausfließt; oberhalb 300° wird der Schwefel wieder dünnflüssig und verwandelt sich bei 448° in einen braungelben Dampf.¹⁾ Lässt man geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, bis sich an seiner Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, stösst dann diese Kruste durch und giesst den noch flüssigen Schwefel aus, so finden sich an den Wänden des Tiegels biegsame, durchsichtige, bräunlichgelbe Nadeln des *monoklinen (prismatischen) Schwefels*; spec. Gew. 1.98, Schmelzp. 120° . Diese Modification des Schwefels ist wenig beständig; nach einiger Zeit werden die monoklinen Nadeln trübe und specifisch schwerer, indem sie unter Wärmeentwicklung in ein Aggregat der rhombischen Pyramiden des gewöhnlichen Schwefels übergehen. Den plastischen, *amorphen Schwefel* erhält man durch Eingiessen von geschmolzenem und auf 230° resp. 300° erhitzten Schwefel in kaltes Wasser. Derselbe bildet eine weiche, gelbbraune, plastische Masse, spec. Gew. 1.96, und erhärtet nach einigen Tagen, wobei er sich ebenfalls in rhombischen Schwefel verwandelt. In Schwefelkohlenstoff löst sich der plastische Schwefel nur theilweise, weshalb er aus zwei Modificationen zu bestehen scheint; es hinterbleibt ein in Schwefelkohlenstoff unlösliches amorphes Pulver — unlöslicher *amorpher Schwefel*. Auch die Schwefelblumen sind grossentheils in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Ferner stellt die

¹⁾ Bei 1000° besitzt der Schwefeldampf die normale Dichte 32 ($H=1$), bei 500° aber die Dichte 96, weshalb bei dieser Temperatur das Schwefel-Molekül aus 6 Atomen besteht; $S_6 = 192 = 2 \times 96$; cf. pag. 18, Anm. I. In Folge dessen darf man annehmen, dass bei noch niedrigeren Temperaturen die Schwefelmoleküle noch complicirter zusammengesetzt sind, resp. dass der feste Schwefel aus complexen Atom-Gruppen sich aufbaut; eine verschieden grosse Anzahl solcher Atom-Gruppen im Molekül der einzelnen allotropen Modificationen des Schwefels würde dann auch das Auftreten derselben in einfacher Weise erklären.

Schwefelmilch, Lac sulfuris [Sulfur praecipitatum], eine andere Art *amorphen Schwefels* vor, welche in Schwefelkohlenstoff löslich ist und allmählich in rhombischen Schwefel übergeht; sie wird beim Ansäuern einer Lösung von Alkalipolysulfiden als feines weisses Pulver ausgefällt; cf. pag. 86.

An der Luft auf 260° erhitzt, verbrennt der Schwefel mit bläulicher Flamme zu gasförmigem und stechend riechendem Schwefeldioxyd, SO_2 ; *charakteristisch für freien Schwefel*. Zum *Nachweis des Schwefels* in seinen festen Verbindungen dient die sog. Hepar-Reaction; cf. pag. 85, Anm. 1.

Gleich dem Sauerstoff vereinigt sich der Schwefel direct mit den meisten Elementen und bildet Verbindungen, die gewöhnlich den Sauerstoffverbindungen analog sind. Das dem Wasser, OH_2 , entsprechende Hydrür, SH_2 , der **Schwefelwasserstoff** kommt natürlich vor in vulcanischen Gasen und den sog. Schwefelwässern (pag. 50). Er entsteht bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen, findet sich, neben Methylmercaptan (siehe org. Chemie), in den Darmgasen der Fleischfresser und im pathologischen Harn. Man erhält denselben beim Durchleiten von Wasserstoff durch siedenden Schwefel oder beim Erhitzen von Schwefel resp. Schwefelmetallen im Wasserstoffstrom und stellt ihn im Laboratorium dar durch Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure auf Schwefeleisen: $\text{FeS} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{SO}_4\text{Fe} + \text{SH}_2$.¹⁾ Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, sehr giftiges, nach faulen Eiern riechendes²⁾ Gas, welches an der Luft mit bläulicher Flamme zu Schwefeldioxyd, SO_2 , verbrennt: $\text{SH}_2 + 3\text{O} = \text{SO}_2 + \text{OH}_2$; bei ungenügendem Luftzutritt wird Schwefel abgeschieden: $\text{SH}_2 + \text{O} = \text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Durch 14 Atmosphären Druck oder Abkühlung auf -74° verdichtet er sich zu einer farblosen, bei -85° krystallin erstarrenden Flüssigkeit. Er ist 1.17 mal schwerer

¹⁾ Reinen Schwefelwasserstoff gewinnt man durch Erhitzen von Grauspiessglanz mit concentrirter Salzsäure: $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{SbCl}_3 + 3\text{SH}_2$.

²⁾ D. h. die faulen Eier verdanken ihren widerlichen Geruch dem Schwefelwasserstoff.

als Luft und löst sich (3 bis 4 Vol.) in Wasser (1 Vol.). Die Lösung, Schwefelwasserstoff-Wasser, Aqua hydrosulfurata, besitzt alle Eigenschaften des Gases. Beim Stehen trübt sie sich, indem Schwefel als feines weisses Pulver sich abscheidet: $\text{SH}_2 + \text{O}$ (der Luft) = $\text{S} + \text{H}_2\text{O}$. Wegen dieser leichten Oxydirbarkeit ist Schwefelwasserstoff ein Reduktionsmittel.¹⁾ Auch die Halogene, Chlor, Brom, Jod zersetzen den Schwefelwasserstoff unter Bildung der Halogenwasserstoffsäuren, z. B.: $\text{SH}_2 + 2\text{J} = 2\text{JH} + \text{S}$.²⁾ Der Schwefelwasserstoff röthet blaues Lackmuspapier und hat daher saure Eigenschaften; die Sulfide der Metalle können demnach, ähnlich den Halogensalzen, als Salze der zweibasischen Schwefelwasserstoffsäure aufgefasst werden, cf. pag. 85. Anm. 2. Manche Schwermetalle oder deren Verbindungen, wie Kupfer, Silber, Bleiweiss, Wismutoxychlorid u. a., zerlegen Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur, weshalb sich dieselben in einer Schwefelwasserstoff-haltigen Atmosphäre schwärzen, andere jedoch erst bei höherer Temperatur. Und, beim Einleiten in Metallsalzlösungen fällt Schwefelwasserstoff gewisse Metalle als Sulfide, die einen aus saurer, die anderen aus alkalischer Lösung. Aus diesem Grunde findet Schwefelwasserstoff Verwendung als *Gruppenreagens*, cf. pag. 240, Anm. 3, und lässt sich *nachweisen* vermittelst »Blei(acetat)-Papier«, indem letzteres durch Bildung von Schwefelblei geschwärzt wird. — Dem Wasserstoffsuperoxyd, O_2H_2 , würde ein Wasserstoffsupersulfid, S_2H_2 , entsprechen. Giesst man die Lösung von Alkalipolysulfiden in kalte concentrirte

¹⁾ Es werden Eisenoxydsalze reducirt zu Eisenoxydsalzen: $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{ClH} + \text{S}$, Chromsäure und Chromate zu Chromsalzen; z. B. in salzsaurer Lösung: I. $2\text{CrO}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$; II. $\text{Cr}_2\text{O}_3 + 6\text{HCl} = 2\text{CrCl}_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, etc. In beiden Fällen findet ein Farbenumschlag statt, indem die vorher gelb-rothe Lösung durch Einleiten von Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel grün wird.

