

Trithionsäure. Tetrathionsäure. Pentathionsäure.

Diese Säuren lassen sich nur auf indirectem Wege darstellen.

Trithion-
säure.

Trithionsäure: S_3O_5 , bildet sich durch Kochen einer Auflösung von saurem schwefligsaurem Kali mit Schwefelpulver, oder auch durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kali, wobei sich trithionsaures Kali bildet.

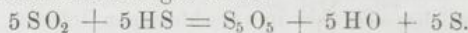
Tetrathion-
säure.

Tetrathionsäure: S_4O_5 , wird erzeugt, wenn man in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natron Jod bis zur Sättigung auflöst:



Penta-
thionsäure.

Pentathionsäure: S_5O_5 , bildet sich unter Abscheidung von Schwefel, wenn man in eine gesättigte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser Schwefelwasserstoffgas leitet:



Chemische Technik und Experimente.

Die Eigenschaften des Schwefels lassen sich durch folgende Experimente zweckmässig veranschaulichen:

Experi-
mente mit
Schwefel.

1. Destillation des Schwefels aus einer Glasretorte mit lose angelegter Vorlage (ohne Korkverbindung) über der Weingeist- oder Gaslampe. Kühlt man die Vorlage ab, so verdichtet sich der überdestillirende Schwefeldampf zu Schwefelblumen, kühlt man nicht ab, so schmilzt er, und erstarrt beim Erkalten zu einer krystallinischen Masse. Im Retortenhalse zeigen sich dann gewöhnlich schöne Schwefelkrystallisationen. 2. Krystallisation des Schwefels. Man schmilzt eine nicht zu kleine Menge Schwefel in einem hessischen Tiegel, und lässt den flüssig gewordenen Schwefel sehr langsam erkalten. Wenn sich auf der Oberfläche eine feste Kruste gebildet hat, so durchstösst man diese mit einem Glasstabe, und lässt den noch flüssigen Schwefel so vollständig wie möglich abfließen. Nach dem vollständigen Erkalten macht man die ganze obere Kruste los, und findet dann das Innere des Tiegels mit schönen, langen, glänzenden Prismen bekleidet. 3. Krystallisation des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff. Man löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff und überlässt die Lösung auf einer Glasschale der freiwilligen Verdunstung. 4. Darstellung des plastischen Schwefels. Man erhitzt Schwefel in einem hessischen Schmelztiegel über $200^{\circ}C$. und giesst den geschmolzenen Schwefel in einem dünnen Strahle in eine Schale mit kaltem Wasser aus. 5. Darstellung der Schwefelmilch. Man zersetzt eine Auflösung von Schwefelleber mit verdünnter Schwefelsäure. 6. Verbrennung des Schwefels. 7. Der Schwefel verbindet sich mit Metallen unter Feuererscheinung. Man verwandelt Schwefel durch Erhitzen in einer tubulirten Glasretorte in Dampf, nachdem man in die Retorte, in den Glasstöpsel der Tubulatur eingeklemmt, sehr dünne schmale Streifen Kupferblech oder sehr dünnen Kupferdraht gebracht hat. Sowie die Retorte mit Schwefeldampf erfüllt ist, verbrennt das Metall unter lebhaftem Erglühen zu Schwefelmetall.

Darstellung
des schwef-
ligsauren
Gases.

Zur Darstellung der schwefeligen Säure als Gas benutzt man den in Fig. 58 abgebildeten Apparat.

In den Kolben bringt man Kupferdrehsphäne oder Quecksilber, und übergiesst mit concentrirter Schwefelsäure, so dass der Kolben zu etwa $\frac{1}{3}$ gefüllt ist. Die an den Kolben sich anschliessende Wulf'sche dreihalsige Flasche enthält etwas

Wasser, und dient dazu, das Gas zu waschen, d. h. vom Dampf der mit übergerissenen Schwefelsäure zu befreien. Das Gas wird über Quecksilber aufgefangen.

Fig. 58.

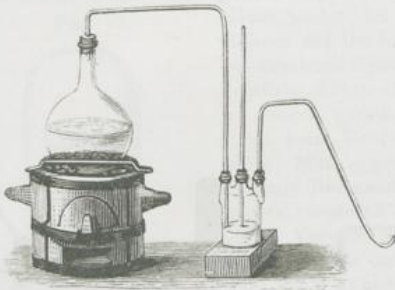


Fig. 59.

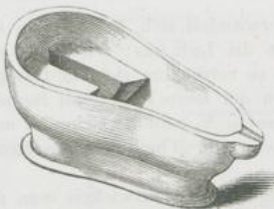


Das Erwärmen des Kolbens geschieht entweder durch einige glühende Kohlen, oder mittelst einer Weingeist- oder Gaslampe, jedenfalls vorsichtig, und es ist dahin zu sehen, dass die Kupferdrehspähne sowie die Schwefelsäure rein sind, weil sonst das Gemisch gern schäumt und übersteigt.

Die zum Auffangen der Gase über Quecksilber dienenden pneumatischen Quecksilber-Wannen sind entweder von Marmor, Gusseisen, Porzellan oder Holz. Die aus Gusseisen gefertigten besitzen gewöhnlich die in Fig. 59 abgebildete Form. Die Vertiefung dient zum Füllen der Glascylinder. Die gewöhnlichste Form der Porzellanwannen zeigt Fig. 60.

