

## S c h w e f e l.

Symb. S. Aequivalentgewicht = 16. Atomgewicht S = 32. Molekulargewicht SS = 64. Volumgewicht (specif. Gewicht des Dampfes Wasserstoff 1) bei 860° C. 32; Specif. Gewicht (atmosph. Luft = 1) bei 860° C. 2,216. Specif. Gewicht des festen; krystallisirt: 2,045, amorph: 1,975 (Wasser = 1).

Der Schwefel ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper von eigenthümlich blassgelber Farbe, geschmack-, geruchlos und unlöslich in Wasser. Er kann alle drei Aggregatzustände annehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur fest und spröde, schmilzt er bei + 111° C. zu einem dünnflüssigen gelben Liquidum, bei 160° C. wird dieses Fluidum braun und zähflüssiger, bei 200° C. dunkelbraun und ganz zäh, bei 400° C. verwandelt sich der Schwefel, nachdem er kurz zuvor wieder dünnflüssiger war, unter der Erscheinung des Siedens in ein braungelbes Gas, welches einen 500 mal grösseren Raum als der feste Schwefel einnimmt. Der Schwefel ist also destillirbar. Wenn sich der Schwefeldampf mit kalter Luft vermischt, so verdichtet er sich in Gestalt eines feinen gelben Pulvers: Schwefelblumen. Wird der geschmolzene Schwefel rasch abgekühlt, so erstarrt er zu einer compacten Masse von körnig krystallinischem Gefüge, die, in Formen gegossen, den sogenannten Stangenschwefel darstellt; findet dagegen das Erkalten nur allmählich statt, so krystallisirt er in wohlausgebildeten, langen, glänzenden, durchscheinenden, hochgelben, schiefen Prismen mit rhombischer Basis, welche dem fünften (monoklinoëdrischen) Krystallsysteme angehören. Diese Krystalle, anfangs biegsam und durchsichtig, werden sehr bald matt und spröde, wobei sie die Farbe des gewöhnlichen Schwefels annehmen. Auch der natürlich vorkommende Schwefel stellt zuweilen sehr regelmässige, wohlausgebildete Krystalle dar; diese Krystalle zeigen aber eine wesentlich andere, einem anderen Krystallsysteme angehörende Form. Die herrschende Form derselben ist ein gerades Rhombenocäeder des vierten (rhombischen) Krystallsystems. Dieselbe Form zeigen die Krystalle, welche durch Verdunstung der Auflösung des Schwefels in gewissen Auflösungsmitteln erhalten werden. Der Schwefel ist sonach dimorph (S. 65).

Wenn man geschmolzenen Schwefel in kaltes Wasser tropfen lässt, so erhält man eine schön hochgelbe, durchsichtige, plastische, knetbare Masse, welche ihre Weichheit einige Zeit lang behält: den amorphen, plastischen Schwefel, dessen specif. Gewicht 1,957 ist, während das des krystallisirten 2,0454 beträgt. Derselbe nimmt nach einigen Tagen die Härte und Sprödigkeit des gewöhnlichen Schwefels an. Wird der weiche Schwefel bis auf 100° C. erwärmt, so erstarrt er in wenig Augenblicken. Der Schwefel erscheint daher in drei allotropischen Zuständen:

Eigenschaft.

Schwefelblumen.

Stangenschwefel.

Der Schwefel ist dimorph.

Amorpher, plastischer Schwefel.

Allotropi-  
sche Zu-  
stände des  
Schwefels.

1. octaëdrischer Schwefel,  $\alpha$ -Schwefel genannt,
2. prismatischer Schwefel,  $\beta$ -Schwefel "
3. amorpher Schwefel,  $\gamma$ -Schwefel "

Schwefel-  
milch.

Wenn der Schwefel aus gewissen seiner chemischen Verbindungen durch Säuren gefällt wird, so scheidet er sich in Gestalt eines gelblich-weißen, sehr feinen, leichten Pulvers aus, welches unter dem Namen Schwefelmilch, *Lac sulfuris praecipitatum*, in der Pharmacie bekannt ist. Zuweilen aber wird er durch Zersetzung seiner Verbindungen, namentlich der Schwefelmetalle durch Säuren, in der Gestalt einer grauen schwammigen zähen Masse erhalten.

Der Schwefel ist Nichtleiter der Elektrizität und schlechter Wärmeleiter. Eine Stange desselben, in der warmen Hand gehalten, lässt ein eigenthümlich knisterndes Geräusch hören, gerieben wird er sehr stark elektrisch.

Die besten  
Lösungsmittel  
für  
Schwefel  
sind Schwefelkohlenstoff und Chlor-  
schwefel.

Wasser löst, wie bereits weiter oben erwähnt wurde, den Schwefel nicht auf, Alkohol, Aether, ätherische Oele, Ammoniak lösen ihn schwierig, ebenso fette Oele, dagegen wird er von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, welche beiden Stoffe seine besten Lösungsmittel sind, reichlich aufgenommen; doch ist zu bemerken, dass, nach starkem Erhitzen rasch abgekühlter Schwefel, in Schwefelkohlenstoff sich nicht löst. Schmilzt man solchen Schwefel und lässt ihn langsam abkühlen, so wird er wieder löslich.

Aus der Auflösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt er beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Rhombenoctaëdern des vierten Krystallsystems.

Beim Ver-  
brennen des  
Schwefels  
wird schweflige Säure  
gebildet,

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper, d. h. er vermag sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung zu vereinigen. Wenn der Schwefel an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich und verbrennt mit blassblauer Flamme zu schwefliger Säure, welcher der bekannte Geruch des brennenden Schwefels zukommt. Auch bei dem Verbrennen des Schwefels in Sauerstoffgas wird nur schweflige Säure gebildet. Der Schwefel hat nächst dem Sauerstoff wohl die grösste Affinität zu anderen Elementen und vereinigt sich mit den meisten Metalloiden und Metallen oft in mehreren Verhältnissen. Mit den meisten Metallen verbindet sich der Schwefel sehr leicht, mit einigen sogar unter Licht- und Wärmeentwicklung, Kupfer und Silber verbrennen in Schwefeldampf, wie Eisen im Sauerstoffgas.

mit einigen  
Metallen  
verbindet er  
sich unter  
Feuerer-  
scheinung.

Vermöge seiner Eigenschaft, brennend der atmosphärischen Luft den Sauerstoff rascher und vollständiger als ein anderer Körper zu entziehen und dabei eine Gasart, die schweflige Säure, zu bilden, welche die Verbrennung der Körper nicht unterhält (siehe unten), kann brennender Schwefel als feuerlöschendes Mittel benutzt werden, namentlich bei Schornsteinbränden.

Vorkom-  
men.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich in der Natur sehr verbreitet und zwar theils frei als solcher, theils an andere Elemente chemisch

gebunden. Der freie, gediegene Schwefel findet sich im Mineralreiche vorzugsweise im Flötzgebirge, im Kalkstein, Gyps und Mergel, zuweilen ganz rein und in sehr regelmässigen Krystallen, zuweilen innig gemengt mit erdigen Massen. Die Hauptfundorte des krystallisirten sind bei Urbino, Reggio in Italien, Girgenti in Sicilien, Radoboy in Croatien, — des erdigen: Italien, Mähren und Polen. In vulcanischen Gegenden findet er sich als ein Product der vulcanischen Thätigkeit an den Kratern erloschener Vulcane, den sogenannten Solfataren, so namentlich in Sicilien, aus welchem Lande nahezu  $\frac{9}{10}$  des technisch angewandten Schwefels kommen. Die häufigsten im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind gewisse Schwefelmetalle, die in der Mineralogie unter den Namen Kiese und Blenden bekannten Mineralien, sowie gewisse schwefelsaure Salze, worunter in erster Linie der, ganze Gebirge bildende Gyps zu nennen ist. — Im Pflanzenreiche und Thierreiche findet sich kein gediegener Schwefel, wohl aber an andere Elemente gebunden. Im Pflanzenreiche ist der Schwefel Bestandtheil der in den Pflanzen sehr verbreiteten eiweissartigen Körper, sowie gewisser flüchtiger, durchdringend riechender und blasenziehender Oele, wie des Senföls, Knoblauch-, Cochlearia- und Stinkasantöls; ferner ist er in den Pflanzensäften in der Form gewisser schwefelsaurer Salze enthalten. Im Thierreiche findet er sich ebenfalls als Bestandtheil der eiweissartigen Körper: der sogenannten Blutbildner, des Eiweiss- und Faserstoffs, der leimgebenden Gewebe, der Muskeln, der Haare, ferner als integrierender Bestandtheil gewisser wichtiger Gallenstoffe und anderer schwefelhaltiger Körper, wie z. B. des Cystins, endlich auch in der Form schwefelsaurer Salze.

Im Mineralreiche,

im Pflanzenreiche,

im Thierreiche.

**Gewinnung.** Der Schwefel wird im Grossen durch Reinigung des natürlich vorkommenden Schwefels gewonnen. Dies geschieht durch eine doppelte Destillation, von welcher die eine an Ort und Stelle sehr unvollkommen ausgeführt wird und den rohen Schwefel des Handels liefert, der noch 10 bis 15 Proc. erdiger Verunreinigungen enthält. Dieser rohe Schwefel wird hierauf gewöhnlich einer zweiten Destillation unterworfen, bei welcher er je nach Umständen entweder als Stangenschwefel, oder in der Form eines gelben Pulvers: der Schwefelblumen, erhalten wird. Auch aus Schwefelkies, einer als Mineral vorkommenden Verbindung des Eisens mit Schwefel, wird durch Destillation Schwefel gewonnen.

Gewinnung.

Der im Handel vorkommende Schwefel ist zuweilen mit fremdartigen Stoffen verunreinigt. Die gewöhnlichen derartigen Verunreinigungen sind Selen und Schwefelarsen; eine im spanischem Rohschwefel, durch Destillation kupferhaltiger Schwefelkiese erhalten, vorkommende ist die mit Thallium, einem seltenen Metalle. Die käuflichen Schwefelblumen reagiren von etwas anhängender Schwefelsäure gewöhnlich etwas sauer. Durch Waschen können sie davon befreit werden, indem man sie nämlich wiederholt mit Wasser abspült (*Flores sulfuris loti* der Pharmacie).

Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Schwefels.

Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

## Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Die ältere Theorie, welche basische, saure, indifferente und salzartige Oxyde unterscheidet und saure Oxyde solche Sauerstoffverbindungen nennt, welchen das Vermögen zukommt, durch chemische Bindung von Wasser in Säuren überzugehen, nimmt sieben Oxyde des Schwefels an, welche sämmtlich in dem oben angedeuteten Sinne als saure Oxyde zu bezeichnen wären. Es sind dies folgende:

	Schwefel	Sauerstoff
$S_2 O_2 =$ Dithionige Säure, Unterschweifige Säure	32	: 16
$S_5 O_5 =$ Pentathionsäure . . . . .	80	: 40
$S_4 O_5 =$ Tetrathionsäure . . . . .	64	: 40
$S_3 O_5 =$ Trithionsäure . . . . .	48	: 40
$S O_2 =$ Monothionige Säure, Schweflige Säure .	16	: 16
$S_2 O_5 =$ Dithionsäure, Unterschweifelsäure . . .	32	: 40
$S O_3 =$ Schwefelsäure, Monothionsäure . . . .	16	: 24

Dazu ist aber mancherlei, den unbedingten Werth obiger Formel-  
ausdrücke Beschränkendes zu bemerken. Von den genannten Säuren  
sind die unterschweifige, die Trithionsäure, die Tetrathionsäure und die  
Pentathionsäure weder als Anhydride noch als sogenannte Hydrate be-  
kannt, sondern hypothetisch von der gegebenen Zusammensetzung in den  
Salzen angenommen. Von der schwefligen Säure kennt man genauer  
das Anhydrid und die Salze, das freie Hydrat: die eigentliche Säure aber  
nicht; von der Unterschweifelsäure das Hydrat und die Salze, aber nicht  
das Anhydrid und nur von der Schwefelsäure Anhydrid und Hydrat: oder  
eigentliche Säure.