²⁾ Diese Reaction bildet die Grundlage einer bequemen Darstellung von Jodwasserstoff resp. Bromwasserstoff und der Titration von Schwefelwasserstoffwasser, sowie löslicher Sulfide mit $\frac{1}{10}$ Normal-Jodlösung (Zusatz von CO_2 NaH!).

Salzsäure,¹⁾ so scheidet sich ein schweres, gelbes, übelriechendes Oel ab, das wahrscheinlich aus *Wasserstoff-pentasulfid*, S_5H_2 , besteht.

Beim Ueberleiten von trockenem Chlor über geschmolzenen Schwefel destillirt **Schwefelchlorür**, S_2Cl_2 , das sich zu einer rothgelben Flüssigkeit²⁾ von unangenehmem, die Augen zu Thränen reizenden Geruch verdichtet; spec. Gew. 1.68, Siedep. 139^0 . Es löst leicht Schwefel auf und dient zum Vulcanisiren von Kautschuk.

Mit Sauerstoff geht der Schwefel vier Verbindungen ein: S_2O_3 ,³⁾ SO_2 , SO_3 , S_2O_7 .⁴⁾ Die drei letzteren Oxyde besitzen die Eigenschaften von Säure-Anhydriden, indem sie durch Wasseraufnahme übergehen in die Säuren: $SO_3H_2 = SO_2 \cdot OH_2$, $SO_4H_2 = SO_3 \cdot OH_2$ und $S_2O_7H_2 = S_2O_7 \cdot OH_2$.⁴⁾ Ausserdem existiren noch die Säuren SO_2H_2 ,⁵⁾ $S_2O_3H_2$, und die *Polythionsäuren*:⁶⁾ $S_2O_6H_2$, $S_3O_6H_2$, $S_4O_6H_2$, $S_5O_6H_2$, deren Anhydride nicht bekannt sind.

¹⁾ Und nicht umgekehrt, denn sonst erhält man Lac sulfuris neben Schwefelwasserstoff; cf. pag. 281.

²⁾ Sättigt man Schwefelchlorür bei 0^0 mit Chlor, so entsteht *Schwefeldichlorid*, S_2Cl_4 , als dunkelrothe Flüssigkeit. Vollführt man die gleiche Operation bei -32^0 , dann resultirt *Schwefeltetrachlorid*, S_2Cl_6 , das nur bei dieser Temperatur beständig ist.

³⁾ Schwefelsesquioxid, S_2O_3 , *Dithionoxyd*, erhält man beim Eintragen von Schwefelblumen in schmelzendes Schwefelsäureanhydrid, SO_3 , als tief blau gefärbte Tröpfchen, die zu warzenförmigen Krystallaggregaten erstarren; der trockene Körper ist bläulich grün.

⁴⁾ *Schwefelheptoxyd*, S_2O_7 , bildet sich bei der Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen von hoher Spannung auf ein trockenes Gemisch gleicher Volumina Schwefeldioxyd und Sauerstoff in Form öligem, unter 0^0 erstarrender Tropfen; Berthelot. Es ist aufzufassen als das Anhydrid der Ueberschwefelsäure, *Perschwefelsäure*, $S_2O_7H_2$, deren Salze entstehen bei der Einwirkung starker Basen auf das Heptoxyd oder bequemer durch Elektrolyse der Lösung von Sulfaten. Die freie Säure konnte noch nicht isolirt werden.

⁵⁾ Eine wässrige Lösung von schwefliger Säure löst Zink ohne Wasserstoffentwicklung, wobei sich dieselbe gelb färbt. Diese Lösung, welche stark reducirend und bleichend wirkt, enthält *hydro-schweflige Säure*, SO_2H_2 ; sie zersetzt sich leicht unter Abscheidung von Schwefel.

⁶⁾ Die Polythionsäuren (von $\theta\epsilon\iota\omicron\nu$, Schwefel) unterscheiden sich von der Schwefelsäure durch die Leichtlöslichkeit ihrer Baryum-

Das **Schwefeldioxyd**, SO_2 , Schwefligsäureanhydrid, welches in Vulcangasen vorkommt, entsteht beim Verbrennen von Schwefel; im Grossen gewinnt man es meist durch Rösten von Schwefelkies (Eisenkies, Pyrit), FeS_2 ; $2 \text{FeS}_2 + 11 \text{O} = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 4 \text{SO}_2$. Im Laboratorium stellt man Schwefeldioxyd gewöhnlich dar durch Erhitzen von Kupferdrehspänen mit concentrirter Schwefelsäure, cf. pag. 102, oder man zersetzt Calciumsulfit resp. primäres Natriumsulfit mit Säuren: $\text{SO}_3\text{Ca} + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_2 + \text{OH}_2 + \text{SO}_4\text{Ca}$ resp. $2 \text{SO}_3\text{NaH} + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2 \text{SO}_2 + 2 \text{OH}_2 + \text{SO}_4\text{Na}_2$. Als wasserlösliches Gas muss man Schwefeldioxyd über Quecksilber auffangen. Es ist farblos, besitzt einen erstickenden Geruch und das spec. Gew. 2.21. Durch Druck (2 Atm.) oder Kälte (-10°) verdichtet sich das Schwefeldioxyd zu einer farblosen Flüssigkeit, die bei -76° krystallin erstarrt; Siedep. -8° . Es unterhält die Verbrennung organischer Substanzen nicht; eine brennende Kerze erlischt darin. Wasser von 0° löst 79.8 Vol. Schwefeldioxyd; die Lösung zeigt alle Eigenschaften des Gases. Feuchtes Schwefeldioxyd bleicht viele organische Farbstoffe¹⁾ (Blumen). Da Schwefeldioxyd leicht Sauerstoff aufnimmt: $\text{SO}_2 + \text{O} + \text{OH}_2 = \text{SO}_4\text{H}_2$, so ist es ein kräftiges Reduktionsmittel; Chromate werden reducirt zu Chromsalzen, Permanganat zu Mangano-, Ferri- zu Ferrosalzen, Goldsalze zu Gold²⁾ etc. Die wässrige Lösung des Schwefel-

salze. Das Manganoxydulsalz der *Dithionsäure*, $\text{S}_2\text{O}_6\text{H}_2$, entsteht beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Suspension von Mangan-dioxyd in Wasser: $\text{MnO}_2 + 2 \text{SO}_2 = \text{S}_2\text{O}_6\text{Mn}$. Die Alkalisalze der *Trithionsäure*, $\text{S}_3\text{O}_6\text{H}_2$, bilden sich beim Kochen von primären Sulfiten mit Schwefelblumen: $6 \text{SO}_3\text{KH} + 2 \text{S} = 2 \text{S}_3\text{O}_6\text{K}_2 + \text{S}_2\text{O}_3\text{K}_2 + 3 \text{H}_2\text{O}$, und jene der *Tetrathionsäure*, $\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$, bei der Einwirkung von Jod auf Thiosulfate: $2 \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 2 \text{J} = \text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 2 \text{JNa}$; cf. pag. 286, Anm. 2. Die *Pentathionsäure*, $\text{S}_5\text{O}_6\text{H}_2$, ist, neben Tetrathionsäure, vorhanden in der sog. Wackenroder'schen Flüssigkeit, die man erhält durch Einleiten von Schwefelwasserstoff in wässrige schweflige Säure.

