

Saure Wetter wird die in Schachten befindliche, hauptsächlich aus Kohlensäure bestehende Atmosphäre genannt.

Saussurit, Jade, Lemanit, Felsit, Bitterstein, *Feldspath tenace*, *Albite compacte*. Das dem Labradorit verwandte Mineral, welches krystallinisch körnig bis dicht, zum Theil mit Labradorit, zum Theil anstatt desselben als Gemengtheil in Eaphotid, Hypersthenit, Diabas, Gabbro und ähnlichen Gesteinsarten vorkommt, Spuren von Spaltungsflächen zeigt, grau, grünlich, röthlich und bläulich gefärbt ist, matt oder wenig glänzend, an den Kanten durchscheinend, im Bruche splitterig bis uneben und sehr schwer zersprengbar ist, hat die Härte = 5,5 bis 6,0, das spezifische Gewicht = 3,2 bis 3,4, und schmilzt vor dem Löthrohre sehr schwierig an den Kanten zu einem grünlich grauen Glase, ist in Säuren nicht löslich. Nach verschiedenen Analysen ist seine Zusammensetzung der Formel $3 \text{Ca}, \text{NaO} \cdot \text{SiO}_3 + 2 (\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_3)$ entsprechend, wobei etwas Eisengehalt wechselnd vorkommt. Zu bemerken ist, dass mit dem Namen Jade auch ähnlich aussehende Minerale verwechselt werden, wie A. Damour¹⁾ ein so benanntes aus Indien stammendes Mineral analysirte und dem Grammatit gleich zusammengesetzt fand. Zum Saussurit gehört vielleicht das von Sartorius von Waltershausen²⁾ Cyklopit genannte Mineral von den Cyklopeninseln bei Catania. K.

Savit nannte Meneghini³⁾ ein im toskanischen Gabbro vorkommendes Mineral, welches dünne quadratische (nach Breithaupt⁴⁾ rhombische) Prismen von $91^\circ 41'$ bildet, farblos, durchsichtig ist, die Härte = 3,5, das spezifische Gewicht = 2,450 hat und, nach Becchi, 49,167 Kieselsäure, 19,663 Thonerde, 13,500 Magnesia, 10,520 Natron, 1,230 Kali und 6,575 Wasser enthält und vor dem Löthrohre sehr schwer schmelzbar ist. Im Kolben giebt es Wasser und in Säuren ist es löslich. Eine neuere Bestimmung der Krystalle durch Qu. Sella⁵⁾ ergab eine vollkommene Uebereinstimmung der Gestalten mit denen des Natrolith. K.

Saynit, Grünait, Wismuthnickelkies, Nickelwismuthglanz, nannte F. v. Kobell den auf der sogenannten Grünau in der Grafschaft Sayn-Altenkirchen in Westphalen vorkommenden tesseral (in Octaëdern) krystallisirenden oder krystallinisch körnig vorkommenden Kies, welcher lichtstahlgrau bis silberweiss gefärbt ist, gelblich oder graulich anläuft, die Härte = 4,5, das spezifische Gewicht = 5,14 hat. F. v. Kobell's⁶⁾ Analyse (er berechnet die Formel $\text{Bi}_2\text{S}_3 + 4\text{Ni}_2\text{S}_3$) und die neuere Schnabel's⁷⁾ weichen besonders darin ab, dass Letzterer mehr Kobalt, Kupfer und Blei erhielt; beide geben übrigens keinen Aufschluss über die Constitution dieses Minerals. Vor dem Löthrohre schmilzt er zu einem grauen, im Bruche speigelgelben spröden magnetischen Korne, die Kohle gelblich beschlagend. In Salpetersäure ist er löslich, Schwefel abscheidend. K.

Scabiosa. Von dieser zu den Dipsaceen gehörenden Pflanzengattung hat Sprengel⁸⁾ drei Arten auf ihre Bestandtheile untersucht.