Im Allgemeinen giebt man ihnen zweckmässig eine solche Form, dass sie möglichst wenig Quecksilber zur Füllung erfordern, und doch hinreichend tief sind.

Fig. 60.



Die Glascylinder, welche man zum Auffangen der Gase über Quecksilber anwendet, müssen stark im Glase sein, weil sie sonst sehr leicht durch die Schwere des Quecksilbers zersprengt werden.

Zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure dient der Apparat Fig. 61 (a. f. S.).

Das Gas wird auf die gewöhnliche Weise aus Schwefelsäure und Quecksilber entwickelt, in der Flasche *a* gewaschen, und geht von hier durch zwei U-förmige Röhren *b* und *d*, von

Darstellung
der liquiden
schwefligen
Säure.

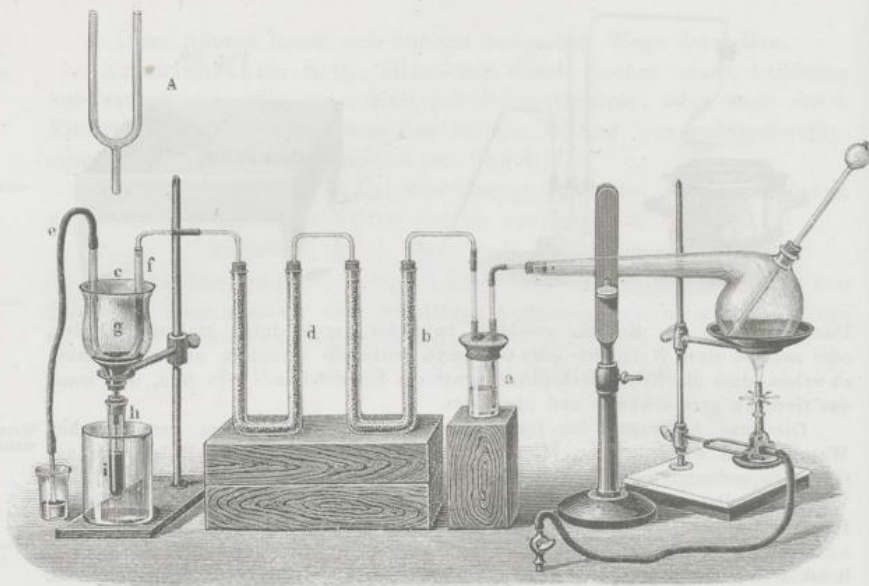
denen die erste schwefelsaures Kali, die zweite Chlorcalcium in groben Stücken enthält, durch welche Substanzen es von aller Schwefelsäure und aller Feuchtigkeit vollkommen befreit wird. Aus diesen Röhren gelangt das Gas in den Apparat *c*. Derselbe besteht aus der U-förmigen Röhre *f*, die an ihrer unteren Biegung eine Tubulatur besitzt, und sich in der mit einer Kältemischung gefüllten, unter *n* tubulirten Glocke *g* befindet. Die Tubulatur der U-Röhre *f* geht durch die mit einem Kork verschlossene Tubulatur der Glocke *g*, und mündet luftdicht in die Proberöhre *h*, welche in einen mit Schnee und Kochsalz gefüllten Cylinder *i* herabreicht. Das in der Röhre *f* verdichtete schweflige Gas tropft in die Proberöhre *h*, welche man, wenn sie damit gefüllt ist, abnehmen, und durch eine andere ersetzen kann. Die U-Röhre für sich mit der Tubulatur versinnlicht *A*. Durch die Leitungsröhre *e* leitet man das überschüssige schweflige Gas, um von demselben nicht belästigt zu sein, entweder in Wasser oder in einen schädliche Gase abführenden Zügeanal.

Will man die liquide schweflige Säure in zugeschmolzenen Glasröhren Aufbewah- längere Zeit aufbewahren, so verfährt man am zweckmässigsten wie folgt: rung der

liquiden
schwefligen
Säure.

Ein starkes an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr zieht man dergestalt aus, wie es Fig. 62 versinnlicht. Der obere Theil *A* dieser Röhre dient als Trichter.

Fig. 61.



Wird die Säure durch selben eingegossen, so verwandelt sich der erste in die Röhre *B* gelangende Tropfen in Dampf, und treibt die Luft aus; wird nun die Röhre in eine Kältemischung gebracht, so verdichten sich die Dämpfe der schwefligen Säure, und es füllt sich der leere Raum mit liquider schwefliger Säure an. Wenn die Röhre zu $\frac{2}{3}$ voll ist, schmilzt man sie mit dem Löthrohr bei *a* ab, während der Theil *B* fortwährend in der Kältemischung bleibt.

Fig. 62.



Darstellung
wässriger
schwefliger
Säure.

Zur Darstellung wässriger schwefliger Säure entwickelt man der geringeren Kosten halber das schweflige Gas durch Erhitzen von Schwefelsäure mit gepulverter Holzkohle, und leitet das in einer Waschflasche von Schwefelsäure befreite Gas in Flaschen, welche mit frisch ausgekochtem destillirten Wasser beinahe ganz angefüllt sind, in sehr raschem Strome ein, um den Zutritt der Luft, so viel wie möglich zu vermeiden. Sobald die Lösung gesättigt ist, werden die Flaschen luftdicht verkorkt, und umgekehrt mit durch Wasser von der Luft abgesperrten Pfropfen aufbewahrt (vgl. Schwefelwasserstoffwasser).