¹⁾ Daher dient das Schwefeldioxyd zum Bleichen von Seide, Wolle, Stroh, Papier etc.

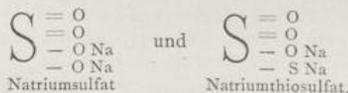
²⁾ I. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 3 \text{SO}_2 + 4 \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3 \text{SO}_3 + \text{SO}_4\text{K}_2 + 4 \text{H}_2\text{O}$; II. $3 \text{SO}_3 + 3 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{SO}_4\text{H}_2$. — I. $2 \text{MnO}_4\text{K}$

Sulfite: primäre, SO_3RH , und secundäre, SO_3R_2 ,¹⁾ welche durch Absättigen der Basen mit Schwefeldioxyd erhalten werden. Beim Ansäuern der Sulfitlösungen zerfällt die frei gewordene schweflige Säure, namentlich beim Erwärmen, sehr rasch in Wasser und Schwefeldioxyd: $\text{SO}_3\text{H}_2 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$. Dieses ist *erkennbar* am Geruch und daran, dass es feuchtes Kaliumjodat-Stärkepapier zuerst bläut, dann aber wieder entfärbt: $2\text{JO}_3\text{K} + 5\text{SO}_2 + 4\text{H}_2\text{O} = 2\text{J} + \text{SO}_4\text{K}_2 + 4\text{SO}_4\text{H}_2$, und, $2\text{J} + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2 + \text{OH}_2 = 2\text{JH} + \text{SO}_4\text{H}_2$.

Dagegen gibt die Lösung der Hyposulfite oder Thiosulfate²⁾ beim Ansäuern, ausser der Schwefeldioxydentwicklung, noch eine Abscheidung von Schwefel: z. B. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_2 + \text{S} + \text{OH}_2 + \text{SO}_4\text{Na}_2$.

¹⁾ Die Sulfite leiten sich wahrscheinlich ab von der *unsymmetrischen schwefligen Säure*, $\text{H-SO}_3\text{H}$, aber man kennt in der organischen Chemie auch Verbindungen der *symmetrischen Säure*, HO-SO-OH , wie $\text{SO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$. **Schwefligsaures Natrium**, $\text{SO}_3\text{Na}_2 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, *secundäres Sulfite*, cf. pag. 94, Anm. 1, verliert beim Erhitzen Krystallwasser ohne zu schmelzen; die stark erhitzte Masse besteht aus einem Gemenge von Sulfat und Schwefelnatrium: $4\text{SO}_3\text{Na}_2 = 3\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SNa}_2$. Mit Chlorbaryum gibt seine Lösung einen weissen Niederschlag von schwefligsaurem Baryum, SO_3Ba , das in Säuren, selbst in schwefliger Säure [zu $(\text{SO}_3\text{H})_2\text{Ba}$] löslich ist; *Unterschied von SO_4Ba !* Das *primäre Sulfite*, SO_3NaH , bildet leicht lösliche, kleine Prismen; seine wässrige Lösung — Bisulfite-Lösung — findet bei chemischen Arbeiten vielfach Verwendung.

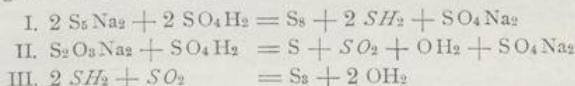
²⁾ Die unterschweflige Säure oder Thioschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$, ist für sich nicht bekannt; ihre Salze können aufgefasst werden als Sulfate, in welchen ein »Hydroxyl-Sauerstoff« durch Schwefel vertreten ist:



Das **Natriumthiosulfat**, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, cf. pag. 94, Anm. 1, schmilzt im Krystallwasser; stark erhitzt, hinterlässt es ein Gemisch von Sulfat und Natriumpentasulfid: $4\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 3\text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{S}_5\text{Na}_2$. Chlor und Brom oxydiren das Thiosulfat zu Sulfat, dagegen wird es von Jod in tetrathionsaures Natrium, $\text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2$, verwandelt: $2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 2\text{J} = \text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2 + 2\text{JNa}$;

Leitet man ein trockenes Gemenge von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff¹⁾ über schwach erhitzten Platinschwamm, cf. pag. 241, Anm. 1, oder Platinasbest, so entsteht **Schwefeltrioxyd**, SO_3 , Schwefelsäureanhydrid. Gewöhnlich wird dasselbe dargestellt durch starkes Glühen von Natriumpyrosulfat (pag. 291): $\text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2 = \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_3$, oder bequemer durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure (pag. 292); die entweichenden Dämpfe verdichten sich beim Abkühlen unter 0° zu durchsichtigen Prismen; spec. Gew. 1.9, Schmelzp. 14.8° , Siedep. 46° .

Titration von freiem Jod mit $\frac{1}{10}$ N-Thiosulfat — Jodimetrie.
Wegen der Eigenschaft, Chlor zu binden: $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 8\text{Cl} + 5\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 + 8\text{ClH}$, findet das Natriumthiosulfat Verwendung, um Chlor aus den mit diesem Gas gebleichten Stoffen zu entfernen; »Antichlor«. Mit salpetersaurem Silber entsteht ein weisser Niederschlag von Silberthiosulfat, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ag}_2$, der rasch die Farbe ändert und schliesslich schwarz (Ag_2S) wird: $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ag}_2 + \text{OH}_2 = \text{Ag}_2\text{S} + \text{SO}_4\text{H}_2$; ähnlich verhalten sich andere Schwermetallsalze der Thioschwefelsäure. Silberthiosulfat, sowie Chlor-, Brom-, Jod-silber (und auch Calomel, Bleisulfat etc.) lösen sich in überschüssigem Natriumthiosulfat; z. B.: $\text{AgJ} + \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = \text{S}_2\text{O}_3\text{NaAg} + \text{JNa}$, weshalb das Salz in der Photographie benützt wird. — Ferner bildet sich Natriumthiosulfat, neben Natriumpentasulfid, beim Auflösen von Schwefel in kochender Natronlauge: $12\text{S} + 6\text{NaOH} = \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 + 2\text{S}_5\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$. Und zwar ist das Verhältniss von Thiosulfat zu Sulfid derart, dass beim Ansäuern der gesammte Schwefel als Lac sulfuris wieder ausfällt:

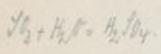


12 S.

Die Hepar, welche durch Schmelzen von Schwefel mit Soda oder Potasche dargestellt wurde, cf. pag. 86, enthält aber ausser Alkalipentasulfid und Alkalithiosulfat noch Alkalisulfat, da ja die Alkalithiosulfate beim Schmelzen sich umsetzen nach der Gleichung: $4\text{S}_2\text{O}_3\text{R}_2 = \text{S}_2\text{R}_2 + 3\text{SO}_4\text{R}_2$.