Es sprechen fernerhin gewichtige Gründe dafür, die Formeln der  
beiden Säuren, in welchen nach den oben gegebenen Formeln nur 1 Aeq.  
Schwefel enthalten wäre, zu verdoppeln, da nur so die Verhältnisse bei  
der Bildung ihrer Salze eine naturgemässe und einfache Deutung finden  
können. Es sind endlich einige dieser supponirten Oxyde noch so un-  
vollkommen studirt und ihre Constitution erscheint noch so wenig auf-  
geklärt, dass wir den obigen Zahlenverhältnissen keine andere Bedeutung  
zuerkennen dürfen, wie die, die relativen Gewichte der Bestandtheile der  
fraglichen Verbindungen auf den einfachsten Ausdruck zurückzuführen.  
Die neuere Theorie erfordert nämlich die Verdopplung aller dieser  
Formeln, da dadurch, ebenso wie bei der schwefligen und der Schwefel-  
säure, ihr Verhalten zu Basen am besten und einfachsten erklärt wird.

## Schweflige Säure. Monothionige Säure.

Syn.: Schwefligsäureanhydrid.

$S_2O_4$	$SO_2$
Aequivalentgewichtsformel	Atomistische Molekularformel
Aequivalentgewicht = 64. Molekulargewicht = 64. Volumgewicht (specif. Gew. H = 1) 32. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) 2,217 berechnet; 2,247 gefunden; der liquiden (Wasser = 1) 1,49. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 50,0, Sauerstoff 50,0.	

Die schweflige Säure stellt unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen, ein farbloses Gas dar von dem bekannten erstickenden Geruche des brennenden Schwefels. Es besitzt einen sehr unangenehmen, lange haftenden Geschmack und wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane ein, bewirkt sehr heftigen Husten und kann selbst Erstickungszufälle veranlassen. Thiere sterben in diesem Gase. Ebenso wenig wie die Respiration unterhält es die Verbrennung der Körper. Brennende Körper verlöschen in diesem Gase augenblicklich (daher die Anwendung brennenden Schwefels als Feuerlöschmittel).

Eigen-  
schaften.

Das schwefligsaure Gas ist coërcibel. Schon bei  $-10^{\circ}C$ . und ohne Anwendung stärkeren Druckes, ebenso aber auch ohne Anwendung von Kälte, bei einem Drucke von 3 Atmosphären wird es zu einer dünnen, farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei ihrer Verdunstung eine Kälte von  $-50^{\circ}C$ . bis  $-60^{\circ}C$ . erzeugt und bei  $-75^{\circ}C$ . krystallinisch erstarrt. Das spezifische Gewicht der liquiden schwefligen Säure ist = 1,49.

Liquide  
schweflige  
Säure.

Von Wasser wird das schwefligsaure Gas in grosser Menge absorbirt und zwar vermag Wasser von  $8^{\circ}C$ . sein 58,6faches Volumen an diesem Gase aufzunehmen. Die Auflösung desselben in Wasser, die wässerige schweflige Säure, wahrscheinlich das Hydrat, d. h. die eigentliche schweflige Säure:  $H_2S_2O_6$ , enthaltend, besitzt Geruch und Geschmack der gasförmigen, nimmt aber an der Luft sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Sowohl in gasförmigem Zustande als auch in wässriger Lösung besitzt die schweflige Säure die Eigenschaft, auf viele gefärbte Pflanzen- und Thierstoffe bleichend zu wirken, die Farbe der entfärbten Stoffe wird aber durch Behandlung mit stärkeren Säuren, Aether, ätherischen Oelen, Benzol und anderen Stoffen mehr, wieder hergestellt. Wegen dieser bleichenden Eigenschaften der schwefligen Säure werden die Dämpfe brennenden Schwefels als Bleichmittel bei Strohflechten, bei Seide und Wollenzeugen und zum sogenannten Schwefeln (Bleichen) des Hopfens angewandt.

Wässrige  
schweflige  
Säure.

Setzt man eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure in Wasser längere Zeit einer Temperatur von  $0^{\circ}$  aus, oder leitet man schwefligsaures Gas in Wasser, welches durch Einstellen in Eis oder Schnee erkältet ist,

Hydrat der  
schwefligen  
Säure.

so bildet sich eine blätterig-krystallinische Masse, eine chemische Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser, welche nach der Formel  $S_2O_4 \cdot 30HO$  (?) zusammengesetzt zu sein scheint, doch schwanken die Angaben über seine Zusammensetzung. Bei  $+4^\circ C.$  schmelzen diese Krystalle unter Entweichen von schwefligsaurem Gas. Diese Verbindung scheint sich auch beim Erkälten von feuchtem schwefligsaurem Gas und beim Verdampfen der liquiden schwefligen Säure zu bilden.

Die schweflige Säure ist ein sehr kräftiges Reductionsmittel.

Die schweflige Säure wird durch Glühhitze nicht zersetzt. Erhitzt man wässrige schweflige Säure in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis auf  $160^\circ C.$  bis  $200^\circ C.$ , so zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefel, letzterer wird dabei zum Theil als in Schwefelkohlenstoff unlöslicher, amorpher, zum Theil als darin löslicher krystallisirbarer erhalten. Ist zugleich ein Metall zugegen, so bildet sich Schwefelmetall. Zum Sauerstoff besitzt sie unter gewissen Bedingungen grosse Affinität, indem sie sich damit zu Schwefelsäure oxydirt, doch bleiben trockenes schwefligsaures Gas und trockenes Sauerstoffgas gemengt, ohne alle Einwirkung auf einander. Leitet man aber ein Gemenge beider Gase durch eine glühende, mit Platinschwamm gefüllte Röhre, so vereinigen sie sich zu Schwefelsäureanhydrid. Ebenso nimmt die schweflige Säure in wässriger Lösung sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich dadurch in eine verdünnte Auflösung von Schwefelsäure. Auch durch andere Oxydationsmittel wird die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt, so durch Salpetersäure, Jodsäure, gewisse Metalloxyde. Bleisuperoxyd mit dem trockenen Gase zusammengebracht erglüht von selbst und wird zu weissem schwefelsauren Blei ( $2PbO_2 + S_2O_4 = Pb_2S_2O_8$ ). Die schweflige Säure ist überhaupt eines der kräftigsten Desoxydations- oder Reductionsmittel.

Schwefligsaure Salze.

Die schweflige Säure bildet mit den Basen die schwefligsauren Salze und zwar solche, die 1 Aeq., und solche, die 2 Aeq. Metalle enthalten; sie muss demnach 2 durch Metalle vertretbare Wasserstoffatome als sogenanntes Hydrat enthalten; zwar ist letzteres als solches nicht darstellbar, da es, sowie es frei wird, sofort in Schwefligsäureanhydrid und Wasser zerfällt, allein aus der Zusammensetzung ihrer Salze ergibt sich, dass die Formel der eigentlichen schwefligen Säure  $H_2S_2O_6$  oder in atomistisch-molekularer Ausdrucksweise  $H_2S_2O_3$  sein muss. Durch stärkere Säuren, wie Schwefelsäure etc., werden die schwefligsauren Salze unter Aufbrausen und Entwicklung von schwefligsaurem Gas zersetzt. Sie gehört demnach zu den schwächeren Säuren.

Vorkommen.

Vorkommen. Die schweflige Säure wird aus manchen Vulkanen als Gas in beträchtlicher Menge ausgestossen. Wenn man berücksichtigt, dass sich der natürlich vorkommende Schwefel vorzugsweise in der Nähe von Vulkanen findet und dass die schweflige Säure das Verbrennungsproduct des Schwefels ist, so kann man über die Entstehung der vulcanischen schwefligen Säure nicht im Zweifel sein.

Darstellung.

Darstellung. Die Methoden zur Darstellung der schwefligen Säure lassen sich auf zwei Principien zurückführen: 1. man oxydirt den

Schwefel zu schwefliger Säure, a. durch Verbrennen des Schwefels in der Luft oder im Sauerstoffgase, b. durch Erhitzen von Mangansuperoxyd oder Braunstein mit Schwefel ( $4 \text{ Mn O}_2 + \text{S}_2 = 4 \text{ Mn O} + \text{S}_2 \text{ O}_4$ ), von Kupferoxyd mit Schwefel ( $4 \text{ Cu O} + 4 \text{ S} = 2 \text{ Cu}_2 \text{ S} + \text{S}_2 \text{ O}_4$ ); oder 2. man reducirt die Schwefelsäure zu schwefliger Säure a. durch Metalle, wie Kupfer, Quecksilber ( $2 \text{ Cu} + 2 (\text{H}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_8) = \text{Cu}_2 \text{ S}_2 \text{ O}_8 + 4 \text{ H O} + \text{S}_2 \text{ O}_4$ ), oder b. durch Kohle oder durch Schwefel.

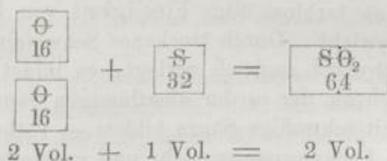
Die Gemenge von Braunstein oder Kupferoxyd und Schwefel, oder von Schwefelsäure und Metallen müssen erhitzt werden. Will man die schweflige Säure als Gas auffangen, so muss dies über Quecksilber geschehen, da sie von Wasser begierig absorbirt wird; zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure muss das Gas von Schwefelsäure, die bei der Darstellung desselben aus Schwefelsäure und Metallen, in Spuren mit übergerissen wird und von Wasser befreit, hierauf durch ein in einer Kältemischung stehendes Gefäss geleitet werden, wo es sich verdichtet. Zur Darstellung der wässerigen schwefligen Säure leitet man das Gas in frisch ausgekochtes destillirtes Wasser, welches die Gefässe nahezu erfüllt, bis zur Sättigung rasch ein und bewahrt die gesättigte Lösung in völlig gefüllten Flaschen auf.

Volumetrische Zusammensetzung. Wenn Schwefel in Sauerstoff verbrannt wird, so ändert sich das Volumen des Gases nicht. Es muss sonach das schwefligsaure Gas ein ihm gleiches Volumen Sauerstoff enthalten.

Volumverhältnisse.

Das Volumgewicht des schwefligsauren Gases ist . . . . .	32
Das des Sauerstoffs . . . . .	16
bleibt als Rest 16	

Dies aber ist  $\frac{1}{2}$  Volumen Schwefeldampf. Demnach enthält die schweflige Säure  $\frac{1}{2}$  Vol. Schwefeldampf und 1 Vol. Sauerstoffgas zu einem Volumen verdichtet, oder es enthalten zwei Vol. schwefligsaures Gas 1 Volumen Schwefeldampf und 2 Vol. Sauerstoffgas. Graphisch:



Es vereinigen sich demnach 2 Vol. = 32 Gewthln. Sauerstoff mit 1 Vol. = 32 Gewthln. Schwefeldampf zu 2 Vol. = 64 Gewthln. schwefligsaurem Gase; das Gewicht eines Volumens der Verbindung berechnet sich daher zu  $\frac{64}{2} = 32$ ; der Versuch lieferte eine annähernde Zahl, die

von dem berechneten Werthe deshalb etwas mehr als gewöhnlich abweicht, weil das schweflige Gas, als ein sehr leicht verdichtbares, dem Mariotte'schen Gesetze nicht mehr genau folgt, d. h. weil sein Volumen nicht mehr ganz genau proportional dem Drucke ist, unter welchem es steht. Aus dieser Betrachtung ersieht man auch, dass 1 Volumen Schwefeldampf genau noch einmal so schwer ist als 1 Vol. Sauerstoffgas. Die Volumgewichte stehen in dem Verhältnisse der Aequivalente.