Bei dem Erhitzen von Kohle mit Schwefelsäure entwickelt sich ein Gemenge von schwefligeurem und Kohlensäuregas. Diese Beimengung ist aber für die Darstellung der wässrigen schwefligen Säure von keinem Nachtheil, da die anfangs vom Wasser absorbirte Kohlensäure in dem Maasse, als sich die Lösung mit schwefliger Säure sättigt, wieder ausgetrieben wird.

Die die Eigenschaften der schwefligen Säure erläuternden wichtigeren Experimente sind etwa noch folgende:

1. Brennende Körper verlöschen im Gase. 2. Das Gas wirkt bleichend. Dieser Versuch wird am passendsten in folgender Weise angestellt: Unter eine grosse

Experi-
mente mit
schwefliger
Säure.

auf einem Gestelle oder dergleichen stehende Glasglocke bringt man ein Schälchen mit Schwefel, und stellt daneben ein Rosenbouquet. Man zündet nun den Schwefel an, und stürzt die Glasglocke darüber. Die rothen Rosen werden alsbald vollkommen weiss. Den ganzen Apparat versinnlicht Fig. 63.

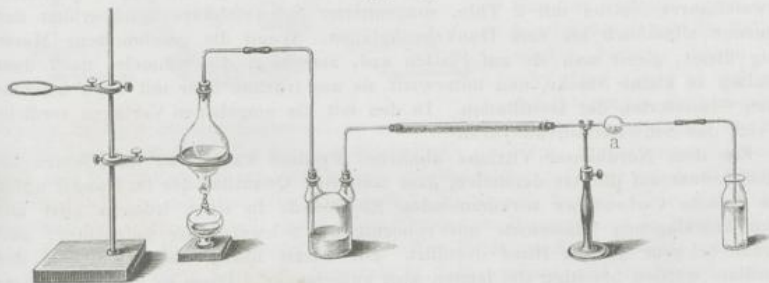
Fig. 63.



3. Die liquide Säure siedet bei Aufhebung des in zugeschmolzenen Röhren auf ihr lastenden Druckes. Man bricht die zugeschmolzene Spitze einer mit liquider schwefliger Säure gefüllten Röhre ab, wobei die Säure sogleich in lebhaftes Sieden geräth. 4 Die liquide schweflige Säure erzeugt beim Verdunsten sehr bedeutende Verdunstungskälte. Man giesst etwas liquide schweflige Säure auf die mit Baumwolle umwickelte Kugel eines Thermometers, wodurch das Quecksilber gefriert. Stellt man diesen Versuch mit einem Weingeistthermometer an, so fällt dieses bis auf -50° bis -60° C. In beiden Fällen wird die Wirkung beschleunigt, wenn man auf die Kugel bläst, oder die Verdunstung durch rotirende Bewegung des Thermometers beschleunigt. Auf Wasser gegossen macht die schweflige Säure selbes augenblicklich gefrieren. 5. Die schweflige Säure wirkt als Reductionsmittel. Man schüttet etwas vollkommen trockenes Bleihyperoxyd in einen hohen, geräumigen, mit trockenem reinen schwefligsauren Gase gefüllten Glascylinder. Das Bleihyperoxyd wird augenblicklich weiss, und hierauf glühend, indem sich schwefelsaures Bleioxyd bildet. Wenn dieser schöne Versuch gelingen soll, so darf man kein aus Mennige bereitetes Bleisuperoxyd anwenden, sondern man muss sich selbes auf folgende Weise darstellen:

Man fällt eine Lösung von essigsaurem Bleioxyd mit kohlensaurem Natron, und leitet in die dünne breiförmige Masse so lange Chlorgas, bis alles kohlensaure Bleioxyd in dunkelbraunes Superoxyd verwandelt ist, welches abfiltrirt, ausgewaschen und getrocknet wird. Auf 4 Thle. krystallisirten Bleizucker nimmt man $3\frac{1}{2}$ Thle. krystallisirtes kohlensaures Natron. Auch mittelst des Apparates Fig. 64

Fig. 64.



lässt sich dieser Versuch anstellen. Das auf gewöhnliche Weise aus Quecksilber und Schwefelsäure entwickelte, gewaschene und getrocknete Gas leitet man in die Kugelhöhre *a*, in welcher sich das Superoxyd befindet, welches darin mit der Lampe zweckmässig erwärmt wird.

Die einfachste Methode, um Schwefelsäureanhydrid darzustellen, besteht darin, dass man gutes, stark rauchendes Nordhäuser Vitriolöl in einer Retorte vorsichtig, und ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt, erwärmt, und die Dämpfe des übergelenden Schwefelsäureanhydrids in einem an den Hals der Retorte mittelst eines durchbohrten Korks gut angepassten langhalsigen kleinen Kolben, oder in

Darstellung des Schwefelsäureanhydrids durch vorsichtige Destillation

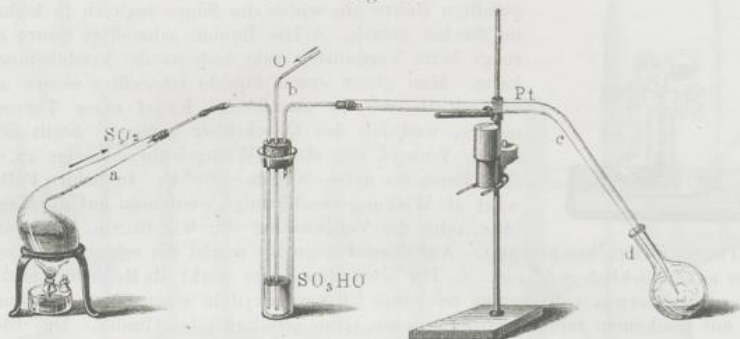
von Nordhäuser Vitriolöl,

durch Einwirkung von Platinschwamm auf ein Gemenge von schwefligsaurem und Sauerstoffgas,

einer Flasche, die natürlich vollkommen trocken sein müssen, und von einer Kältemischung umgeben sind, auffängt.