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XVI, p. 469. — ²⁾ Dessen vulkanische Gesteine in Sicilien und Island S. 291. — ³⁾ Sill. Amer. Journ. T. XIV, p. 64. — ⁴⁾ Berg- u. hüttenm. Zeit. 1855, S. 223. — ⁵⁾ Nuov. Ciment, VII, März 1858. — ⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. VI, S. 335. — ⁷⁾ Liebig u. Kopp's Jahresber. 1849, S. 722. — ⁸⁾ Journ. f. techn. Chem. Bd. VIII, S. 311 u. 373; Bd. IX, S. 1.

Sc. succisa enthält in 100 Thln.: 83,0 Wasser, 12,5 in Wasser und Kalilauge lösliche Bestandtheile und 1,6 Asche (1). — *Sc. arvensis* enthält 80,0 Wasser, 13,0 durch Wasser und Kalilauge ausziehbare Theile und 1,1 Asche (2). — *Sc. columbaria* enthält 70,0 Wasser, 17,6 durch Wasser und Kalilauge ausziehbare Theile und 1,5 Asche (3). Die Asche dieser verschiedenen Species besteht in 100 Thln. aus:

| | 1. | 2. | 3. |
|-------------------------|------|------|------|
| Kali | 38,1 | 40,7 | 38,7 |
| Natron | 4,9 | 1,0 | 1,3 |
| Kalk | 31,2 | 29,4 | 38,1 |
| Magnesia | 4,7 | 7,0 | 5,6 |
| Thonerde | 0,2 | 1,0 | 0,6 |
| Eisenoxyd | — | 0,9 | — |
| Kieselsäure | 3,1 | 13,2 | 6,0 |
| Schwefelsäure | 5,4 | 1,9 | 2,9 |
| Phosphorsäure | 10,4 | 1,2 | 4,0 |
| Chlor | 1,8 | 3,5 | 2,6 |

Scammoniolsäure s. S. 279.

Scammoniumsäure s. S. 278.

Scammonium. Diesen Namen führen mehrere Harze, die in verschiedenen Ländern von verschiedenen Pflanzen gewonnen werden. Man unterscheidet drei Arten von Scammonium:

1. **Aleppisches, Antiochisches oder Samos Scammonium.** Es wird in Kleinasien von *Convolvulus Scammonia* L., vielleicht auch von anderen Arten desselben Geschlechts gewonnen (Scammonium der Convolvulaceen).

2. **Smyrnaisches Scammonium.** Es kommt aus Aegypten, wahrscheinlich von *Periploca Secamone* L. (Scammonium der Apocynen).

3. **Französisches Scammonium.** Es wird in Südfrankreich von *Cynanchum Mospeliacum* R. Br. gewonnen (Scammonium der Asclepiadeen).

Nur das aleppische Scammonium ist bei uns als Arzneimittel im Gebrauch. Man gewinnt es auf die Art, dass man Einschnitte in die Wurzel der Pflanze macht, den ausfliessenden Milchsaft in Muscheln auffängt, den Inhalt der letzteren mit dem an den Wundrändern etwas erhärteten Milchsaft mit oder ohne Zusatz von Wasser vermischt und dann völlig austrocknet. Das Product ist leicht, zerbrechlich, auf dem Bruche glänzend, gold- oder schwarzröthlich oder schwarz und giebt, mit dem feuchten Finger gerieben, sogleich eine Emulsion.

Es ist indess sehr zweifelhaft, ob eine so unverfälschte Waare jemals zu uns kommt, vielmehr ist das, was wir erhalten, durch verschiedene Zusätze, als Kreide, Gyps, Stärke, Gummi, zerstoßene Wurzeln oder andere Pflanzentheile, mehr oder minder verunreinigt. Von dem so verfälschten Scammonium gelten daher auch nur die vorhandenen Angaben über die Beschaffenheit und das Verhalten desselben.