### Schwefelsäureanhydrid.

Syn.: Wasserfreie Schwefelsäure.

$S_2O_6$	$SO_3$
Aequivalentgewichtsformel.	Atomistische Molekularformel.
Aequivalentgewicht = 80. Molekulargewicht = 80. Specif. Gewicht: 1,9546 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Schwefel 40, Sauerstoff 60.	

Eigen-  
schaften.

Das Schwefelsäureanhydrid stellt eine weisse, schnee- oder amianth-ähnliche, aus feinen glänzenden Nadeln bestehende Masse dar, welche an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstösst, indem sie eine sehr bedeutende Dampftension besitzt, d. h. schon bei gewöhnlicher Temperatur grosse Neigung zeigt, Gasgestalt anzunehmen. Sie ist leicht schmelzbar, allein über Schmelzpunkt und Siedepunkt stimmen die Angaben der Beobachter nicht überein. Die wasserfreie Schwefelsäure zieht, wie alle Anhydride, mit grösster Begierde Wasser auch aus der Luft an, vereinigt sich mit selbem chemisch und verwandelt sich dadurch in Schwefelsäure. Wirft man etwas davon in Wasser, so entsteht ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen eingetaucht hätte. Bei der Vereinigung des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser wird eine beträchtliche Menge Wärme entwickelt. Lässt man einen Tropfen Wasser in eine Flasche mit wasserfreier Schwefelsäure fallen, so findet Lichtentwicklung und Explosion statt. Mit Chlornatrium der Destillation unterworfen, giebt das Schwefelsäureanhydrid eine Verbindung von der Formel  $S_2O_5Cl$ , die Monochlorschwefelsäure, eine farblose ölige Flüssigkeit von 145° C. Siedepunkt und 1,762 specif. Gewicht. Durch trockenes Schwefelwasserstoffgas wird das Schwefelsäureanhydrid sogleich zerlegt, es bildet sich Wasser und Schwefel scheidet sich ab, der in der überflüssigen Säure sich mit blauer Farbe löst und damit schweflige Säure bildet; es röthet in vollkommen trockenem Zustande Lackmuspapier nicht und verbindet sich mit Schwefel und Jod. In Schwefelkohlenstoff ist es löslich. Es ist höchst ätzend und giftig.

Darstellung.

Darstellung. Man erhält die wasserfreie Schwefelsäure durch vorsichtige Destillation des sogenannten Nordhäuser-Vitriolöls in einer Retorte mit abgekühlter Vorlage; ferner, indem man trockenes schwefligsau-

res und Sauerstoffgas gleichzeitig über erhitzten Platinschwamm leitet; oder endlich durch Erhitzen von gewissen sauren schwefelsauren Salzen, wie z. B. des sauren schwefelsauren Natriums.

### Schwefelsäure. Schwefelsäurehydrat. (Monothionsäure.)

$H_2S_2O_8$  oder  $2HO, S_2O_6$   
Aequivalentgewichtsformel.

$H_2SO_4$   
Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 98. Molekulargewicht = 98. Specif. Gewicht bei  $0^\circ$ : 1,854 (Wasser = 1). Proc. Zusammensetzung: Schwefel 32,6, Sauerstoff 65,3, Wasserstoff 2,1, oder Schwefelsäure 81,63, Wasser 18,37.

Die Schwefelsäure ist eine farblose, wasserhelle, schwere ölige Flüssigkeit ohne Geruch und an der Luft keinen Rauch ausstossend. Sie ist nahezu noch einmal so schwer als Wasser und übt auf organische ebensowohl pflanzliche wie thierische Stoffe eine rasch zerstörende Einwirkung aus. Sie gehört aus diesem Grunde zu den nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Stoffen. Die Schwefelsäure ist destillirbar, d. h. sie kann durch Erwärmung in Dampf verwandelt werden, allein ihr Siedepunkt liegt sehr hoch, nämlich bei  $+338^\circ C.$  und es findet bei dieser Temperatur immer eine partielle Zersetzung statt, indem etwas Schwefelsäureanhydrid entweicht und dann eine Säure von 98,7 Procent Schwefelsäure überdestillirt. Auch in den festen Aggregatzustand kann die Schwefelsäure übergeführt werden; wird sie nämlich unter  $0^\circ$  abgekühlt, so gefriert sie und stellt dann oft regelmässige sechsseitige Prismen dar. Die concentrirte Schwefelsäure, sowie sie in den Handel kommt, ist keine reine Schwefelsäure, sondern ist immer etwas wasserhaltig. Kühlt man eine derartige Säure unter  $0^\circ$  ab, so bilden sich Krystalle der reinen Schwefelsäure; diese einmal fest gewordene schmilzt dann erst bei  $+10,5^\circ C.$  Einmal geschmolzen bleibt sie auch unter  $0^\circ$  noch flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man etwas krystallisirte Säure in die geschmolzene Masse wirft, wobei die Temperatur auf  $10,5^\circ C.$  steigt.

Eine der hervorragenden Eigenschaften der Schwefelsäure ist ihre grosse Begierde, Wasser anzuziehen. In der That ist diese Neigung so gross, dass sie auch der Luft ihren Wasserdampf fortwährend entzieht, indem sie dabei natürlich immer wässriger wird und in dem Maasse, als letzteres der Fall ist, vermindert sich natürlich ihre wasserentziehende Kraft. In einem abgeschlossenen Raume kann durch Schwefelsäure Luft vollständig getrocknet werden und ebenso verlieren Gase, wenn sie mit Wasserdampf gemengt, durch Schwefelsäure geleitet werden, letzteren dadurch vollständig, d. h. werden getrocknet. Auch die Zerstörung orga-

Eigen-  
schaften.

Die Schwe-  
felsäure  
wirkt zer-  
störend auf  
organische  
Stoffe.

Bedeutende  
wasserent-  
ziehende  
Kraft der-  
selben.

Daher ihre Anwendung zum Trocknen,

daher auch zum Theil ihre zerstörende Einwirkung auf organische Stoffe.

Sie vermischt sich mit Wasser unter bedeutender Erhitzung und Contraction des Volumens des Gemisches.

Verdünnte Schwefelsäure.

Verschiedene Hydrate der Schwefelsäure.

nischer Stoffe durch Schwefelsäure beruht zunächst auf ihrer grossen Begierde, Wasser anzuziehen. Die meisten organischen Stoffe zählen zu ihren Bestandtheilen Wasserstoff und Sauerstoff. Kommt nun Schwefelsäure mit solchen Substanzen in Berührung, so entzieht sie ihnen Wasserstoff und Sauerstoff, welche beiden Stoffe, sich zu Wasser vereinigend, von der Schwefelsäure aufgenommen werden, während der Kohlenstoff zum Theil als solcher, zum Theil in Form einer kohlenstoffreicheren Verbindung mit dem rückständigen Wasser- und Sauerstoff als schwarzbraune Substanz abgeschieden wird. Daher rührt es, dass Kork, Holz und andere Substanzen geschwärzt, verkohlt werden, wenn man sie in Schwefelsäure taucht und auf demselben Grunde beruht die braune Färbung, welche die Säure annimmt, wenn sie in mit Korkpfropfen verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, oder mit Staub und dergl. in schlecht oder nicht verschlossenen Gefässen in Berührung kommt. Mit Wasser vermischt sich die Schwefelsäure in allen Verhältnissen, dabei aber findet beträchtliche Erhitzung statt, welche beim Vermischen der stärksten Säure bis zum Aufkochen und Umherspritzen sich steigern kann. Wenn man das Wasser in die Schwefelsäure giesst, so erfolgt dies fast unfehlbar; es ist deshalb praktische Regel, wenn Gemische von Schwefelsäure und Wasser zu bereiten sind, die Säure in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in das Wasser zu giessen, wo die Erhitzung nicht so plötzlich stattfindet. Noch eine andere bemerkenswerthe Erscheinung findet beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser statt. Das Volumen solcher Gemische ist nämlich nicht gleich der Summe der Volumina der Mischbestandtheile, sondern etwas kleiner, es findet dabei, wie man sagt, Contraction statt. Dieselbe beträgt, wenn man genau gleiche Raumtheile Schwefelsäure und Wasser mengt und das Gemisch auf seine ursprüngliche Temperatur sich abkühlen lässt,  $\frac{29}{1000}$ , oder, was dasselbe ist, 50 Raumtheile Schwefelsäure und 50 Raumtheile Wasser gemengt, geben nicht 100 Raumtheile, sondern nur 97,1. Gemische von Schwefelsäure und Wasser heissen im Allgemeinen verdünnte Schwefelsäure, allein einige Erscheinungen haben die Chemiker veranlasst, anzunehmen, dass die Schwefelsäure sich nicht allein mit Wasser mischen, sondern sich auch mit bestimmten Mengen Wassers chemisch vereinigen könne. So findet man z. B., dass wenn man 100 Thle. Säure mit 18,4 Thln. Wasser vermischt, eine Säure entsteht, die ein specifisches Gewicht von 1,78 zeigt und bei  $+4^{\circ}\text{C}$ . krystallisirt. Diese Säure betrachtete man daher im Lichte der früheren, der Hydrattheorie, als ein zweites Hydrat der Schwefelsäure. Ausserdem nahm man noch weitere Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser an. Es scheint in ihnen aber das Wasser die Rolle zu spielen, welche dem Krystallwasser in den Salzen zukommt und ist jedenfalls sehr lose gebunden. Erhitzt man solche Säuren mit höherem Wassergehalt, so geht zuerst nur Wasser mit wenig Schwefelsäure über, es steigt der Siedepunkt fortwährend, während verdünntere Säure übergeht, bis der Rückstand in der Retorte die Concentration von 98,7 Proc. Schwefelsäure erreicht hat,

dann geht bei der constant bleibenden Temperatur von  $338^{\circ}\text{C}$ . die Säure von der angegebenen Stärke über. Dieses Verhalten entspricht der Voraussetzung, dass das eigentliche Hydratwasser der Schwefelsäure, oder besser die 2 Aeq. H und O, welche die Theorie darin als Hydratwasser annimmt, in einer anderen Weise gebunden sind, wie jenes Wasser, welches sich so leicht von den Säuren trennen lässt, ja es macht sogar eine andere Gruppierung der Elemente des Wassers, wie sie ja die neuere Theorie voraussetzt, sehr plausibel.

Durch Vermischung der Schwefelsäure mit Wasser sinkt der Siedepunkt der Säure und vermindert sich ihr specifisches Gewicht. Nach vorhandenen Tabellen kann man aus dem specifischen Gewichte einer verdünnten Schwefelsäure ihren Gehalt an Schwefelsäure ohne Schwierigkeit finden.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und röthet selbst nach dem Verdünnen mit ihrem 1000fachen Volumen Wasser, Lackmus noch ganz deutlich; theils wegen ihrer Stärke, d. h. ihrer starken Affinität zu den Basen, theils wegen ihres hohen Siedepunktes treibt sie die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus, so namentlich, wie wir bereits gesehen haben, auch die Salpetersäure.