Ein anderer sehr lehrreicher Versuch versinnlicht die Bildung von Schwefelsäureanhydrid durch die Wirkung des Platinschwammes auf ein Gemenge von trockenem schwefligsaurem und Sauerstoffgas. Fig. 65.

Fig. 65.



Man leitet durch die mit Platinschwamm zum Theil gefüllte starke Glasröhre *c* ein Gemenge von getrocknetem schwefligsaurem Gas aus *a* und von Sauerstoffgas aus dem Gasometer *b*, während die Stelle der Röhre, wo der Platinschwamm liegt, zum Glühen erhitzt wird. An die Glasröhre *c* ist die Vorlage *d* angefügt, welche von einer Kältemischung umgeben ist, und in welcher sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtet. Der Platinschwamm kann auch durch Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Chromoxyd ersetzt werden. Dieses Experiment liefert ein schönes Beispiel der katalytischen Wirkungen.

durch Zersetzung von doppelt schwefelsaurem Natron.

Auch durch Erhitzen von doppelt schwefelsaurem Natron ($\text{NaO}, 2\text{SO}_3$) lässt sich wasserfreie Schwefelsäure gewinnen. Man mischt 3 Thle. frisch geglähtes schwefelsaures Natron mit 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, und erhitzt das Gemenge allmählich bis zum Dunkelrothglühen. Wenn die geschmolzene Masse ruhig fließt, giesst man sie auf Platten aus, zerschlägt die Schmelze nach dem Erkalten in kleine Stücke, und unterwirft sie aus irdenen oder mit Thon beschlagenen Glasretorten der Destillation. In den mit Eis umgebenen Vorlagen verdichtet sich das Schwefelsäureanhydrid.

Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls im Kleinen.

Ein dem Nordhäuser Vitriolöl ähnliches Product kann man im Kleinen im Laboratorium auf die Art darstellen, dass man eine Quantität des im Handel unter dem Namen Colcothar vorkommenden Eisenoxyds in einer irdenen oder mit Thon beschlagenen Glasretorte mit concentrirter Schwefelsäure befeuchtet, und hierauf bei sehr starker Hitze destillirt. Die zuerst übergehenden Parthien des Destillats werden beseitigt, die letzten aber aufgefangen. Diese so wie die vorhergehende Destillation müssen bei sehr starker Hitze bewerkstelligt werden. Man nimmt sie daher am zweckmässigsten in einem aus einem Roste und aus Ziegelsteinen *ex tempore* erbauten Ofen vor, wie ihn Fig. 66 veranschaulicht.

Darstellung der englischen Schwefelsäure im Kleinen.

Auch die Bereitung der englischen Schwefelsäure lässt sich in ihren einzelnen Phasen im Kleinen und durch einen Collegienversuch veranschaulichen, und zwar dient dazu zweckmässig der in Fig. 67 abgebildete Apparat. *A* die Bleikammer repräsentirend, ist ein grosser Glasballon, in diesen und zwar bis nahe an den Boden desselben sind mittelst eines durchbohrten Korkes Gasleitungsröhren eingesenkt, die die Materialien zur Schwefelsäureerzeugung in den Ballon führen. Aus dem Kolben *a* entwickelt man mittelst Kupferblech und Schwefelsäure schwefligsaures Gas, aus dem Kolben *b* aus Kupferdrehsphänen und Salpetersäure Stick-

oxyd erhitzt

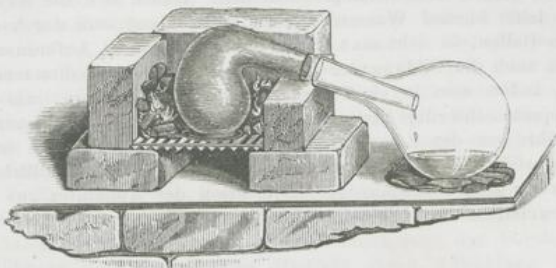
dient in d

oxyd selind Luft So w salpe und zu U Letzt eben Dars diess derte sphä Was

Schw so b Krys

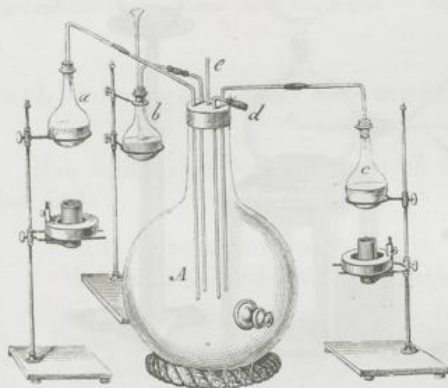
oxydgas, aus dem Kolben *c*, in welchem sich Wasser befindet, welches zum Kochen erhitzt wird, Wasserdampf. Die vierte mit einem Cautchoukrohre versehene Röhre *d*

Fig. 66.



dient dazu, um mittelst eines gewöhnlichen Handblasbalges atmosphärische Luft in den Ballon zu treiben. Die kurze oben offene Glasröhre *e* endlich gestattet den überschüssigen Gasen einen Ausweg.