¹⁾ Ein derartiges Gemenge von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff erhält man nach Winkler durch Zersetzen von Schwefelsäure in rothglühenden Retorten: $\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_2 + \text{O} + \text{OH}_2$, wobei man die Wasserdämpfe durch concentrirte Schwefelsäure absorbiren lässt. Man führt das Gemenge von $\text{SO}_2 + \text{O}$ vermittelst Platinasbest in SO_3 über, welches weiterhin in concentrirte Schwefelsäure eingeleitet wird: Technische Gewinnung von Schwefeltrioxyd und von krystallisirter Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$; cf. pag. 292.

*Handl. Verfahren v. Kroll. Man stellt sich leicht SO₂ wenn man bis SO₂ vollständigen Kessel mit einem
 Kessel von Luft über schmelzen Platinblech leitet. Ist vollständiges SO₂ erreicht
 von kochender H₂SO₄ vollkommen abgetrennt in halbgewonnenen Zustand. Ist fertig
 auf schmelzen Kessel von H₂SO₄ auf jede Menge abgetrennt zu trennen.*



Geringe Mengen von Feuchtigkeit verwandeln es in eine asbestartige, seidenglänzende Masse vom Schmelzp. 50°.

Schwefeltrioxyd raucht an der Luft stark; in Wasser löst es sich unter Zischen zu **Schwefelsäure**, SO₄H₂. Letztere bildet sich auch bei der langsamen Oxydation von schwefliger Säure an der Luft: 3 SO₂ + 2 H₂O = 2 SO₄H₂ + S, ferner durch Oxydation von Schwefel mit Salpetersäure: S + 2 NO₃H = SO₄H₂ + 2 NO. In freiem Zustande findet sich die Schwefelsäure in den Gewässern vulcanischer Gegenden, dann in dem Speicheldrüsensekret gewisser Mollusken, ferner ziemlich verbreitet in Form von Sulfaten, wie Gyps, Schwerspath, Cölestin etc. Ausserdem enthalten die Flüssigkeiten des Thier- und Pflanzenkörpers stets Sulfate, namentlich Alkalisulfate. Die technische Gewinnung der Schwefelsäure geschieht jetzt¹⁾ fast ausschliesslich nach dem Bleikammerprocess.²⁾ In den

¹⁾ Früher wurde die Schwefelsäure durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol gewonnen; cf. pag. 292.

²⁾ Eine Anlage zur Fabrication von Schwefelsäure besteht im Wesentlichen aus 5 Theilen und zwar aus einem Ofen (I), in welchem durch Verbrennen von Schwefel resp. Rösten der Kiese Schwefeldioxyd erzeugt wird. Letzteres Gas durchströmt zunächst die Flugstaubkammern (II), in denen sich Staub, arsenige Säure, selenige Säure u. s. f., absetzen. Dann gelangt das immer noch sehr heisse Schwefeldioxyd in den Glover-Thurm (III), der aus Bleiplatten, sowie feuerfesten Steinen hergestellt und mit Stücken von Feuerstein resp. Coke angefüllt ist; über das Füllmaterial träufelt langsam *nitrose Säure*, (siehe weiter unten) herab; derselben strömen die heissen Schwefeldioxyddämpfe entgegen: Dadurch werden der nitrosen Säure die Stickoxyde entzogen und mit dem Schwefeldioxyd in die Bleikammern (IV) übergeführt; zugleich verdampft hierbei aus der herabfließenden Säure Wasser, so dass der Glover-Thurm nicht allein zum Denitriren der nitrosen Säure, sondern auch zum Concentriren derselben dient. Die Bleikammern, gewöhnlich 5 an der Zahl, sind aus Bleiplatten construirt, die ohne Loth mit dem Knallgasgebläse aneinandergesetzt werden. In den Bleikammern geht nun die eigentliche Oxydation der schwefligen Säure mit Hilfe von Salpetersäure, Stickoxyden, Luft und Wasserdampf vor sich. Die aus der letzten Bleikammer entweichenden Gase passiren, ehe sie in den Kamin gelangen, der den Luftzug durch das ganze System unterhält, noch den Gay-Lussac-Thurm (V), um Verluste an Stickoxyden möglichst zu vermeiden. Ueber das Füllmaterial (Coke) dieses Thurmes rieselt beständig starke Schwefelsäure (spec. Gew.

ist Ofen

*Nitrose Säure -
 konz. Fe. H₂O₂ + H₂SO₄*

»Bleikammern« wird Schwefeldioxyd, das man durch Verbrennen von Schwefel, meist aber durch Rösten von Eisenkies, Kupferkies etc. darstellt, vermittelt Salpetersäure in Schwefelsäure übergeführt: $3 \text{SO}_2 + 2 \text{NO}_3\text{H} + 2 \text{H}_2\text{O} = 3 \text{SO}_4\text{H}_2 + 2 \text{NO}$. Da aber zugleich in die »Bleikammern« Luft und Wasserdampf eingeblasen werden, so nimmt das Stickoxyd, NO, Sauerstoff auf: $\text{NO} + \text{O} = \text{NO}_2$, und das entstandene Stickstoffperoxyd, NO_2 , verwandelt mit Hülfe des Wasserdampfes eine erneute Menge Schwefeldioxyd in Schwefelsäure: $\text{SO}_2 + \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{NO}$.¹⁾ Indem sich nun aus NO wieder NO_2 bildet, welches letztere neue Mengen von Schwefeldioxyd in Schwefelsäure umzuwandeln vermag, genügt also theoretisch eine kleine Menge Salpetersäure zur Herstellung einer unbeschränkten Menge von Schwefelsäure. Die auf dem Boden der »Bleikammern« sich ansammelnde Schwefelsäure, die »Kammersäure«, hat das spec. Gew. 1.5 (50° Baumé) mit 60 Proc. SO_4H_2 . Zunächst wird dieselbe in Bleipfannen bis zum spec. Gew. 1.75 (60° B. mit ca. 80 Proc. SO_4H_2) concentrirt: »Pfannensäure«; da eine stärkere Säure das Blei beim Kochen rasch angreift, bewirkt man die weitere Concentration bis zum spec. Gew. 1.837 (65.5° B.) in Glas-

1.75) herab, welche alle Stickoxyde aufnimmt: *Nitrose Säure*. Letztere kommt dann in den Glover-Thurm, wo sie von den gelösten Stickoxyden befreit und zugleich concentrirt wird.

Die nitrose Säure enthält die Stickoxyde in Form von *Nitrosylschwefelsäure*, $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{O}-\text{NO})$, Nitrosulfonsäure aufgelöst. Diese Säure bildet weisse Krystalle, welche auch beim Bleikammerprocess entstehen, wenn nicht genügend Wasserdampf in die Kammern eingeleitet wird: »Bleikammerkrystalle«. Wasser zerlegt dieselben in Schwefelsäure und Oxyde des Stickstoffs.