Wie man aus ihrer Formel ersieht, enthält die Schwefelsäure 2 Aeq. Wasserstoff, ähnlich wie die schweflige Säure und so wie in letzterer, können auch in der Schwefelsäure diese beiden Aequivalente Wasserstoff durch Metalle ersetzt werden. Bei der Salpetersäure, welche nur 1 Aeq. Wasserstoff enthält, ist die Sättigungscapacität durch die Aufnahme eines Aequivalentes Metall erschöpft; bei der Schwefelsäure dagegen bedarf es zur völligen Sättigung der Säure zweier Aequivalente Metall und es sind zwei Reihen von Salzen möglich, solche, in welchen nur 1 Aeq. des Wasserstoffs der Säure durch 1 Aeq. eines Metalls ersetzt ist und solche, welche 2 Aeq. Metall enthalten, wo also sämmtlicher Wasserstoff der Säure vertreten erscheint. Wir nennen solche Säuren, welche, wie z. B. die Salpetersäure, nur ein Aequivalent durch Metalle ersetzbaren Wasserstoffs enthalten, einbasische, solche dagegen, welche mehr wie ein Aequivalent durch Metalle vertretbaren Wasserstoff enthalten, mehrbasische Säuren. In diesem Sinne ist die Salpetersäure eine einbasische, die Schwefelsäure (schweflige Säure u. s. w.) eine zweibasische Säure.

Die Schwefelsäure wird wegen ihrer ausserordentlich ausgedehnten Anwendungen in grossen Quantitäten in den Handel gebracht und zwar als sogenannte englische Schwefelsäure und als Nordhäuser Schwefelsäure oder Vitriolöl. Die englische Schwefelsäure des Handels ist eine mehr oder weniger verunreinigte Schwefelsäure mit etwas Wasser. Durch hineingefallenen Staub und dergleichen ist sie gewöhnlich gelblich gefärbt. Das Nordhäuser Vitriolöl dagegen, eine braune, schwere ölige Flüssigkeit von 1,9 specif. Gewicht, stösst an der Luft dicke weisse Dämpfe aus und ist als ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid und

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren.

Ein- und mehrbasische Säuren.

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure.

Englische Schwefelsäure und Nordhäuser Vitriolöl.

Schwefelsäure zu betrachten. Wird die Säure unter 0° abgekühlt, so scheiden sich grosse Krystalle ab, welche die Elemente des Wassers und des Schwefelsäureanhydrids enthalten, deren Zusammensetzung übrigens zu wechseln scheint, jedenfalls aber mit Sicherheit noch nicht festgestellt ist. Die weissen Dämpfe, welche diese Säure, die deshalb auch rauchende Schwefelsäure genannt wurde, ausstösst, sind Schwefelsäureanhydrid und durch gelindes Erwärmen kann ihr dieses vollständig entzogen werden. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Schwefelsäureanhydrids.

Zersetzungen der Schwefelsäure.

Durch einige Metalloide und Metalle kann der Schwefelsäure ein Theil oder aller Sauerstoff entzogen werden. So wird sie beim Erwärmen mit einigen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber und Silber, zum Theil in schweflige Säure verwandelt, während der unzersetzte Antheil der Schwefelsäure mit den gebildeten Oxyden Salze bildet; auch durch Erwärmen mit Kohle wird sie zu schwefliger Säure reducirt, Phosphor entzieht ihr beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig, während sich der Schwefel abscheidet. Durch starke galvanische Ströme scheint sie in Schwefel und Sauerstoff zu zerfallen. Auch durch Wasserstoff im Ausscheidungszustand, wird die Schwefelsäure und zwar zu Schwefelwasserstoff reducirt; lässt man nämlich auf Zink und Wasser concentrirte Schwefelsäure einwirken, so ist das entwickelte Wasserstoffgas mit Schwefelwasserstoff gemischt. Eine verdünntere Säure wird unter diesen Umständen nicht reducirt.

Vorkommen.

Vorkommen. Im freien unverbundenen Zustande findet sich die Schwefelsäure in einigen Flüssen Amerikas, so namentlich im Rio vinaigre, in einer heissen Quelle Neu-Granadas, in einigen Gewässern Tennesseees und Javas, — im Thierreiche merkwürdiger Weise als Bestandtheil des Secrets der Speicheldrüsen von *Dolium Galia*, einer namentlich in Sicilien vorkommenden Schneckenart. Es bedarf aber wohl kaum der Erwähnung, dass in allen Fällen, die in der Natur vorkommende freie Schwefelsäure eine nur sehr verdünnte, d. h. in vielem Wasser aufgelöste ist. An Basen gebunden, in der Form schwefelsaurer Salze, ist die Schwefelsäure in allen drei Naturreichen verbreitet und zwar im Mineralreiche vorzugsweise als Gyps, Schwerspath und Cölestin, von welchen ersterer ganze Gebirge bildet, im Pflanzen- und Thierreiche allgemein in den Ernährungsflüssigkeiten, den Pflanzensäften, dem Blute und seinen Derivaten, meistens in der Form schwefelsaurer Alkalien.

Darstellung

Darstellung. Die Darstellung der Schwefelsäure wird für gewöhnlich nicht in den chemischen Laboratorien vorgenommen, sondern dieselbe geschieht fabrikmässig im Grossen (eine einzige Fabrik liefert oft 30,000 Ctr. jährlich) und die so in den Handel gebrachte Schwefelsäure führt den Namen englische Schwefelsäure, weil die erste derartige Fabrik in England angelegt wurde.

der englischen Schwefelsäure.

Die Schwefelsäuregewinnung im Grossen beruht darauf, dass zwar

durch Verbrennung von Schwefel allein keine Schwefelsäure erhalten wird, sondern nur schweflige Säure, dass aber die durch Verbrennen des Schwefels erhaltene schweflige Säure, wenn sie mit atmosphärischer Luft und Wasser in Berührung kommt, allmählich, bei Gegenwart aber von energischeren Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Untersalpetersäure sehr rasch, in wasserhaltige Schwefelsäure übergeführt wird.

Theorie des  
Verfahrens.

Bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure wird die durch Verbrennen von Schwefel oder von Schwefelkiesen erzeugte schweflige Säure, gleichzeitig mit atmosphärischer Luft, Salpetersäuredampf und Wasserdampf in innen mit Blei ausgelöthete, aus Holz gezimmerte Kammern geleitet (sogenannte Bleikammern), in welchen die Oxydation der schwefligen Säure sofort stattfindet. Die gebildete, natürlich sehr verdünnte Schwefelsäure schlägt sich als Regen nieder und sammelt sich am Boden der Kammern an. Man wendet gewöhnlich eine Reihe zusammenhängender Bleikammern an, so dass die Gase längere Zeit mit einander in Berührung bleiben und vollständiger aufeinander einwirken können. Bleiplatten werden deshalb zur Ausfütterung der Kammern verwendet, weil das Blei ein Metall ist, welches von verdünnter Schwefelsäure so gut wie nicht angegriffen wird.

Wenn der Process einige Zeit im Gange war und sich eine genügende Menge von Schwefelsäure auf dem Boden der Kammer angesammelt hat, so wird dieselbe, die sehr wasserhaltig und überdies durch Salpetersäure und Untersalpetersäure verunreinigt ist, in flachen Bleipfannen eingedampft, bis sie so concentrirt geworden ist, dass sie Blei angreifen würde, worauf die weitere Concentration in Glasretorten oder Platinkesseln geschieht.

Der bei der Schwefelsäuregewinnung stattfindende Vorgang lässt sich durch folgende Formelgleichungen ausdrücken:

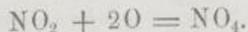
I. Salpetersäure, schweflige Säure und Wasser geben Schwefelsäure, Untersalpetersäure und Wasser:



II. Untersalpetersäure in Berührung mit warmem Wasser oder Wasserdampf zerlegt sich in Salpetersäure und Stickoxyd:



III. Stickoxyd mit atmosphärischer Luft gemengt giebt Untersalpetersäure:



Man sieht hieraus, dass sich die durch Oxydation der schwefligen Säure reducirte Salpetersäure immer wieder regenerirt, indem durch den stets vorhandenen Wasserdampf die Untersalpetersäure in Salpetersäure und Stickoxyd verwandelt wird, welches letzteres bei Gegenwart von überschüssiger atmosphärischer Luft wieder zu Untersalpetersäure wird und so geht der Process fort und fort und es erklärt sich hieraus, warum

eine verhältnissmässig geringe Menge Salpetersäure hinreicht, um grosse Quantitäten schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln.

Die auf die besprochene Weise gewonnene Schwefelsäure ist noch etwas wasserhaltig und überdies durch verschiedene Stoffe, wie schwefelsaures Blei, arsenige Säure und andere Beimengungen verunreinigt. Durch Destillation wird sie reiner erhalten.

Bleikammerkrystalle.

Wenn es bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure in den Bleikammern an Wasser fehlt, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen. Ueber die Zusammensetzung dieser Krystalle herrscht noch einige Unsicherheit. Es ist nämlich noch nicht ausgemacht, ob sie als eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure, oder mit Untersalpetersäure zu betrachten sind, doch haben die neueren Untersuchungen die Formel  $S_2O_6, NO_3, HO$ , wonach sie als eine Verbindung von Schwefelsäure- und Salpetrigsäureanhydrid, plus 1 Aeq. Wasser anzusehen wären, wahrscheinlich gemacht. Durch Wasser zerfallen sie unter Aufbrausen in Schwefelsäure und salpetrige oder Untersalpetersäure. Ihre Bildung ist im Fabrikbetriebe möglichst zu vermeiden, denn wenn sie durch Wasser nicht alsbald zerlegt werden, so lösen sie sich auf und verunreinigen die Säure; ausserdem wird dadurch eine gewisse Menge salpetriger Säure unwirksam.

Darstellung des Nordhäuser Vitriolöls.

Die sogenannte rauchende Schwefelsäure oder das Nordhäuser Vitriolöl wird durch gelindes Glühen eines Salzes der Schwefelsäure, des schwefelsauren Eisenoxyduls (Eisenvitriols) erhalten, welches dabei seine Schwefelsäure in der Art verliert, dass die Hälfte davon überdestillirt und die andere Hälfte als schweflige Säure entweicht, während in der Retorte Eisenoxyd zurückbleibt. Die Destillation geschieht aus thönernen Retorten und in Vorlagen aus demselben Material. Wohl das meiste gegenwärtig in den Handel kommende Nordhäuser Vitriolöl wird aber auf die Weise bereitet, dass man in die Vorlagen, bereits vor der Destillation englische Schwefelsäure bringt und nun erst destillirt.

### Unterschweifelsäure.

Syn.: Dithionsäure.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 162. Molekulargewicht = 162. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 44,44, Sauerstoff 55,56.

Die Unterschweifelsäure ist im sogenannten Hydratzustande und in Verbindung mit Basen bekannt.

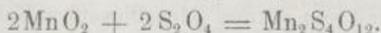
Eigenschaften.

Im Hydratzustande stellt die Unterschweifelsäure eine geruchlose saure Flüssigkeit dar, welche in der Hitze in schweflige Säure und Schwefelsäure zerfällt. In der That ist sie so zusammengesetzt, dass man sie

als eine Verbindung von gleichen Aequivalenten Schwefligsäureanhydrid und Schwefelsäure betrachten könnte:  $H_2S_4O_{12} = S_2O_4 + H_2S_2O_8$ .