Das aleppische Scammonium des Handels bildet mehr oder minder

grosse, platte oder unregelmässige, dichte oder poröse Stücke. Es ist aussen meist hell- oder dunkelgrau, zuweilen braun, auf dem Bruche mehr oder weniger glänzend, bald leichter, bald schwerer zu einem granen oder olivenfarbenen Pulver zerreiblich, riecht schwach widrig, schmeckt unangenehm scharf und kratzend und giebt mit Wasser eine grünlich weisse Emulsion. Die reineren Sorten schmelzen leicht und vollständig, die unreineren schmelzen nur theilweise und hinterlassen beim Verbrennen eine bedeutende Menge Asche. Marquart ¹⁾ hat acht verschiedene Sorten Scammonium untersucht, wobei er im Allgemeinen so verfuhr: Das Scammonium wurde zunächst mit Alkohol von 85 Proc. digerirt, welcher Harz und Extractivstoff aufnahm. Ersteres wurde durch Wasser gefällt, letzterer blieb in Auflösung. Auf die Behandlung mit Alkohol folgte eine Extraction mit Aether, welcher Wachs auflöste, dann zog kaltes Wasser Gummi und Extractivstoff aus. Eine Behandlung mit heissem Wasser war meistens unnöthig. Salzsäure, Aetzkali und endlich die Einäscherung dienten zur Bestimmung der Holzfaser, des Eiweisses und der unorganischen Bestandtheile. Die Resultate der Analysen sind:

| | 1. | 2. | 3. | 4. | 5. | 6. | 7. | 8. |
|---|-------|------|------|------|------|------|------|------|
| Harz | 81.25 | 78.5 | 77.0 | 50.0 | 32.5 | 18.5 | 16.0 | 8.5 |
| Wachs | 0.75 | 1.5 | 0.5 | — | — | — | 0.5 | — |
| Extractivstoff | 4.50 | 3.5 | 3.0 | 5.0 | 3.0 | 7.0 | 10.0 | 8.0 |
| desgl. mit Salzen | — | 2.0 | 1.0 | 3.0 | 4.0 | 6.0 | 5.0 | 12.0 |
| Gummi mit Salzen | 3.00 | 2.0 | 1.0 | 1.0 | — | 2.5 | 3.0 | 8.0 |
| Stärkmehl | — | 1.5 | — | 5.0 | — | 15.5 | 36.0 | 17.0 |
| Stärkmehlhüllen, Bassorin Kleber | 1.75 | 1.25 | — | 5.0 | 1.5 | 7.0 | 12.5 | 24.0 |
| Eiweiss und Faserstoff | 1.50 | 3.5 | 3.5 | 4.5 | 2.0 | 6.5 | 12.5 | 16.5 |
| Eisenhaltige Alaunerde, kohlen- saurer Kalk u. kohlen- saure Magnesia | 3.75 | 2.75 | 12.5 | 22.5 | 6.75 | 12.5 | 1.5 | 1.0 |
| Gyps | — | — | — | — | 52.0 | 22.5 | — | — |
| Sand | 3.50 | 3.5 | 2.0 | 4.0 | — | 2.0 | 3.0 | 4.0 |

Man sieht hieraus, wie weit der Zusatz fremdartiger Substanzen getrieben wird. Eine Prüfung des Scammoniums vor seiner Anwendung als Arzneimittel ist unerlässlich. Sie geschieht zweckmässig entweder durch Behandlung mit Alkohol oder mit Aether. Je mehr sich darin auflöst, desto besser ist das Harz. Uebrigens hat man auch auf eine mögliche Verfälschung mit Harzen Rücksicht zu nehmen. Guajakharz färbt sich mit concentrirter Schwefelsäure sogleich carmoisinroth, auf Zusatz von Wasser grünlich. Scammonium zeigt keine solche Färbung, eben so wenig die, welche das Guajak mit Salpetersäure u. s. w. hervorbringt. Colophon löst sich in Terpentinöl auf und färbt sich mit Schwefelsäure gleichfalls roth, Scammonium ist in Terpentinöl sehr wenig löslich. Jalappenharz löst sich nur zu einem geringen Theile in Aether. Nach Buchner ²⁾ löst sich das Scammoniumharz vollständig in Kalilauge auf und wird aus dieser Lösung durch Zusatz von

¹⁾ Archiv der Pharm. Bd. VII, S. 236 ff.; Bd. X, S. 124 ff.