¹⁾ Letzteren Vorgang kann man sich auch derart vorstellen, dass NO_2 mit Wasser sich umsetzt: $3 \text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NO}_3\text{H} + \text{NO}$, und die gebildete Salpetersäure neuerdings SO_2 oxydirt, u. s. f. — Nach Lunge beruht der Bleikammerprocess auf einer intermediären Bildung der *Nitrosylschwefelsäure*: $2 \text{SO}_2 + \text{N}_2\text{O}_3 + \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{SO}_2(\text{OH})(\text{O}-\text{NO})$; letztere wird sofort durch Wasser zersetzt: $2 \text{SO}_2(\text{OH})(\text{O}-\text{NO}) + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{SO}_4\text{H}_2 + \text{N}_2\text{O}_3$, u. s. w. — Nach Raschig dagegen vereinigen sich in der Bleikammer SO_2 , N_2O_3 und H_2O zu *Dihydroxylaminsulfosäure*, $(\text{HO})_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H}$, welche von NO_2H weiter zerlegt wird: $(\text{HO})_2\text{N}-\text{SO}_3\text{H} + \text{NO}_2\text{H} = \text{SO}_4\text{H}_2 + 2 \text{NO} + \text{H}_2\text{O}$; ferner ist: $2 \text{NO} + \text{O} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{NO}_2\text{H}$, u. s. f.

oder Platingefässen. Die so gewonnene rohe oder englische Schwefelsäure [Acidum sulfuricum crudum], auch Vitriolöl genannt, enthält noch ca. 8 Proc. Wasser, geringe Mengen von Blei und Arsen. Bei der Destillation der rohen Schwefelsäure geht anfangs wässrige Säure über; sobald die Temperatur auf 330° gestiegen, destillirt fast reine Schwefelsäure [Acidum sulfuricum, Acid. sulfuric. pur. s. rectificat.], mit einem Gehalt von 98.5 Proc. SO_4H_2 und dem spec. Gew. 1.84. Die officinelle verdünnte Schwefelsäure [Acidum sulfuricum dilutum] wird bereitet aus 1 Theil Schwefelsäure und 5 Theilen Wasser.

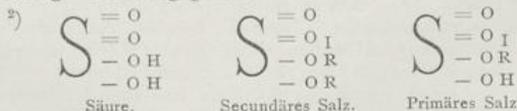
Concentrirte Schwefelsäure, eine dickliche, ölartige Flüssigkeit, zieht energisch Wasser an, wesshalb sie zum Trocknen von Gasen und bei Exsiccatores Verwendung findet. Mit Wasser mischt sie sich unter bedeutender Wärmeentwicklung¹⁾; daher ist es rathsam, stets die Säure in dünnem Strahl zum Wasser zu giessen, und nicht umgekehrt! In Folge dieser grossen Affinität zu Wasser wirkt concentrirte Schwefelsäure auf organische Substanzen öfters wasserentziehend; dieselbe schwärzt daher durch Verkohlungen Papier, Holz, Zucker etc., entwickelt aus Oxalsäure Kohlenoxyd, CO , (cf. pag. 195), aus Alkohol Aethylen, C_2H_4 (cf. organ. Chemie) u. s. f. Durch Abkühlen auf -35° erstarrt die concentrirte Säure zu weissen Krystallen von wasserfreier Schwefelsäure; spec. Gew. 1.837, Schmelzp. 10.5° . Wird letztere erhitzt, dann entweichen schon bei 40° weisse Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid und bei 330° destillirt wieder die Säure mit 98.5 Proc. SO_4H_2 . Beim Ueberleiten von Schwefelsäuredämpfen über erhitzte Ziegelsteine erleidet die Säure eine vollständige Dissociation: $\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{SO}_2 + \text{O} + \text{OH}_2$; cf. pag. 274 und pag. 287, Anm. 1. Auf der gleichen Zersetzung beruht die Einwirkung von

¹⁾ Hierbei tritt zugleich Contraction ein; das Maximum der Contraction entspricht der Bildung des Hydrates, $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Ausserdem existirt noch das Hydrat, $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, farblose Prismen vom Schmelzp. 8.5° .

heisser concentrirter Schwefelsäure auf Metalle¹⁾ und Metalloide; cf. pag. 102, Anm. 2. Die Metalle gehen hierbei in Lösung als schwefelsaure Salze, *Sulfate*; diese bilden sich auch beim Lösen mancher Metalle in verdünnter Schwefelsäure unter gleichzeitiger Entwicklung von Wasserstoff; cf. pag. 41, Anm. 1. Ferner treibt die Schwefelsäure, als starke Säure, die meisten anderen Säuren aus ihren Salzen aus, wobei ebenfalls *Sulfate* hinterbleiben. Einige Sulfate, wie Kupfer-, Eisen-, Silbersulfat, erhält man technisch durch vorsichtiges Rösten der entsprechenden Sulfide. Da die Schwefelsäure eine zweibasische Säure ist, so gibt sie auch zwei Reihen von Salzen, und zwar normale, *secundäre Sulfate*, SO_4R_2 , und saure, *primäre Sulfate*, SO_4RH ²⁾. Die *secundären Alkalisulfate*, wie SO_4K_2 resp. SO_4Na_2 , schmelzen beim Erhitzen ohne Zersetzung³⁾, während die primären Alkalisulfate, SO_4KH resp. SO_4NaH , bei höherer Temperatur zunächst *Pyrosulfate*, $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$ resp. $\text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2$, liefern, die dann bei starkem Glühen in secundäre Sulfate und Schwefeltrioxyd gespalten werden; cf. pag. 85. Die meisten Sulfate sind wasserlöslich und gut krystallisirend; sehr schwer löst sich Calciumsulfat, noch schwieriger Strontium- und Bleisulfat, wogegen Baryumsulfat ganz unlöslich ist, weshalb Chlorbaryum als *Reagens auf Schwefelsäure* benützt wird; cf. pag. 142, Anm. 3.

Den Pyrosulfaten entspricht die *Pyroschwefelsäure*, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$, Dischwefelsäure, welche enthalten ist in der

¹⁾ Gold, Platin und einige andere Metalle werden von Schwefelsäure fast gar nicht angegriffen.



²⁾ Feuerbeständig sind noch die secundären Sulfate der alkalischen Erden, des Magnesiums und des Bleis. Die Sulfate der übrigen Metalle zerfallen beim Glühen mehr oder weniger leicht; einige, wie Nickelsulfat, geben die letzten Spuren von Schwefelsäure erst bei Weissgluth ab, indem reines Oxyd hinterbleibt.

rauchenden Schwefelsäure, dem sog. Nordhäuser Vitriolöl, Acidum sulfuricum fumans. Dasselbe wird technisch dargestellt durch Glühen von geröstetem Eisenvitriol;¹⁾ es bildet eine dicke, ölarartige, an der Luft rauchende Flüssigkeit vom spec. Gew. 1.85 bis 1.9. Durch Abkühlen scheiden sich grosse, farblose Krystalle der Pyroschwefelsäure vom Schmelzp. 35° aus. Diese zerfällt beim Erwärmen in Schwefelsäure und Schwefeltrioxyd: $S_2O_7H_2 = SO_4H_2 + SO_3$, weshalb man umgekehrt die Säure auch gewinnen kann durch Einleiten von Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure; cf. pag. 287, Anm. 1.

Element mit niedrigstem Atom-Gewicht in den paaren Reihen der VI. Gruppe ist das

Chrom.

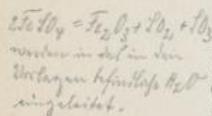
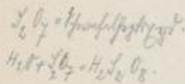
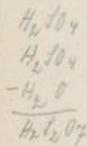
Cr = 52.2.