Auch ihre Salze zerfallen beim Erhitzen in schwefelsaure Salze und in freie schweflige Säure.

Darstellung. Man erhält die Unterschweifelsäure, indem man Darstellung. schwefligsaures Gas in mit kaltem Wasser angerührtes Mangansuperoxyd leitet, wobei unterschweifelsaures Manganoxydul entsteht:



Das unterschweifelsaure Manganoxydul verwandelt man durch Baryt in unterschweifelsaures Baryum, wobei Manganoxydul sich abscheidet; das unterschweifelsaure Baryum zerlegt man durch Schwefelsäure in schwefelsaures Baryum und freie Unterschweifelsäure, die von dem unlöslichen schwefelsauren Baryum abfiltrirt und durch Verdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt wird.

### Unterschweiflige Säure.

Syn.: Dithionige Säure.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

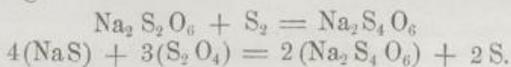
Aequivalent- und Molekulargewicht als Hydrat = 114.

Die unterschweiflige Säure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt, da sie, so wie man versucht, sie aus ihren Verbindungen frei zu machen, in Schwefel und schweflige Säure zerfällt:  $H_2S_4O_6 = 2HO + S_2O_4 + S_2$ . Ist nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Werden die Salze der unterschweifligen Säure mit stärkeren Säuren zusammengebracht, so entweicht schweflige Säure unter Aufbrausen und Schwefel wird abgeschieden.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der unterschweifligsauren Salze ist die Gewinnung des unterschweifligsauren Natriums, welches man erhält, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natrium mit Schwefelpulver kocht.

Unterschweifligsaures Natrium bildet sich ferner, wenn man schwefligsaures Gas in eine Auflösung von Schwefelnatrium einleitet, wobei sich Schwefel abscheidet. Beide Bildungsweisen werden durch nachstehende Formelgleichungen erläutert:



Alle löslichen unterschweifligsauren Salze besitzen die Eigenschaft, die Verbindungen des Silbers und namentlich auch Chlorsilber aufzulösen. Wegen dieser Eigenschaft findet das unterschweifligsaure Natrium in der analytischen Chemie und in der Photographie zum Fixiren der Bilder Anwendung.

## Trithionsäure. Tetrathionsäure. Pentathionsäure.

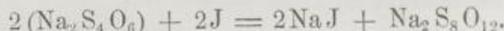
Diese Säuren lassen sich nur auf indirectem Wege darstellen.

Trithion-  
säure.

Trithionsaures Kalium:  $K_2S_6O_{12}$  oder  $K_2S_3\Theta_6$ , bildet sich durch Kochen einer Auflösung von saurem schwefligsauren Kalium mit Schwefelpulver, oder auch durch Einleiten von schwefligsaurem Gas in eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalium. Aus ihren Salzen in Freiheit gesetzt, zerfällt sie sofort in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure; ist sonach im freien Zustande nicht bekannt.

Tetrathion-  
säure.

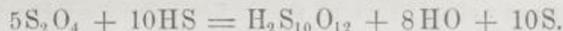
Tetrathionsaures Natrium:  $Na_2S_8O_{12}$  oder:  $Na_2S_4\Theta_6$ , wird erzeugt, wenn man in einer Auflösung von unterschwefligsaurem Natrium Jod bis zur Sättigung auflöst:



Aus ihren Salzen durch Schwefelsäure abgeschieden, bleibt die Säure in verdünntem Zustande, wie es scheint, unzersetzt, zersetzt sich aber beim Concentriren der Lösung.

Pentathion-  
säure.

Pentathionsäure:  $H_2S_{10}O_{12}$  oder:  $H_2S_5\Theta_6$ , bildet sich unter Abscheidung von Schwefel, wenn man in eine gesättigte Auflösung von schwefliger Säure in Wasser Schwefelwasserstoffgas leitet:



Auch diese Säure zersetzt sich beim Concentriren.

Die Nomenclatur der Säuren des Schwefels, welche sich der griechischen Zahlwörter und gleichzeitig des Wortes thion (von *θειον*, Schwefel) bedient, passen für die von uns gebrauchten Gewichts- oder Aequivalentformeln nicht, denn nach diesen enthält die schweflige und die Schwefelsäure nicht 1, sondern 2 Aeq., die Tetrathionsäure nicht 4, sondern 8 Aeq. Schwefel u. s. w. Die Nomenclatur passt aber wieder, wenn man die Formeln in atomistisch-molekularer Weise (später näher erläutert) schreibt, denn nach dieser Zeichensprache ist  $S_2 = S = 32$ ,  $O_2 = \Theta = 16$ , die Formel der schwefligen Säure daher  $SO_2$ , die der Schwefelsäure  $H_2SO_4$ , die der Pentathionsäure  $H_2S_5\Theta_6$  u. s. w.

## Chemische Technik und Experimente.

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

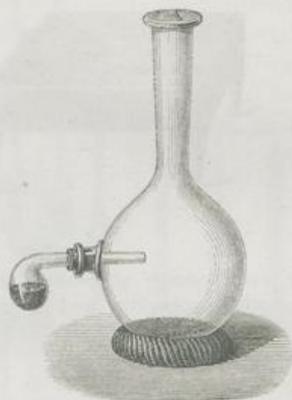
Experi-  
mente mit  
Schwefel.

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. Darstellung der Schwefelblumen im Kleinen. Hierzu eignet sich der in Fig. 65 abgebildete Apparat.

Der grosse seitlich tubulirte Ballon vertritt die Schwefelkammer. Die möglichst klein zu wählende, zur Hälfte mit Schwefel gefüllte Retorte mit kurzem Halse, ist mittelst eines durchbohrten Korkes in der Tubulatur des Ballons

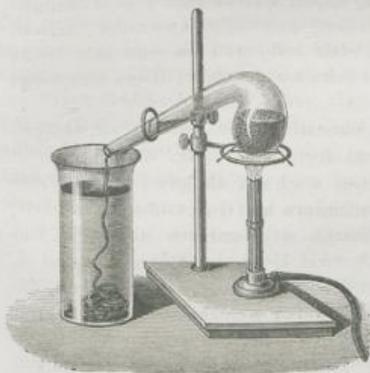
Fig. 65.



so befestigt, dass das Halsende in selben hineinragt. Wird der Schwefel bis zum Kochen erhitzt, so gelangt der Dampf in den Ballon und bildet hier an den Wandungen desselben einen gelben Beschlag von Schwefelblumen. 3. 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. 4. Krystallisation des Schwefels aus

Schwefelkohlenstoff. Man löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff und überlässt die Lösung auf einer Glasschale der freiwilligen Verdunstung. 5. Darstellung des plastischen Schwefels. Diese geschieht in äusserst eleganter Weise mittelst

Fig. 66.



eines von Hiller angegebenen Apparates, Fig. 66. Die Retorte ist zur Hälfte mit Schwefel gefüllt und wird bis zum Kochen desselben erhitzt. Der Schwefeldampf verdichtet sich im Retortenhalse zu flüssigem Schwefel, der, aus dem Retortenschnabel in dünnem Strahle ausfliessend, in ein mit kaltem Wasser gefülltes Glasgefäss gelangt. Unter dem Wasser bildet er sehr schöne kugelig-traubige, durchsichtige gelbe plastische Massen. 6. Darstellung der Schwefelmilch. Man zersetzt eine Auflösung von Schwefelleber mit verdünnter Schwefelsäure. 7. Verbrennung des Schwefels. 8. 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.

Zur Darstellung der schwefligen Säure als Gas benutzt man den in Fig. 67 (a. f. S.) abgebildeten Apparat.

In den Kolben bringt man Kupferdreispähne oder Quecksilber und so viel

Darstellung des schwefligen Säuren Gases.

concentrirte Schwefelsäure, 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. 67.

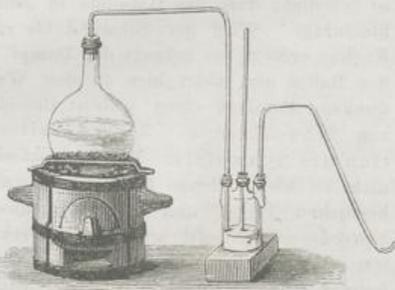


Fig. 68.



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 Kupferdrehspähe, sowie die Schwefelsäure rein sind, weil sonst das Gemisch gern schäumt und übersteigt.

Quecksilberwannen.

Die zum Auffangen der Gase über Quecksilber dienenden pneumatischen Wannan sind entweder von Marmor, Gusseisen, Porzellan oder Holz. Die aus Gusseisen gefertigten besitzen gewöhnlich die in Fig. 68 abgebildete Form. Die Vertiefung dient zum Füllen der Glaseylinder. Die gewöhnlichste Form der Porzellanwannen zeigt Fig. 69.

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

Fig. 69.



Darstellung der liquiden schwefeligen Säure.

Die Glaseylinder, 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 schwefeligen Säure dient der Apparat Fig. 70.

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 denen die erste schwefelsaures Kalium, 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, unten 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 schwefeligsaurer 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

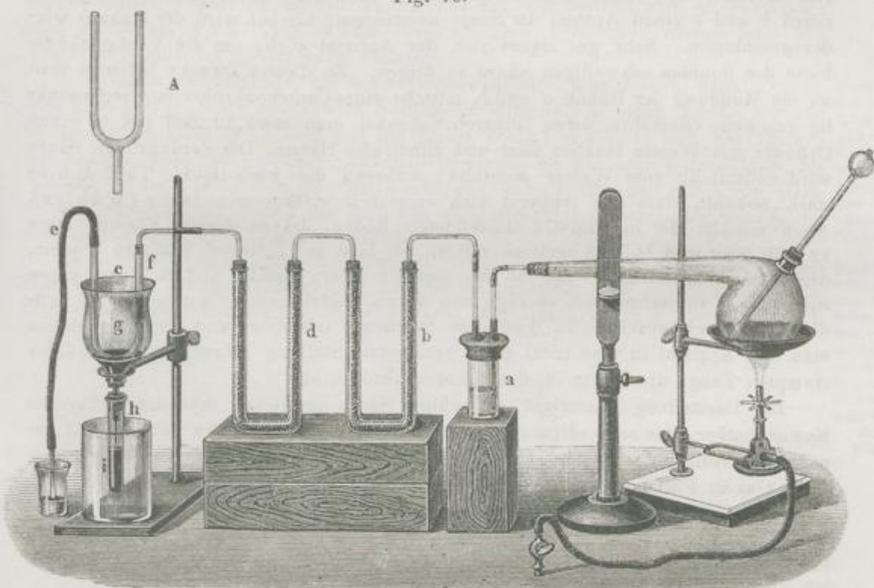
über  
wed

Zeit  
an ei  
versir

Röhr  
Röhr  
ligen

überschüssige schweflige Säure, um von demselben nicht belästigt zu sein, entweder in Wasser, oder in einen, schädliche Gase abführenden Zugeanal.

Fig. 70.



Will man die liquide schweflige Säure in zugeschmolzenen Glasröhren längere Zeit aufbewahren, so verfährt man am zweckmässigsten wie folgt: Ein starkes an einem Ende zugeschmolzenes Glasrohr zieht man dergestalt aus, wie es Fig. 71 versinnlicht. Der obere Theil A dieser Röhre dient als Trichter.

Aufbewahrung der liquiden schwefligen Säure.

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.