Fig. 67.



Soll mittelst dieses Apparates die Schwefelsäurebildung gezeigt werden, so entwickelt man durch Erhitzen des Kolbens *a* zuerst Schwefligsäuregas, und hierauf Stickoxydgas; sobald letzteres in den Ballon gelangt, bilden sich sogleich rothe Dämpfe von Untersalpetersäure. Leitet man hierauf aus *c* Wasserdampf zu, während sich schwefligsaures Gas fort und fort entwickelt, so wird der Inhalt des Ballons wieder farblos, indem die schweflige Säure zu sich niederschlagender Schwefelsäure

oxydirt, dagegen die Untersalpetersäure zu Stickoxyd reducirt wird. Durch abwechselndes und zeitweiliges Zuleiten von Stickoxyd, schwefliger Säure, atmosphärischer Luft und Wasserdampf kann der Process beliebig lange im Gange erhalten werden. So wie Stickoxyd mit atmosphärischer Luft in Berührung kommt, bildet sich Untersalpetersäure. Diese zerfällt durch Einwirkung von Wasserdampf in Salpetersäure und Stickoxyd. Erstere oxydirt die schweflige Säure zu Schwefelsäure, und wird zu Untersalpetersäure, die sich abermals in Salpetersäure und Stickoxyd zerlegt. Letzteres nimmt aus der vorhandenen atmosphärischen Luft Sauerstoff auf, wird ebenfalls zu Untersalpetersäure und so geht der Process fort und fort. Aus dieser Darstellung des Processes sieht man, dass es ganz gleichgültig ist, ob man, wie diess im Grossen geschieht, gleich Salpetersäure einleitet, oder wie in dem geschilderten Versuche Stickoxydgas, insofern sich letzteres, bei Gegenwart von atmosphärischer Luft doch gleich zu Untersalpetersäure oxydirt, die bei Gegenwart von Wasser in Salpetersäure und Stickoxydgas zerfällt.

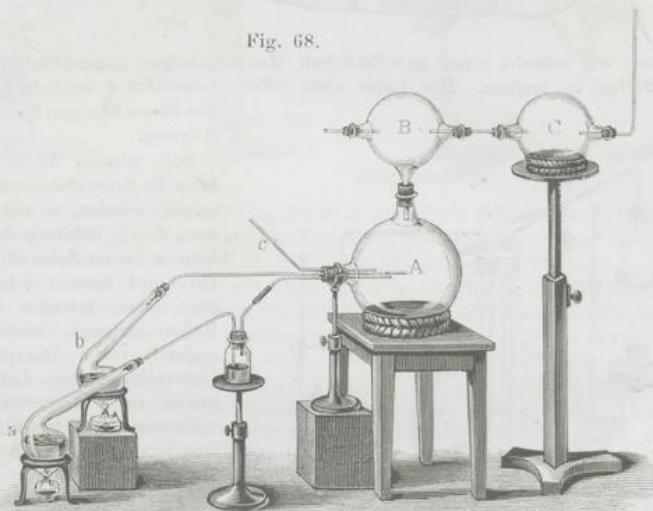
Wenn der Ballon *A* im Anfange vollkommen trocken ist, und man leitet Schwefligsäuregas und Stickoxydgas ein, aber keinen Wasserdampf, oder zu wenig, so bedecken sich die Wände des Ballons mit eisähnlichen, glänzenden, schuppigen Krystallen: Bleikammerkrystalle.

Zur Erläuterung des ganzen, theoretisches wie praktisches Interesse darbietenden Vorganges ist es zweckmässig, den obigen Versuch anfänglich absichtlich so einzurichten, dass es an Wasser fehlt, und daher zur Bildung der Krystalle kommt, sohin anfänglich keinen Wasserdampf zuzuleiten. Haben sich die Krystalle gebildet, und man leitet hierauf Wasserdampf zu, oder giesst man durch die Röhre *e* Wasser in den Ballon, so sieht man die Krystalle sich unter Aufbrausen zersetzen.

Man kann auch die Bildung der Bleikammerkrystalle auf directem Wege veranschaulichen, indem man in einer vorher ausgezogenen Röhre, wie sie Fig. 62 versinnlicht, liquide schweflige Säure mit liquider Untersalpetersäure vermischt, und hierauf die Röhre vor der Lampe zuschmilzt. Nach einigen Tagen ist die Röhre mit Krystallen erfüllt, die bei 200° schmelzen, und unzersetzt destillirbar sind.

Eine ebenfalls sehr zweckmässige Modification des Apparates zur Darstellung englischer Schwefelsäure im Kleinen versinnlicht Fig. 68.

Fig. 68.



Der Ballon *A* enthält etwas rauchende Salpetersäure, aus *a* wird schweflige Säure, aus *b* Wasserdampf entwickelt, durch *c* mittelst eines Blasebalgs von Zeit zu Zeit Luft zugeführt. *B* und *C* repräsentiren die weiteren Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik.

Fig. 69.



Experi-
mente mit
Schwefel-
säurehydrat.