Das Chrom²⁾ findet sich in der Natur hauptsächlich als Chromeisenstein, $Cr_2O_4Fe = Cr_2O_3 \cdot FeO$, besonders am Ural, seltener als Rothbleierz, CrO_4Pb . Durch heftiges Glühen von Chromoxyd mit Kohle erhält man metallisches Chrom³⁾, ein graues, krystallines, glänzendes Pulver vom spec. Gew. 6.8. Es ritzt Glas, schmilzt äusserst schwierig, oxydirt sich beim Glühen an der Luft nur langsam, wird von Salpetersäure nicht angegriffen, löst sich aber unter Wasserstoffentwicklung in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure.

¹⁾ Beim Rösten wird der Eisenvitriol, $SO_4Fe \cdot 7H_2O$, zunächst wasserfrei und geht dann in basisches Ferrisulfat, $(SO_4):Fe-O-Fe:(SO_4)$, über. Letzteres zerfällt bei Weissgluth: $(SO_4):Fe-O-Fe:(SO_4) = Fe_2O_3 + 2SO_3$, und das entweichende Schwefeltrioxyd, SO_3 , wird in wenig Wasser aufgefangen. Das in den Retorten zurückbleibende Eisenoxyd bildet ein feines rothes Pulver und dient unter den Namen Colcothar, Caput mortuum, Englischroth, Polirroth, als Farbe und zum Poliren.

²⁾ Die Verbindungen des Chroms sind meist lebhaft gefärbt, weshalb das Element den Namen »Chrom« (von χρῶμα, Farbe) erhielt.

³⁾ Bequemer wird metallisches Chrom dargestellt durch Glühen eines Gemenges von Chromchlorid und Chloralkalien mit Zink unter Luftabschluss. Aus dem Regulus löst man das Zink mit Salpetersäure, wodurch das reducirte Chrom hinterbleibt.



Wird fein gepulverter Chromeisenstein mit Potasche und Salpeter geschmolzen¹⁾, dann geht beim Auslaugen mit Wasser **gelbes chromsaures Kalium**, CrO_4K_2 , normales *Kaliumchromat* in Lösung, welches beim Abdampfen in rhombischen dem Kaliumsulfat und -manganat isomorphen Pyramiden krystallisirt. Durch Ansäuern wird die gelbe Lösung des normalen Chromates roth²⁾, und es krystallisirt jetzt das trikline **rothe chromsaure Kalium**, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$, *Kaliumdichromat*, doppelt chromsaures Kalium [Kalium dichromicum]³⁾, welches in seiner Zusammensetzung dem Pyrosulfat, $\text{S}_2\text{O}_7\text{K}_2$, entspricht.⁴⁾ Kaliumdichromat schmilzt ohne Zersetzung; bei hoher Temperatur zerfällt es jedoch in Sauerstoff, Chromoxyd und Kaliumchromat: $2\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 = \text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 + 2\text{CrO}_4\text{K}_2$ ⁵⁾.

¹⁾ $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{O}_3$ (aus dem Salpeter!) $+ 2\text{K}_2\text{CO}_3 = 2\text{CrO}_4\text{K}_2 + 2\text{CO}_2$. — Die Schmelze mit Potasche (Soda) und Salpeter dient nicht allein zum *Nachweis des Chroms* — gelbe Schmelze auf dem Platinblech!, sondern sie ist auch zugleich eine qualitative und quantitative Trennung des Chroms von Eisen resp. Aluminium.

²⁾ Umgekehrt wird die rothe Lösung des Dichromates auf Zusatz von Alkalien wieder gelb, indem normale Chromate gebildet werden; z. B.: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 2\text{KOH} = 2\text{CrO}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

³⁾ Technisch stellt man das Kaliumdichromat dar aus dem Natriumdichromat, $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, welches letztere das Ausgangsmaterial für alle anderen Chrompräparate bildet: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + 2\text{ClK} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 2\text{ClNa}$. Das Natriumdichromat selbst gewinnt man durch starkes Glühen von Chromeisenstein mit Soda und Kalk: $2\text{Cr}_2\text{O}_4\text{Fe} + 4\text{CO}_3\text{Na}_2 + 4\text{CaO} + 7\text{O}$ (aus der Luft!) $= 4\text{CrO}_4\text{Na}_2 + 4\text{CO}_3\text{Ca} + \text{Fe}_2\text{O}_3$. Der Schmelze entzieht Wasser das normale Chromat, CrO_4Na_2 , dessen Lösung eingedampft und mit Schwefelsäure versetzt wird; es scheidet sich zuerst wasserfreies Natriumsulfat ab, dann beim Erkalten das Natriumdichromat.

⁴⁾ Das primäre Chromat, CrO_4KH , ist nicht existenzfähig, denn schon bei gewöhnlicher Temperatur geht es in Dichromat (Pyrochromat) über: $2\text{CrO}_4\text{KH} = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + \text{OH}_2$, eine Umsetzung, die das primäre Sulfat erst bei 200° erleidet; cf. pag. 85.

⁵⁾ Dieser Zerfall des Dichromats beruht darauf, dass Chromsäure beim Erhitzen zersetzt wird: $2\text{CrO}_3 = \text{O}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3$, wogegen Kaliumchromat feuerbeständig ist, und Kaliumdichromat ist ja, $\text{CrO}_3 \cdot \text{K}_2\text{O} \cdot \text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$; also:



Beim Eingiessen einer gesättigten Lösung von Kaliumdichromat in das anderthalbfache Vol. concentrirter Schwefelsäure scheiden sich nach und nach rothe rhombische Nadeln von **Chromtrioxyd**, CrO_3 , Chromsäureanhydrid [Acidum chromicum] ab: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2\text{CrO}_3 + \text{SO}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$. In Wasser ist Chromtrioxyd sehr leicht löslich; die concentrirte dunkelgelbrothe Lösung¹⁾ zerstört organische Substanzen (Papier), wie starke Schwefelsäure. Die Krystalle des Chromtrioxydes werden beim Erhitzen schwarz, schmelzen und zersetzen sich gegen 250° : $2\text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3\text{O}$.²⁾ Daher entwickelt auch Kaliumdichromat beim Kochen mit concentrirter Schwefelsäure Sauerstoff unter gleichzeitiger Bildung von Chromalaun: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 4\text{SO}_4\text{H}_2 = 3\text{O} + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 + 4\text{H}_2\text{O}$.³⁾ Beim Kochen mit Salzsäure wird der Sauerstoff nicht in Freiheit gesetzt, sondern es entweicht Chlor: $6\text{ClH} + 3\text{O} = 6\text{Cl} + 3\text{H}_2\text{O}$.⁴⁾ Andererseits liefert gepulvertes

¹⁾ In der wässrigen Lösung ist sehr wahrscheinlich Chromsäure, CrO_4H_2 , enthalten; aber diese zerfällt, ähnlich der Kohlensäure, auch beim Freiwerden aus ihren Salzen stets in ihr Anhydrid und Wasser: $\text{CrO}_4\text{H}_2 = \text{CrO}_3 + \text{O}_2\text{H}_2$!

²⁾ Wenn Chromtrioxyd mit oxydablen Substanzen in Berührung kommt, gibt es diesen Sauerstoff leicht ab. Werden z. B. Krystalle von Chromtrioxyd mit absolutem Alkohol übergossen, so verbrennt der Alkohol unter Verpuffen, während grünes Chromoxyd zurückbleibt.