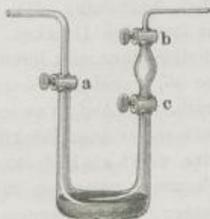
Wenn die Röhre zu  $\frac{2}{3}$  voll ist, schmilzt man sie mit dem Löthrohr bei a ab, während der Theil B fortwährend in der Kältemischung bleibt.

Ein sehr bequemer Apparat zur Condensation der schwefligen Säure und zum Experimentiren damit ist der in Fig. 72 abgebildete. Der Apparat ist inclusive der Hähne ganz aus Glas gefertigt (von Geissler). Hat sich in der in einer Kältemischung stehenden und den Theil h in der Fig. 70 vertretenden Vorrichtung

Fig. 71.



Fig. 72.



eine genügende Menge schwefligsaures Gas condensirt, so werden die Hähne sämtlich geschlossen und der Apparat kann nun aus der Kältemischung herausgenommen werden. Will man mit der liquiden schwefligen Säure experimentiren, so öffnet man zunächst nur den Hahn *c* und lässt in die Ausbuchtung zwischen *b* und *c* einen Antheil der Säure ausströmen; hierauf wird der Hahn *c* wieder geschlossen. Sehr gut eignet sich der Apparat auch, um die Verdunstungskälte der liquiden schwefligen Säure zu zeigen. Zu diesem Zwecke befestigt man an die Mündung der Hähne *a* und *b*, mittelst eines Cautchoukrohrs eine rechtwinklig gebogene Glasröhre, deren längeren Schenkel man etwa 12 Zoll tief in einen Cylinder mit Wasser tauchen lässt und öffnet alle Hähne. Die verdunstende Säure wird vollständig vom Wasser absorbirt, während der noch liquide Theil sich so stark abkühlt, dass der Apparat sich äusserlich vollkommen beeist (Wöhler). Auch mittelst der in Fig. 71 abgebildeten Röhre, die zu diesem Versuch etwa 12 Zoll lang und  $\frac{1}{2}$  Zoll weit zu wählen ist, lässt sich, freilich nicht so bequem, der Versuch ausführen. Ist sie mit liquider Säure gefüllt und zu einer langen Spitze bei *a* zugeschmolzen, so fügt man daran, mittelst einer Cautchoukröhre luftdicht eine rechtwinklige, in Wasser zu tauchende Glasröhre und bricht, nachdem man den Apparat in eine nicht ganz horizontale Stellung gebracht hat, mit einer stumpfen Zange die Spitze in dem Cautchoukrohre ab.

Darstellung  
wässriger  
schwefliger  
Säure.

Zur Darstellung wässriger schwefliger Säure entwickelt man der geringeren Kosten halber, das schwefligsaure 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 schwefligsaurem 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 Eigenschaften der schwefligen Säure erläuternde wichtigere Experimente sind etwa noch folgende:

Experi-  
mente mit  
schwefliger  
Säure.

1. Brennende Körper verlöschen im Gase. 2. Das Gas wirkt bleichend. Dieser Versuch wird am passendsten in folgender Weise angestellt: Unter eine grosse, 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. 73. 3. Die liquide

Fig. 73.



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 zugleich in lebhaftes Sieden geräth. 4. 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 Glaszylinder. Das Bleihyperoxyd wird augenblicklich weiss und hierauf glühend, indem sich schwefelsaures Blei bildet. Wenn dieser

schon  
oxyd  
Man  
leitet  
Blei  
und  
Theil  
I  
dass  
tig u  
des ü  
Retor  
stüpe  
misch  
F  
säure  
trocke

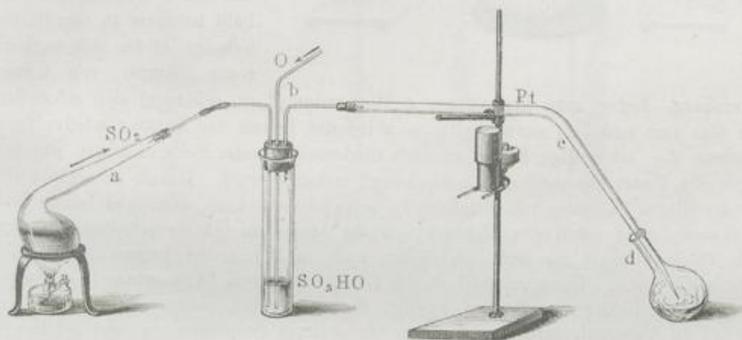
Me  
c ein  
schwe  
die St  
die Gl  
geben  
ist dal  
flasche  
Will n  
ein. I  
oxyd e  
schen  
A  
einzel  
und zw  
A, die  
bis nah  
tungs  
Ballon  
v. G

schöne Versuch gelingen soll, so darf man kein aus Mennige bereitetes Bleisuper-  
oxyd anwenden, sondern man muss sich selbes auf folgende Weise darstellen:  
Man fällt eine Lösung von essigsäurem Blei mit kohlenstoffsaurem Natrium und  
leitet in die dünne breiförmige Masse so lange Chlorgas, bis alles kohlenstoff-  
saure Blei in dunkelbraunes Superoxyd verwandelt ist, welches abfiltrirt, ausgewaschen  
und getrocknet wird. Auf 4 Thle. krystallisirten Bleizucker nimmt man  $3\frac{1}{2}$   
Theile krystallisirtes kohlenstoffsaures Natrium.

Die einfachste Methode, um Schwefelsäureanhydrid darzustellen, besteht darin,  
dass man gutes, stark rauchendes Nordhäuser Vitriolöl in einer Retorte vorsicht-  
ig und ohne dass die Flüssigkeit ins Sieden kommt erwärmt, und die Dämpfe  
des übergehenden Schwefelsäureanhydrids in einem, an den sehr kurzen Hals der  
Retorte, mittelst eines durchbohrten Korkes gut angepassten und mit einem Glas-  
stößel luftdicht verschliessbaren, natürlich vollkommen trockenen, von einer Kälte-  
mischung umgebenen Glasgefäss verdichtet.

Ein anderer sehr lehrreicher Versuch versinnlicht die Bildung von Schwefel-  
säureanhydrid durch die Wirkung des Platinschwammes auf ein Gemenge von  
trockenem schwefligsaurem und Sauerstoffgas. Fig. 74.

Fig. 74.



Darstellung  
des Schwefel-  
säure-  
anhydrids  
durch vor-  
sichtige  
Destillation  
von Nord-  
häuser Vi-  
triolöl.

durch Ein-  
wirkung  
von Platin-  
schwamm  
auf ein Ge-  
menge von  
schweflig-  
saurem und  
Sauerstoff-  
gas.

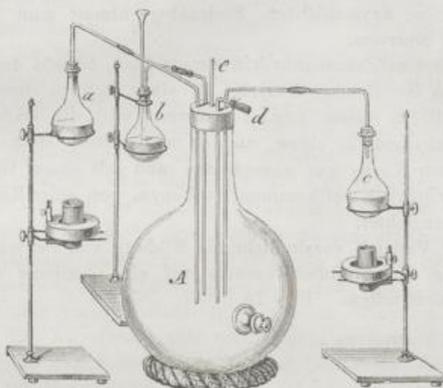
Man leitet durch die, mit Platinschwamm zum Theil gefüllte, starke Glasröhre  
*c* ein Gemenge von, in einer Waschflasche durch Schwefelsäure getrocknetem  
schwefligsaurem Gas aus *a* und von Sauerstoffgas aus dem Gasometer *b*, während  
die Stelle der Röhre, wo der Platinschwamm liegt, zum Glühen erhitzt wird. An  
die Glasröhre *c* ist die Vorlage *d* angefügt, welche von einer Kältemischung um-  
geben ist und in welcher sich das gebildete Schwefelsäureanhydrid verdichtet. Es  
ist dahin zu sehen, dass die Gase nicht in zu schnellem Strome durch die Was-  
chflasche streichen, da sie sonst nicht Zeit haben, ihre Feuchtigkeit völlig abzugeben.  
Will man ganz sicher gehen, so schaltet man noch eine zweite Schwefelsäureflasche  
ein. Der Platinschwamm kann auch durch Eisenoxyd, Kupferoxyd oder Chrom-  
oxyd ersetzt werden. Dieses Experiment liefert ein schönes Beispiel der katalyti-  
schen Wirkungen.

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. 75 (a. f. S.) 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 Gaslei-  
tungsröhren eingesenkt, die die Materialien zur Schwefelsäureerzeugung in den  
Ballon führen. Aus dem Kolben *a* entwickelt man mittelst Kupferblech und

Darstellung  
der engli-  
schen  
Schwefel-  
säure im  
Kleinen.

Schwefelsäure schwefligsaures Gas, aus dem Kolben *b* aus Kupferdrehspähen und Salpetersäure Stickoxydgas, aus dem Kolben *c*, in welchem sich Wasser befindet, welches zum Kochen erhitzt wird, Wasserdampf. Die vierte mit einem Cautehouk-

Fig. 75.



rohre versehene Röhre *d* 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.

Soll mittelst dieses Apparates die Schwefelsäurebildung gezeigt werden, so entwickelt man durch Erhitzen des Kolbens *a* zuerst Schwefligsäuregas und hierauf aus *b* Stickoxydgas; sobald letzteres in den Ballon gelangt, bilden sich sogleich rothe Dämpfe von Unter-

salpetersäure. 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 Stickstoffoxyd 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 dies 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.

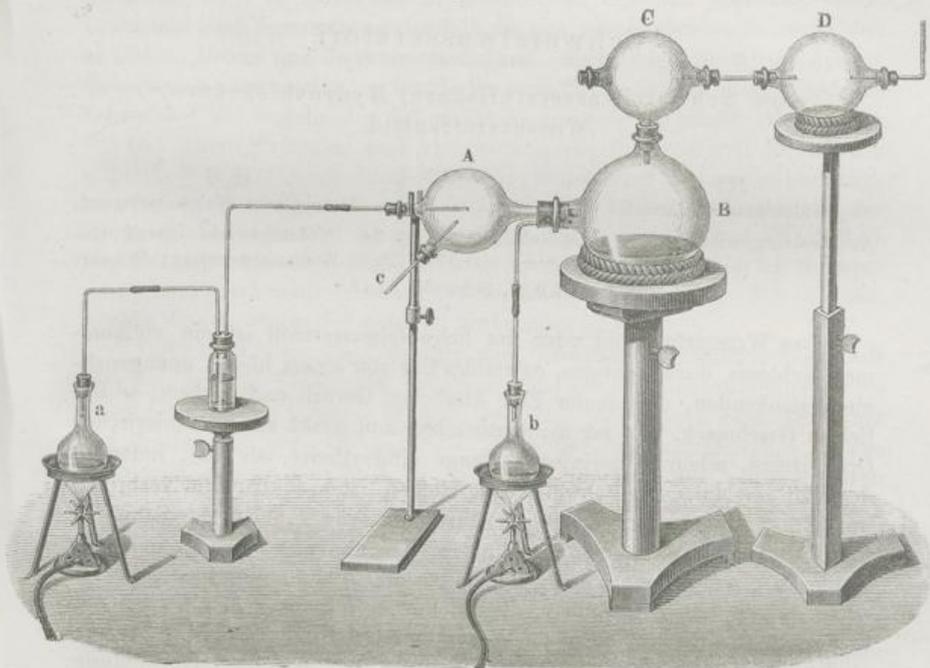
Zur Erläuterung des ganzen, theoretisches wie praktisches Interesse darbietenden Vorganges ist es zweckmässig, den obigen Versuch anfänglich absichtlich so einzurichten, dass es an Wasser fehlt und daher zur Bildung der Krystalle kommt, sohin anfänglich keinen Wasserdampf zuzuleiten. Haben sich die Krystalle 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. 71 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  $200^{\circ}$  schmelzen und unzersetzt destillirbar sind.