Schwefelsäure. Man nimmt sie zweckmässig in dem beistehend abgebildeten Apparate, Fig. 69, vor. Man legt die Retorte auf den ringförmigen Eisenrost, so dass die Kohlen um die Retorte zu liegen kommen, der Boden derselben aber

Zur Erläuterung der Eigenschaften des Schwefelsäurehydrats können folgende Versuche an- gestellt werden:

1. Destillation der

frei
welc
besit
Die
wäh
wod
hilft
der
wen
setz
rend
über
misch
stanz
sche
und
gege
1 T
gege
eing

V e

Die

For

me

me

lich

Or

dar

mi

wa

Ko

frei bleibt. Die Retorte bedeckt man ferner mit einem Deckel von Eisenblech A, welcher auf den Rost gestellt wird, und einen Einschnitt für den Hals der Retorte besitzt, um die Verdichtung der Dämpfe an der Wölbung derselben zu verhindern. Die Flüssigkeit kocht in diesem Falle von der Seitenwand aus, ohne zu stossen, während, bei gewöhnlicher Art zu destilliren, sehr heftiges Stossen stattfindet, wodurch die Retorte leicht zerbrochen werden kann. Einlegen von Platindraht hilft in letzterem Falle etwas, doch nicht sicher. Dagegen geht die Destillation der Schwefelsäure im Sandbade auf leichte und gefahrlose Weise von statten, wenn man die Retorte auf eine etwa zollhohe Lage von Holzasche in die Capelle setzt, und sie dann ringsum sehr hoch herauf mit Sand umschüttet. 2. Zerstörende, verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz und organische Stoffe überhaupt. 3. Erhitzung beim Vermischen mit Wasser. 4. Contraction eines Gemisches von Schwefelsäurehydrat und Wasser. Man misst die beiden Mischbestandtheile in graduirten Cylindern ab, und misst dann das Volumen des Gemisches. 5. Bildung der krystallisirten Hydrate durch Abkühlung der englischen und Nordhäuser Schwefelsäure unter 0°. 6. Verhalten des Schwefelsäurehydrats gegen Schnee und Eis. Man vermischt rasch 4 Thle. Schwefelsäurehydrat mit 1 Thl. gestossenem Eis. Ein in das Gemenge gebrachtes Thermometer steigt bis gegen 100° C. — Man vermischt ferner 1 Thl. Säure mit 4 Thln. Eis. Das hineingebrachte Thermometer fällt bis gegen — 20° C.

Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

Man kennt zwei Verbindungsstufen des Schwefels mit Wasserstoff. Diese sind:

	H	S
HS = Schwefelwasserstoff	1	16
HS ₂ = Doppelt-Schwefelwasserstoff . . .	1	32

Schwefel
und Was-
serstoff.

Schwefelwasserstoff.

Syn. Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure,
Wasserstoffsulfid.

Formel HS. Aeq. 17. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 5,88, Schwefel 94,12.
Specif. Gewicht 1,1912 (Atmosph. Luft = 1).

Das Wasserstoffsulfid oder der Schwefelwasserstoff ist ein vollkommen farbloses, durchsichtiges, coërcibles Gas von einem höchst unangenehmen, stinkenden, dem fauler Eier ähnlichen Geruch und herbem, widerlichem Geschmack. Es ist nicht athembar, und wirkt auf den thierischen Organismus, schon in geringerer Menge eingethmet, als Gift, indem es das Blut zersetzt. Das Schwefelwasserstoffgas ist brennbar, und verbrennt mit blauer Flamme zu schwefliger Säure und Wasser. Um das Schwefelwasserstoffgas zu entzünden, genügt es, dasselbe mit einer glimmenden Kohle in Berührung zu bringen. Wird die Verbrennung des Gases in

Eigen-
schaften.

einem engen hohen Cylinder vorgenommen, so setzt sich ein Theil des Schwefels unverbrannt an den Wandungen des Cylinders ab. Das Wasserstoffsulfid ist eine sogenannte Sulfosäure, d. h. eine Schwefelverbindung, welche mit gewissen anderen Schwefelverbindungen einiger Metalle salzartige Verbindungen eingeht (siehe Sulfosalze). Lackmuspapier, feucht in das Gas gebracht, wird davon geröthet. Wenn das Schwefelwasserstoffgas einem Drucke von 15 bis 16 Atmosphären ausgesetzt wird, so verdichtet es sich auch schon bei gewöhnlicher Temperatur zu einer farblosen, sehr beweglichen leichten Flüssigkeit von 0,9 specifischem Gewicht, welche bei einer künstlichen Kälte von -85° C. krystallinisch erstarrt, aber bei Aufhebung des Druckes unter Explosion wieder Gasgestalt annimmt.

Schwefelwasserstoffwasser.

In Wasser ist das Schwefelwasserstoffgas löslich, und zwar nimmt ersteres je nach der Temperatur 2 bis 3 Volumina des Gases auf. Die Lösung des Schwefelwasserstoffgases in Wasser, die *Aqua hydrothionica*, oder Schwefelwasserstoffwasser, besitzt Geruch und Geschmack des Gases. Durch Einwirkung der atmosphärischen Luft wird es milchig, indem der Sauerstoff der atmosphärischen Luft sich mit dem Wasserstoffe zu Wasser vereinigt, und der Schwefel in sehr fein vertheiltem Zustande abgeschieden wird. Aus diesem Grunde muss man das Schwefelwasserstoffwasser, um es unzersetzt zu erhalten, in sehr gut verschlossenen, völlig gefüllten und umgekehrten Flaschen aufbewahren. Durch Kochen kann man den ganzen Gasgehalt aus dem Wasser austreiben.