³⁾ Darstellung von sehr reinem Sauerstoff! — Das Gemisch von Kaliumdichromat mit Schwefelsäure (Chromsäuregemisch) wird in der organischen Chemie als energisches Oxydationsmittel benützt — Selbstverständlich verhalten sich Chromsäure und Kaliumchromat analog: $2\text{CrO}_3 + 3\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{O}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 + 3\text{H}_2\text{O}$, und, $2\text{CrO}_4\text{K}_2 + 5\text{SO}_4\text{H}_2 = \text{O}_3 + \text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 + \text{SO}_4\text{K}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

⁴⁾ Die Reaction erfolgt nach der Gleichung: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 14\text{ClH} = 6\text{Cl} + 2\text{CrCl}_3 + 2\text{ClK} + 7\text{H}_2\text{O}$. Aehnlich reagieren Chromsäure, sowie Kaliumchromat: $2\text{CrO}_3 + 12\text{ClH} = 6\text{Cl} + 2\text{CrCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$, und, $2\text{CrO}_4\text{K}_2 + 16\text{ClH} = 6\text{Cl} + 2\text{CrCl}_3 + 4\text{ClK} + 8\text{H}_2\text{O}$. Sind leicht oxydable Substanzen, wie JH, Jodwasserstoff zugegen, dann vollziehen sich diese Umsetzungen in wässriger Lösung schon bei gewöhnlicher Temperatur, indem das ausgeschiedene Chlor sofort die äquivalente Menge Jod frei macht: $6\text{Cl} + 6\text{JH} = 6\text{J} + 6\text{ClH}$. Volhard verwendet daher chemisch reines und trockenes Kaliumdichromat in $\frac{1}{60}$ -Normallösung — $\frac{1}{60}$ Mol. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ ist äquivalent

Kaliumdichromat, wenn man es mit festem Chlor-natrium und concentrirter Schwefelsäure erhitzt, braunrothe Dämpfe von *Chromylchlorid*, Chromoxychlorid, CrO_2Cl_2 .¹⁾

Die Alkalichromate erzeugen in Baryumsalzlösungen einen blassgelben Niederschlag von *Baryumchromat*, CrO_4Ba , in der Lösung von Bleisalzen gelbes *Bleichromat*, CrO_4Pb , »Chromgelb«, in jener von Mercurosalzen purpurrothes *Mercurchromat*, CrO_4Hg_2 und in Silbersalzlösungen dunkelrothes *Silber-*

$\frac{1}{10}$ At. \mathcal{F} — als Urtitersubstanz der Jodimetrie: Lässt man z. B. 10 ccm der $\frac{1}{60}$ Normal- $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2$ -Lösung einfließen in, mit genügend Salzsäure angesäuerte Jodkaliumlösung, so wird genau soviel Jod frei, als in 10 ccm $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung enthalten ist. Damit wird nun die $\frac{1}{10}$ -Normal-Thiosulfatlösung eingestellt: $2\text{J} + 2\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 = 2\text{JNa} + \text{S}_4\text{O}_6\text{Na}_2$, und mit der letzteren hierauf die $\frac{1}{10}$ -Normal-Jodlösung; die Thiosulfatlösung enthält $\frac{1}{10}$ Mol. $\text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, die Jodlösung $\frac{1}{10}$ At. Jod, sowie 20 g Jodkalium (um das Jod in Lösung zu bringen!) zu 1 Liter gelöst. Das nöthige Kaliumdichromat wird durch mehrfaches Umkrystallisiren gereinigt, und dann ein Tiegel, der die getrockneten Krystalle enthält, in geschmolzenem Dichromat längere Zeit erhitzt, wodurch ohne Gefahr einer Zersetzung die letzten Spuren Wasser aus dem umkrystallisirten Salze entfernt werden können.

¹⁾ Denn: I. $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2\text{CrO}_3 + \text{SO}_4\text{K}_2 + \text{H}_2\text{O}$;
II. $2\text{ClNa} + \text{SO}_4\text{H}_2 = 2\text{ClH} + \text{SO}_4\text{Na}_2$, und



Chromylchlorid.

Die Schwefelsäure wirkt hierbei zugleich als wasserentziehendes Mittel. Chromylchlorid ist eine blutrothe, bewegliche Flüssigkeit; Siedep. 116 bis 118°. Mit Wasser zersetzt es sich momentan: $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CrO}_3 + 2\text{ClH}$! Die Bildung des Chromylchlorids findet Anwendung zum *Nachweis von Chlor, neben Brom und Jod*; etwa vorhandenes Jod wird entfernt durch Kochen mit Eisenammoniakalaun, wobei Jod als solches entweicht, oder mit Schwefligsäure und Kupfervitriol, cf. pag. 105, Anm. 2. Die zur Trockniss verdampfte Flüssigkeit wird nun mit Dichromat zerrieben und mit concentrirter Schwefelsäure destillirt; das übergelassene Chromylchlorid leitet man in Natronlauge: $\text{CrO}_2\text{Cl}_2 + 4\text{NaOH} = \text{CrO}_4\text{Na}_2 + 2\text{ClNa} + 2\text{H}_2\text{O}$, und weist das Chlor nach in Form von gelbem chromsaurem Blei, CrO_4Pb , indem man nach dem Ansäuern mit Essigsäure Bleiacetat hinzufügt.

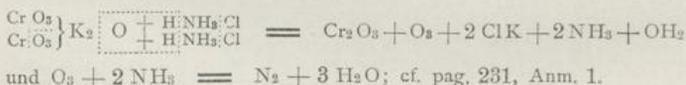
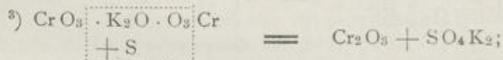
chromat, CrO_4Ag_2 ¹⁾: *Nachweis der Chromsäure und der Chromate.*

Der angesäuerten Lösung der Chromate wird durch reducirende Substanzen, wie Schwefligsäure, Schwefelwasserstoff, viele organische Körper²⁾ Sauerstoff entzogen, wobei die Lösung ihre Farbe von gelbroth in grün — Farbe der Chromisalze — umändert.

Die Chromisalze, CrX_3 , leiten sich ab vom **Chromoxyd**, Cr_2O_3 , *Chromioxyd*, welches man erhält durch Glühen eines Gemenges von Kaliumdichromat mit Schwefel oder Salmiak.³⁾ Beim Auslaugen des Glührückstandes hinterbleibt es als grünes, amorphes Pulver, das nach starkem Glühen in Säuren unlöslich ist.⁴⁾ *Chromihydroxyd*, $\text{Cr}(\text{OH})_3$, fällt aus Chromisalzlösungen durch Alkalien oder Ammoniak⁵⁾ in Form eines graugrünen

¹⁾ Baryumchromat ist leicht löslich in verdünnter Salz- und Salpetersäure; Bleichromat löst sich in verdünnter Salpetersäure schwer, leicht in Alkalilaugen — mit Ammoniak erwärmt, liefert es »Chromroth«, $\text{CrO}_4\text{Pb} \cdot \text{Pb}(\text{OH})_2$ resp. $\text{CrO}_4\text{Pb} \cdot \text{PbO}$; Mercurchromat ist unlöslich in Salpetersäure und hinterlässt beim Glühen Chromoxyd: $2 \text{CrO}_4\text{Hg}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Hg}_4 + \text{O}_6$ (Quantitative Bestimmung der Chromsäure); Silberchromat löst sich leicht in Salpetersäure und Ammoniak.