Eine ebenfalls sehr zweckmässige Modification des Apparates zur Darstellung englischer Schwefelsäure im Kleinen versinnlicht Fig. 76.

Fig. 76.



In den Ballon *A* leitet man aus *a* entwickelte schweflige Säure und durch *c* mittelst eines Blasebalgs von Zeit zu Zeit Luft. Der Ballon *B* enthält etwas rauchende Salpetersäure und während des Versuchs wird in *b* entwickelter Wasserdampf in selben geleitet; er repräsentirt die eine, *C* und *D* die weiteren Bleikammern einer Schwefelsäurefabrik.

Zur Erläuterung der Eigenschaften der Schwefelsäure können folgende Versuche angestellt werden:

1. Zerstörende, verkohlende Wirkung der Schwefelsäure auf Holz und organische Stoffe überhaupt. 2. Erhitzung beim Vermischen mit Wasser. 3. Contraction eines Gemisches von Schwefelsäure und Wasser. Man misst die beiden Mischbestandtheile in graduirten Cylindern ab und misst dann das Volumen des Gemisches.

## Schwefel und Wasserstoff.

## Schwefelwasserstoff.

Syn. Schwefelwasserstoffsäure, Hydrothionsäure,  
Wasserstoffsulfid.



Aequivalentgewichtsformel.



Atomistische Molekularformel.

Aequivalentgewicht = 17. Molekulargewicht = 34. Volumgewicht (specif. Gewicht H = 1) 17; (atmosph. Luft = 1) 1,177. Proc. Zusammensetzung: Wasserstoff 5,88, Schwefel 94,12.

Eigen-  
schaften.

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 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  $-85^{\circ}\text{C}$ . krystallinisch erstarrt, aber bei Aufhebung des Druckes unter Explosion wieder Gasgestalt annimmt.

Schwefel-  
wasserstoff-  
wasser.

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 Schwefelwasserstoff-

wasser, 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.

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. Auch durch schweflige Säure wird es zersetzt und zwar in sehr merkwürdiger Weise, indem sich aus beiden Verbindungen der Schwefel abscheidet und Wasser entsteht:  $(S_2 O_4 + 4 HS = 4 HO + 6 S)$ . Dadurch wird die schweflige Säure zu einem sehr wirksamen Reinigungsmittel für, durch Schwefelwasserstoff verdorbene Luft. Es genügt in einem solchen Raume etwas Schwefel zu verbrennen.

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  $40^\circ$  bis  $50^\circ C.$ , so bildet sich Schwefelsäure. Diese Thatsache erklärt das Auftreten von Schwefelsäure und schwefelsauren Salzen an den Orten, wo sich in der Natur Schwefelwasserstoff entwickelt.

Viele Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas ebenfalls, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetallen vereinigen und den Wasserstoff in Freiheit setzen. Ist M ein beliebiges Metall, so ist:  $M + HS = MS + H$ . 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 Metalloxyde, 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 Antimon dadurch orangeroth, Blei schwarz, Zink weiss, arsenige Säure gelb aus den Auflösungen niedergeschlagen. So kann man in einer Auflösung die geringsten vorhandenen

Zersetzungen des  
selben.

Verhalten  
des Schwefelwasser-  
stoffs zu  
Metallen  
und Metall-  
oxyden

Praktische  
Anwendung  
davon.

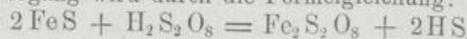
Spuren von Bleioxyd durch die braune oder schwarze Färbung erkennen, welche dieselbe annimmt, wenn sie mit Schwefelwasserstoffwasser oder mit Schwefelwasserstoffgas versetzt wird, während umgekehrt mit Bleilösung getränkte Papierstreifen das empfindlichste Reagens auf Schwefelwasserstoff sind. Enthält die Luft, ein Gasgemenge oder eine Flüssigkeit, nur ein Minimum dieses Gases, so werden hineingebrachte Streifen solchen Papierees sogleich geschwärzt oder gebräunt.

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 Harrogate 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 benutzt, der in groben Stücken in mit Essig getränkte Tücher eingewickelt wird, welche man den Kranken vor Mund und Nase hält.

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 behandelt und wenn überhaupt Schwefel und Wasserstoff in *statu nascendi* 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. 168). Die gewöhnlichste Methode, das Schwefelwasserstoffgas darzustellen, besteht darin, eine Verbindung des Schwefels mit Eisen, das sogenannte Einfach-Schwefeleisen, durch verdünnte Schwefelsäure zu zersetzen. Der Vorgang wird durch die Formelgleichung:



ausgedrückt; als Product der Einwirkung erhalten wir ein Salz der Schwefelsäure: den sogenannten Eisenvitriol und Schwefelwasserstoffgas. Auch durch Behandlung von Schwefeleisen mit Chlorwasserstoffsäure erhält man Schwefelwasserstoffgas und dann nach der Formelgleichung:



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. Das Gas muss über warmem Wasser aufgefangen werden.

Volumetrische Zusammensetzung. 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. Volumverhältnisse.

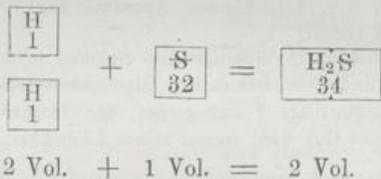
Zieht man von der Dichtigkeit des Schwefelwasserstoffgases, d. h. seinem Volumgewicht,

1 Vol. HS . . . . .	17
1 „ H ab . . . . .	1
so bleibt . . . . .	16

1 Vol. Schwefeldampf wägt aber 32. 1 Vol. HS besteht demnach aus:

1/2 Vol. Schwefeldampf . . . . .	16
1 „ Wasserstoff . . . . .	1
1 „ Schwefelwasserstoff . . . . .	17

oder es entstehen 2 Volumina Schwefelwasserstoffgas durch Vereinigung von 2 Vol. Wasserstoff und 1 Vol. Schwefeldampf; es findet daher bei der Bildung des Schwefelwasserstoffs aus Schwefeldampf und Wasserstoffgas dieselbe Condensation von 1/3 statt, wie bei der Bildung des Wassers, wie nachstehende graphische volumetrische und gewichtliche Darstellung versinnlicht:



Doppelt-Schwefelwasserstoff.

Syn. Wasserstoffschwefel, Hydrothionige Säure,  
Wasserstoffsupersulfid.

HS<sub>2</sub> H<sub>2</sub> S<sub>2</sub>  
 Äquivalentgewichtsformel. Atomistische Molekularformel.

Beide Formeln sind 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. Eigenschaften.

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 Wasserstoffsperoxydes bewirken, wie Kohle, Platin, Gold, Braunstein, Silberoxyd u. a. m., beschleunigt, durch die Gegenwart von Säuren aber, ebenfalls wie beim Wasserstoffsperoxyd, 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 Wasserstoffsperoxyd machen es aber wahrscheinlich, dass seine Formel der des Wasserstoffsperoxyds analog, oder dass es Wasserstoffsperoxyd sei, in welchem der Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist.

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.

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.

#### Chemische Technik und Experimente.

Darstellung  
des Schwefelwasserstoffgases

Die Darstellung des Schwefelwasserstoffgases aus Schwefeleisen, Wasser und Schwefelsäure wird in dem beistehenden Apparate, Fig. 77, vorgenommen, der einer Erläuterung nicht bedarf.

aus Schwefeleisen;

Das Schwefeleisen wird in erbsengrossen Stücken in die Flasche *a* gegeben, mit Wasser übergossen und reine, namentlich salpetersäure-freie concentrirte Schwefelsäure durch die Trichterröhre *b* eingegossen; die Gasentwicklung findet ohne Erwärmung statt und das Gas wird wegen seiner Löslichkeit über warmem Wasser aufgefangen.

Fig. 77.

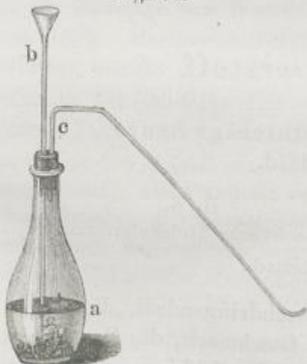
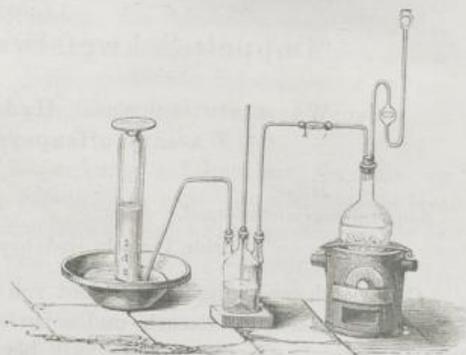


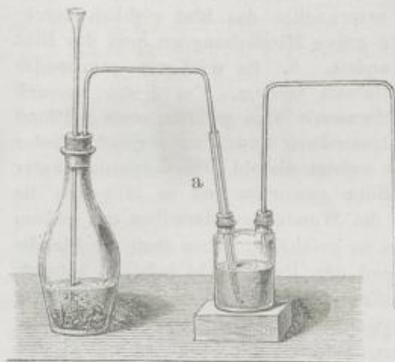
Fig. 78.



Zur Darstellung des Gases aus Schwefelantimon und Salzsäure benutzt man den Apparat Fig. 78. Das feingepulverte Schwefelantimon wird in dem Kolben durch die S-förmige Trichterröhre mit Chlorwasserstoffsäure übergossen, worauf die Gasentwicklung sogleich beginnt. Man erwärmt mit ein paar Kohlen, um sie zu beschleunigen. Das Wasser der Waschflasche dient dazu, um die mitübergehende Chlorwasserstoffsäure zurückzuhalten.

aus Schwefelantimon.

Fig. 79.



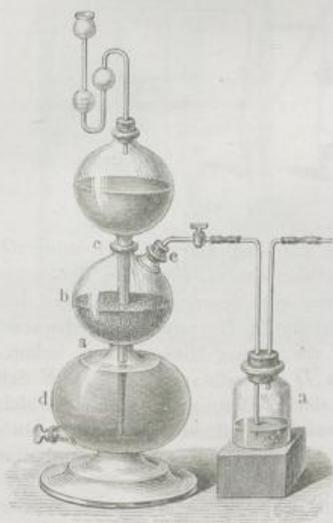
Das Schwefelwasserstoffwasser, die *Aqua hydrothionica*, wird dargestellt, indem man das gewaschene Gas in eine mit ausgekochtem destillirten Wasser nahezu gefüllte Flasche leitet. Es dient dazu der Apparat Fig. 79, der keiner Erörterung bedarf.

Bereitung von Schwefelwasserstoffwasser.

In den Laboratorien wendet man zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs häufig Apparate an, die eine länger andauernde Entwicklung desselben gestatten. Fig. 80 veranschaulicht eine derartige Construction.

Der Apparat besteht im Wesentlichen aus zwei Theilen. Der untere Theil begreift zwei durch einen engen Hals bei *a* mit einander in Verbindung stehende Glaskugeln *b* und *d*. Die untere

Fig. 80.