Zersetzungen desselben.

Das Wasserstoffsulfid ist eine leicht zersetzbare Verbindung. Durch Glühhitze wird es theilweise in Wasser und Schwefel zersetzt. Chlor, Brom und Jod zersetzen es ebenfalls in sich abscheidenden Schwefel und in Chlor-, Brom- und Jodwasserstoffsäure. Sind Chlor, Brom und Jod im Ueberschusse vorhanden, so verbinden sich diese mit dem abgeschiedenen Schwefel. Mit rauchender Salpetersäure zusammengebracht, zersetzt sich das Gas unter Explosion und Abscheidung von Schwefel und Entweichen salpetriger Säure.

Ueberlässt man ein Gemenge von Schwefelwasserstoffgas und Luft in einer grossen Flasche in Berührung mit etwas Baumwolle oder einem sonstigen porösen Körper längere Zeit sich selbst, und zwar bei einer Temperatur von etwa 40 bis 50° C., so bildet sich Schwefelsäure. Diese Thatsache erklärt das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten, wo sich in der Natur Schwefelwasserstoff entwickelt.

Verhalten des Schwefelwasserstoffs zu Metallen und Metalloxyden.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas ebenfalls, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen ($M = \text{Metall}, M + SH = MS + H$). Silber, Blei und Kupfer werden in schwefelwasserstoffhaltiger Luft geschwärzt; sie laufen an, weil sie sich oberflächlich mit einer Schicht von Schwefelmetall überziehen.

Dieselbe Zersetzung erleiden auch die Auflösungen gewisser Metall-

oxyde, wenn sie mit Schwefelwasserstoffgas oder mit Schwefelwasserstoffwasser zusammengebracht werden. Der Sauerstoff der Metalloxyde verbindet sich mit dem Wasserstoff des Wasserstoffsulfids zu Wasser, während der Schwefel des letzteren sich mit den Metallen zu Schwefelmetallen vereinigt. Nennen wir M ein beliebiges Metall, so erfolgt die Zersetzung nach folgender Formelgleichung: $MO + HS = MS + HO$.

Da viele der durch die Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf Metalloxyde gebildeten Schwefelmetalle in Wasser unauflöslich sind, so fallen sie alsogleich in Gestalt von Niederschlägen aus den Lösungen heraus, und da diese Niederschläge oft sehr charakteristisch gefärbt sind, so findet das Schwefelwasserstoffgas ebensowohl als auch die Auflösung desselben in Wasser: das Schwefelwasserstoffwasser, in der analytischen Chemie eine ausgedehnte Anwendung zur Erkennung ebensowohl, wie zur Scheidung der Metalloxyde. So wird Antimonoxyd dadurch orangeroth, Bleioxyd schwarz, Zinkoxyd weiss, arsenige Säure gelb aus den Auflösungen niedergeschlagen. So kann man in einer Auflösung die geringsten vorhandenen Spuren von Bleioxyd durch die braune oder schwarze Färbung erkennen, welche dieselbe annimmt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelwasserstoffgas versetzt wird, während umgekehrt mit Bleilösung getränkte Papierstreifen das empfindlichste Reagens auf Schwefelwasserstoff sind. Enthält die Luft, ein Gasgemenge, oder eine Flüssigkeit, nur ein Minimum dieses Gases, so werden hineingebrachte Streifen solchen Papieres sogleich geschwärzt oder gebräunt.

Praktische Anwendung davon.

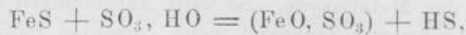
Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur vorzüglich in gewissen Mineralwässern, die man Schwefelwässer oder Schwefelquellen nennt, und von denen die wichtigsten die von Aachen, Eilsen, Nenndorf, Baden bei Wien, Weilbach, Burtscheid in Deutschland, und von Bagnères, Barèges, Bonnes, Abano und Harrowgate in Frankreich, Italien und England sind. Schwefelwasserstoff findet sich ferner überall da, wo schwefelhaltige organische Stoffe in Fäulniss übergehen, daher in der Nähe von Cloaken u. dergl. Da das Gas, wie oben bemerkt, sehr giftig ist, und nach Versuchen $\frac{1}{100}$ dieses Gases in der Luft hinreichend ist, um einen Hund zu tödten, so erklärt es sich hieraus, warum Arbeiter, welche Abtrittgruben zu entleeren haben, oft der Gefahr, von dem Gase getödtet zu werden, ausgesetzt sind. Als Gegenmittel nach solchen Vergiftungen wendet man Chlor an, welches man in Form von Chlorkalk benützt, der in groben Stücken in mit Essig getränkte Tücher eingewickelt wird, welche man den Kranken vor Mund und Nase hält.

Vorkommen.