²⁾ Z. B.: $\text{Cr}_2\text{O}_7\text{K}_2 + 2 \text{ClH} = 2 \text{CrO}_3 + 2 \text{ClK} + \text{H}_2\text{O}$ und $2 \text{CrO}_3 + 3 \text{SO}_2 + 6 \text{ClH} = 3 \text{SO}_4\text{H}_2 + 2 \text{CrCl}_3$; ferner $2 \text{CrO}_3 + 3 \text{H}_2\text{S} + 6 \text{ClH} = 3 \text{S} + 2 \text{CrCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$; $2 \text{CrO}_3 + 3 \text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (Oxalsäure) $+ 6 \text{ClH} = 6 \text{CO}_2 + 2 \text{CrCl}_3 + 6 \text{H}_2\text{O}$.



⁴⁾ Das stark geprühte Chromoxyd — cf. pag. 178 — lässt sich in lösliche Formen überführen durch Schmelzen mit primärem Kaliumsulfat oder mit Soda und Salpeter; im ersteren Fall bildet sich Chromalaun, im letzteren Alkalichromat.

⁵⁾ Aus Chromisalzen wird Chromihydroxyd noch abgetrennt durch Alkalicarbonat, durch geschlämmtes Baryumcarbonat und durch Schwefelammon: *Nachweis des Chroms!* Dabei ist zu bemerken, dass sich Weinsäure gegen Chromisalze ebenso verhält, wie gegen Aluminiumsalze; cf. pag. 183 f.

voluminösen Niederschlags; in Alkalilaugen löst sich derselbe mit smaragdgrüner Farbe zu *Alkalichromiten*, $\text{Cr}(\text{OK})_3$ resp. $\text{Cr}(\text{ONa})_3$ ¹⁾; *charakteristisch für Chrom*. Demnach ist das Chromhydroxyd, analog dem Aluminiumhydroxyd, eine nur schwache Base; in Folge dessen reagirt die Lösung der Chromisalze sauer. Die krystallisirten Chromisalze besitzen meist eine violette Farbe, welche Färbung auch deren kalt bereitete Auflösung zeigt; beim Kochen nehmen jedoch die Lösungen eine grüne Farbe an; letztere geht erst nach längerer Zeit und in der Kälte wieder in Violett über.²⁾

Die grüne Lösung von *Chromichlorid*, CrCl_3 , wird durch Reduction mit Zink blau; die blaue Lösung enthält *Chromochlorid*, CrCl_2 ³⁾.

Eine mit Schwefelsäure versetzte Chromatlösung nimmt beim Schütteln mit Wasserstoffsperoxyd eine schön dunkelblaue Farbe an, die auf Zusatz von Aether in diesen übergeht; *empfindliche Reaction auf Chromsäure*; cf. pag. 63.

¹⁾ Im Allgemeinen zeigt die Chromatlösung ein ähnliches Verhalten, wie die Lösung der Aluminate; cf. pag. 179. Aber die Chromatlösung wird durch Kochen zersetzt: $\text{Cr}(\text{OK})_3 + 3 \text{H}\cdot\text{OH} = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3 \text{KOH}$, und kann durch Bromwasser leicht zu Chromat oxydirt werden: $2 \text{Cr}(\text{ONa})_3 + 3 \text{BrONa} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{CrO}_4\text{Na}_2 + 3 \text{BrNa} + 2 \text{NaOH}$. Die Chromatlösung erleidet beim Kochen mit Salmiak keine Zersetzung, während hierbei aus der Aluminatlösung $\text{Al}(\text{OH})_3$ ausfällt; *Trennung des Cr vom Al*. Enthält die Flüssigkeit noch überschüssiges Hypobromit, BrONa , so entweicht beim Kochen neben Ammoniak auch Stickstoff, denn: $2 \text{NH}_3 + 3 \text{BrONa} = \text{N}_2 + 3 \text{BrNa} + 3 \text{H}_2\text{O}$!

²⁾ Z. B. die dunkelvioletten Octaëder des **Chromalauns**, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{SO}_4\text{K}_2 \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$, lösen sich in Wasser mit violetter Farbe; bei 80° schlägt die Farbe in Grün um und beim Verdampfen resultirt eine amorphe grüne Masse. Diese Thatsache wird erklärt durch die Annahme zweier Modificationen von Chromisalzen; nach Krüger u. A. enthalten jedoch die grünen Lösungen keine normalen Salze, sondern Gemische von basischen und sauren Salzen.

³⁾ Chromochlorid (Chromchlorür) wird dargestellt durch Erhitzen von Chromichlorid im Wasserstoffstrom. Es ist ein weisses Pulver, das sich in Wasser mit blauer Farbe löst; es nimmt begierig Sauerstoff auf, weshalb es benützt wird, um aus Gasen die letzten Spuren von Sauerstoff zu entfernen. Alkalien fallen aus seiner Lösung gelbes *Chromhydroxyd*, $\text{Cr}(\text{OH})_2$, welches beim Kochen zerfällt: $2 \text{Cr}(\text{OH})_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Alle Chromverbindungen geben mit Phosphorsalz oder Borax eine grüne Perle; *Probe auf Cr.*

Die VII. Gruppe umfasst die Elemente:

- | | | |
|------------|-----------|-----------------------|
| | 2. Fluor. | 3. Chlor. |
| 4. Mangan. | | 5. Brom. |
| | | 7. Jod. ¹⁾ |

Auch in dieser Gruppe ist das typische Element, das Fluor, sowie die Elemente der unpaaren Reihen, das Chlor, Brom, Jod nur metalloïd. Mit Wasserstoff vereinigen sich dieselben zu den flüchtigen Hydrüren, FlH , ClH , BrH , JH . Fluor geht mit Sauerstoff keine Verbindung ein; den höchsten Oxyden von Chlor, Brom, Jod, welche übrigens für sich nicht bekannt sind, entsprechen die Säuren ClO_4H , BrO_4H und JO_4H . In gleicher Weise liefert das den Schwermetallen zugehörige Mangan, der alleinige Repräsentant der paaren Reihen, die Säure MnO_4H , deren Anhydrid, das *Manganheptoxyd*, Mn_2O_7 , sich jedoch darstellen lässt; mit Wasserstoff verbindet sich Mangan nicht; cf. pag. 30. Das Fluor zeigt wieder als typisches Element vielfach Analogien mit den drei Elementen der unpaaren Reihen; cf. pag. 27.

Fluor.

$F\lambda = 19.0.$

Das Fluor findet sich hauptsächlich als Flussspath, $CaFl_2$, ferner als Kryolith, $AlFl_3 \cdot 3FlNa$; spurenweise kommt es vor im Meerwasser und einigen Mineralquellen; dann wurde es nachgewiesen im Schmelz der Zähne, in den Knochen, im Blut, Gehirn, in der Milch und in verschiedenen Pflanzen. Fluor besitzt eine

¹⁾ Vgl. pag. 37, Anm. 1.