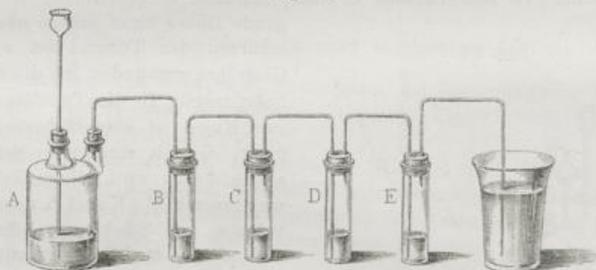
Kugel während der Tubulus bei *e* mit einer Glasröhre verbunden ist, die einen Glashahn trägt. In die Tubulatur der obersten Kugel ist eine Sicherheitsröhre gepasst, die mit verdünnter Schwefelsäure abgeschlossen wird. Beim Gebrauch füllt man zuerst die Kugel *b* durch den Tubulus *e* mit Stücken von Schwefeleisen und giesst, nachdem *e* wieder geschlossen und der Glashahn zugekehrt ist, verdünnte Schwefelsäure durch die Tubulatur der oberen Kugel ein; öffnet man nun den Hahn, so dringt die Säure in das Schwefeleisen ein, man schliesst hierauf wieder den Hahn, wo dann das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas, da es nirgends entweichen kann, die Säure durch die mittlere lange Röhre in die obere Kugel zurückdrückt. Durch Öffnen des Hahns kann man nun jedesmal einen Strom reinen Schwefelwasserstoffgases austreten lassen. Die Sicherheitsröhre hat den Zweck, das Austreten des Schwefelwasserstoffgases in die Luft zu verhüten.

Die wichtigeren Eigenschaften des Schwefelwasserstoffgases können durch folgende Versuche erläutert werden:

Experi-  
mente mit  
dem Gase.

1. Das Gas reagirt sauer, d. h. röthet befeuchtetes Lackmuspapier. 2. Es brennt unter Absatz von Schwefel. Man füllt einen ziemlich engen hohen Cylinder mit dem Gase und nähert demselben einen brennenden Spahn. 3. Es tödtet Thiere. Man bringt einen Vogel in einen mit Schwefelwasserstoffgas gefüllten Cylinder. 4. Es zersetzt das Blut unter Missfärbung desselben. Man hängt eine mit Blut gefüllte Darmschlinge in einen Raum, in welchen Schwefelwasserstoffgas geleitet wird. Der Darm, durch welchen ursprünglich das Blut röthlich durchschimmert, nimmt allmählich eine schmutzig grüne Missfärbung an und das Blut zeigt sich in einen missfarbigen Brei verwandelt. 5. Es wird von rauchender Salpetersäure unter Explosion und Schwefelabsatz zersetzt. Um diesen Versuch anzustellen, bringt man in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte, etwa 2 Pfund fassende Flasche rasch etwas rauchende Salpetersäure und setzt sogleich wieder den Kork, jedoch nicht luftdicht, auf. Es erfolgt alsbald eine Explosion unter Lichterscheinung, der Kork wird in die Höhe geworfen und es füllt sich die Flasche mit rothen Dämpfen, während sich die Wandungen derselben mit gelbem Schwefel überzogen finden. Das Experiment ist gefahrlos, wenn man die Flasche nicht grösser wie oben angegeben wählt und den Kork nicht luftdicht aufsetzt. 6. Um die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Metalle zu zeigen, genügt es, einen Silberblechstreifen in eine mit Schwefelwasserstoffgas gefüllte Flasche zu bringen. 7. Die Wirkung des Schwefelwasserstoffgases auf Lösungen von Metall-oxiden lässt sich durch nachstehendes in Fig. 81 abgebildete Experiment veranschaulichen. Man entwickelt aus der Flasche *A* auf gewöhnliche Weise Schwefel-

Fig. 81.



wasserstoffgas und leitet dasselbe durch die mit einander durch Leitungsrohren verbundenen Cylinder *B*, *C*, *D* und *E*. *B* enthält eine Lösung von Bleizucker, *C* eine Lösung von Antimonoxyd, *D* eine Lösung von arseniger Säure und *E* eine neutrale Lösung von Zinkoxyd, etwa Zinkvitriol. In *B* entsteht ein schwarzer, in *C* ein orangerother, in *D* ein gelber, in *E* ein weisser Niederschlag, indem sich in *B* Schwefelblei, in *C* Schwefelantimon, in *D* Schwefelarsen, und in *E* Schwefelzink bildet. 8. Um die Empfindlichkeit der Bleilösungen gegen Schwefelwasserstoff zu zeigen, hält man einen, mit Bleilösung getränkten Papierstreifen in einiger Entfernung über die Mündung einer, Schwefelwasserstoffgas enthaltenden Flasche. Er wird sogleich geschwärzt.

Um die Bildung des Schwefelwasserstoffs durch Einwirkung von Wasserstoff auf Schwefelmetalle zu zeigen, leitet man (Fig. 82) aus *A* entwickeltes und in *a* getrocknetes Wasserstoffgas durch die Kugelhöhle *b*, in welcher sich etwas Schwefelantimon befindet. Die Kugelhöhle ist mit einer Leitungsrohre verbunden,

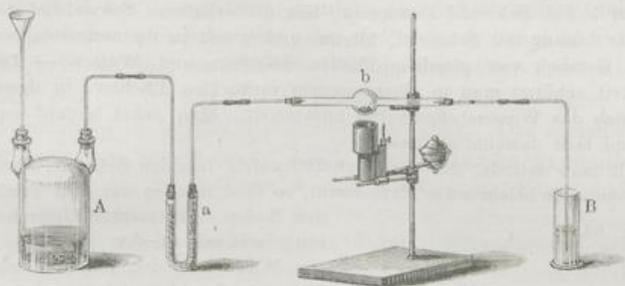
welch  
Kugel

treten  
Schwe  
die Bl  
E  
stehen  
Säure

Ma  
gewöhn  
wassers  
seitliche  
durch o  
tion un  
gelbem

welche das Gas in den Cylinder *B* führt, der Bleilösung enthält. So lange die Kugel der Kugelhöhle nicht erwärmt wird, erleidet die Bleilösung durch das ein-

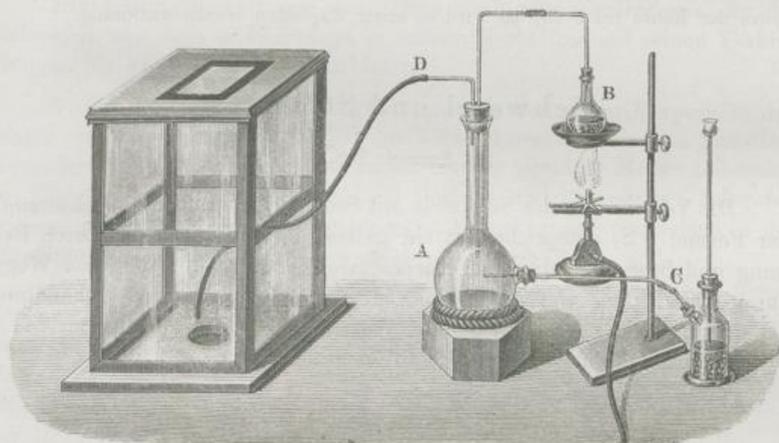
Fig. 82.



tretende Gas keine Veränderung. Erhitzt man aber die Kugelhöhle, so bildet sich Schwefelwasserstoff, metallisches Antimon scheidet sich in der Kugelhöhle ab und die Bleilösung wird schwarz gefärbt.

Ein sehr instructives und für Anfänger überraschendes Experiment ist nachstehendes in Fig. 83 versinnlichtes, welches die Wechselzersetzung von schwefliger Säure und Schwefelwasserstoff erläutert.

Fig. 83.



Man leitet in den Ballon *A* gleichzeitig schwefligsaures Gas, welches man auf gewöhnliche Weise aus Kupfer und Schwefelsäure in *B* entwickelt und Schwefelwasserstoffgas, welches man aus dem Apparat *C* in mässigem Strome durch die seitliche Tubulatur in den Ballon treten lässt; das überschüssige Gas leitet man durch die Ableitungsröhre *D* in einen Abzugscanal. Sehr bald beginnt die Reaction und in kurzer Zeit ist die innere Wandung des Ballons mit dichtem, intensiv gelbem Schwefel überkleidet.

Darstellung  
des Wasser-  
stoffschwefels.

Um Wasserstoffpersulfid darzustellen, kocht man 1 Theil Kalk und 1 Theil Schwefel mit 16 Thln. Wasser und giesst die filtrirte Lösung auf einmal in die Hälfte des Volumens eines Gemisches aus 2 Thln. rauchender Salzsäure und 1 Thl. Wasser; oder nach einer anderen Vorschrift schmilzt man 2 Thle. kohlen-saures Kali und 1 Thl. Schwefel zusammen, löst die erhaltene Schwefelleber in Wasser, kocht die Lösung mit Schwefel, filtrirt und giesst in dünnem Strahle in ein lauwarmes Gemisch von gleichen Theilen Salzsäure und Wasser. — Die milchige Flüssigkeit schüttet man in einen grossen verkorkten Trichter, in dessen engerem Theile sich das Wasserstoffpersulfid ansammelt. Man lüftet hierauf vorsichtig den Kork und lässt dasselbe abfliessen.

Darstellung  
von liqui-  
dem Schwefel-  
wasserstoff aus  
Wasserstoff-  
schwefel.

Will man mittelst des Wasserstoffschwefels liquiden Schwefelwasserstoff darstellen, ein sehr belehrendes Experiment, so lässt man es aus dem Trichter *ab* auf

Fig. 84.

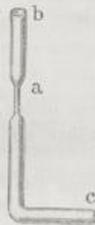
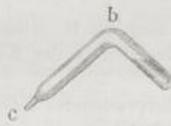


Fig. 85.



den Boden eines starken Glasrohres *bc* fließen, welches in der Fig. 84 versinnlichten Weise vor der Lampe ausgezogen ist. Man schmilzt hierauf bei *a* ab und überlässt das Ganze mehrere Wochen sich selbst. Allmählich setzt sich Schwefel in durchsichtigen Krystallen ab und es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas, welches durch seinen eigenen Druck zusammengedrückt und liquid wird. Um es vom abgesetzten Schwefel zu trennen, taucht man den Schenkel *bc* (Fig. 85) in eine Kältemischung, wodurch das liquide Wasserstoffpersulfid überdestillirt und sich in *c* sammelt. Bricht man nun die Spitze der Röhre bei *c* ab, so wird es unter Explosion wieder gasförmig.

## Schwefel und Stickstoff.

Formel:  $\text{NS}_2$ .

Schwefel  
und Stick-  
stoff.

Die Verbindung des Schwefels mit Stickstoff, deren Zusammensetzung der Formel  $\text{NS}_2$  entspricht, ist ein gelber, krystallisirbarer, durch Reibung und Stoss explodirender Körper, welcher nur auf indirectem Wege, durch Einwirkung von Ammoniak auf Schwefelchlorid und Behandlung des dabei gebildeten Productes mit Wasser erhalten werden kann.

Er bietet kein vorwiegendes Interesse dar.

## Selen.

Symb. Se. Aequivalentgewicht = 39,5. Atomgewicht  $\text{Se} = 79$ . Molekulargewicht  $\text{SeSe} = 159$ . Specif. Gewicht (Wasser = 1) 4,28; Volumgewicht (specif. Gewicht, des Dampfes bei  $1420^\circ\text{C}$ . Wasserstoff = 1) berechnet: 79. Specif. Gew. (atmosph. Luft = 1) gefunden 5,68, berechnet 5,47.

Eigen-  
schaften.

Das Selen ist bei gewöhnlicher Temperatur ein fester Körper von dunkelbrauner Farbe und muschlig glasigem Bruche. Dünne Splitter desselben sind am Rande schön dunkelroth durchscheinend. Es ist ge-