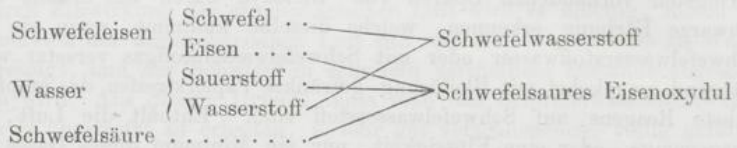
Bildung und Darstellung. Schwefel und Wasserstoff vereinigen sich direct, wenn man Schwefeldampf und Wasserstoffgas über glühende poröse Substanzen, wie Bimsstein oder Kieselerde leitet; ausserdem entsteht Schwefelwasserstoff, wenn man Schwefeldampf und Wasserdampf in gleicher Weise

Bildung und Darstellung.

behandelt, und wenn überhaupt Schwefel und Wasserstoff in *statu nascenti* zusammenkommen; so bei der Zersetzung der Schwefelmetalle durch Säuren, und wenn man Wasserstoffgas über erhitzte Schwefelmetalle leitet. Auch bei der Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf ein Gemenge von Wasser und Zink wird Schwefelwasserstoff gebildet (s. S. 166). Die gewöhnlichste Methode, das Schwefelwasserstoffgas darzustellen, besteht darin, eine Verbindung des Schwefels mit Eisen, das sogenannte Einfach-Schwefeleisen, durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen. Es wird hierbei Wasser zersetzt; der Wasserstoff desselben tritt an den Schwefel und bildet Schwefelwasserstoff; der Sauerstoff verbindet sich mit dem Eisen zu Eisenoxydul, welches sich sogleich mit der Schwefelsäure zu Eisenvitriol oder schwefelsaurem Eisenoxydul vereinigt. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung:



und durch nachstehendes Schema veranschaulicht:



Wenn man vollkommen reines Schwefelwasserstoffgas bereiten will, so eignet sich das Schwefeleisen zur Darstellung nicht, da es meist etwas metallisches Eisen enthält, welches mit Schwefelsäure Wasserstoff entwickelt, der sich dem Schwefelwasserstoff beimischt. Man nimmt dann Schwefelantimon, und zersetzt dasselbe durch Chlorwasserstoffsäure, wodurch Chlorantimon und Schwefelwasserstoff entsteht. Auch das Schwefeleisen kann man statt durch Schwefelsäure durch Chlorwasserstoffsäure zersetzen. Das Gas muss über warmem Wasser aufgefangen werden.

Volumverhältnisse.

Wenn Zinn in Schwefelwasserstoffgas geschmolzen wird, so wird dem Gase aller Schwefel entzogen, indem sich Schwefelzinn bildet, und es bleibt ein dem Schwefelwasserstoffgase gleiches Volumen Wasserstoffgas zurück. Es enthält sonach ein Volumen HS ein Volumen H.

Zieht man von der Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffgases, d. h. einem Volumen,

1 Vol. HS	1,1912
1 „ H ab	0,0692

so bleibt . .	1,1220

1 Vol. Schwefeldampf ist aber 2,200. Theilen wir diese Zahl durch 2, so erhalten wir:

$$\frac{2,2000}{2} = 1,100,$$

Doppelt-Schwefelwasserstoff.

181

eine Zahl, welche mit 1,1220 nahe genug übereinstimmt, um Grund zu haben, anzunehmen, dass 1 Vol. HS besteht aus:

$\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf	. . . 1,1000
1 „ Wasserstoff	. . . 0,0692
1 „ Schwefelwasserstoff	1,1692,

oder dass 2 Volumina Schwefelwasserstoffgas durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf entstehen. In der That stimmt auch die aus obigen Prämissen berechnete procentische Zusammensetzung des Schwefelwasserstoffgases mit der gefundenen genügend überein.

Doppelt-Schwefelwasserstoff.

Syn. Wasserstoffschwefel, Hydrothionige Säure,
Wasserstoffsupsulfid.

HS₂. Diese Formel ist hypothetisch.

Gelbe, schwere, ölige Flüssigkeit von durchdringendem, die Augen zu Thränen reizendem Geruch und scharfem Geschmack, die Haut weiss färbend, brennbar, und, entzündet mit blauer Schwefelflamme brennend. Schwerer wie Wasser, von 1,769 specif. Gew., und in selbem unlöslich. Zersetzt sich von selbst in Schwefelwasserstoffgas und in sich krystallisirt ausscheidenden Schwefel. Diese Zersetzung wird durch Wärme sowie durch alle jene Agentien, welche die Zersetzung des Wasserstoffsuperoxydes bewirken, wie Kohle, Platin, Gold, Braunstein, Silberoxyd u. a. m., beschleunigt, durch die Gegenwart von Säuren aber, ebenfalls wie beim Wasserstoffsuperoxyd, verlangsamt. Da es sehr schwierig ist, den Wasserstoffschwefel vollkommen rein zu erhalten, ist seine Zusammensetzung noch nicht mit Sicherheit festgestellt; die vielen Analogien mit dem Wasserstoffsuperoxyd machen es aber wahrscheinlich, dass seine Formel der des Wasserstoffsuperoxyds analog, oder dass es Wasserstoffsuperoxyd sei, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

Eigenschaften.

Die freiwillige Zersetzung des Wasserstoffschwefels in Schwefelwasserstoff und Schwefel erfolgt auch bei Gegenwart von etwas Wasser in zugeschmolzenen Röhren, wo der freiwerdende Schwefelwasserstoff durch den starken Druck liquid wird. Hierauf gründet sich eine Methode der Darstellung des liquiden Schwefelwasserstoffs.

Darstellung. Man erhält den Wasserstoffschwefel durch Eingiessen einer Lösung von mehrfach Schwefelcalcium oder Schwefelkalium in schwach erwärmte verdünnte Chlorwasserstoffsäure, wobei die Flüssigkeit milchig wird und der Wasserstoffschwefel als eine gelbe ölige Schicht zu Boden sinkt.

Darstellung.