²⁾ Buchner's N. Repert. Bd. III, S. 23.

Säuren nicht wieder abgeschieden, beigemengte Harze veranlassen hingegen einen mehr oder weniger reichlichen Niederschlag.

Ueber die Gewinnung des smyrnaischen Scammoniums ist nichts Genaueres bekannt. Es kommt in mehr oder minder grossen und dicken Kuchen vor, welche aussen glänzend oder matt, dunkel grünlichschwarz oder grau sind und ein graues, zuweilen ins Grüne spielendes Pulver geben. Sie enthalten oft Fasern beigemengt, riechen kaum, geben mit nassen Fingern gerieben eine schmutzig aussehende Emulsion und schmelzen nur unvollkommen. Auch diese Art von Scammonium hat Marquart¹⁾ untersucht. Der Gang der Analyse war im Allgemeinen folgender: Das Scammonium wurde mit Alkohol von 85 Proc. ausgezogen, der Alkohol verdunstet und der Rückstand mit Wasser behandelt, welches Extractivstoff aufnahm. Das zurückbleibende Harz wurde durch Aether in Alpha- und Betaharz geschieden. Der in Alkohol unlösliche Rückstand des Scammoniums gab mit kaltem Wasser ein Extract, welches durch verdünnten Weingeist in löslichen Extractivstoff und unlösliches Gummi geschieden wurde. Kochendes Wasser löste Stärkmehl auf. Zuweilen liess man erst Salzsäure einwirken, welche Salze auflöste. Zuletzt folgte die Einäscherung. Die vier Sorten Scammonium gaben:

| | 1. | 2. | 3. | 4. |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Alphaharz (mit rothfärbendem Harz und Spuren von Wachs) | 4,50 | 5,00 | 5,00 | 25,00 |
| Betaharz | 1,50 | 1,00 | 2,00 | 12,00 |
| Extractivstoff, mit Alkohol ausgezogen | 3,00 | 11,00 | 15,00 | 4,00 |
| Extractivstoff, mit Wasser ausgezogen | 10,00 | 18,00 | 8,00 | 13,00 |
| Gummi mit Gyps | 21,00 | 20,00 | 7,00 | 5,00 |
| In verdünnter Salzsäure löslicher Schleim | 19,50 | 5,00 | 9,00 | 13,00 |
| Stärkmehl | | 23,00 | 15,00 | 5,00 |
| In salzsaurem Weingeist löslicher Farbstoff | — | 2,00 | — | — |
| Faserstoff, oxydirter Extractivstoff u. s. w. | 33,00 | 11,00 | 35,00 | 18,00 |
| Unorganische Salze, Kieselsäure u. s. w. | 7,50 | 4,00 | 4,00 | 5,00 |

Das französische Scammonium kommt in platten, schwarzen, dichten gleichförmigen Kuchen vor, die häufig von Würmern durchbohrt sind. Marquart hat eine Untersuchung des Milchsaftes angestellt, welchen die im botanischen Garten zu Bonn cultivirte Mutterpflanze, *Cynanchum Monspeliacum* R. Br. lieferte, so wie auch des aus den frischen Blättern derselben gepressten Saftes. Aether gab mit dem an der Luft schnell zu einer zähen, gelblichen Masse eintrocknenden Milchsaft ein Extract, aus welchem kalter Alkohol von 85 Proc. Harz, kochender Alkohol Wachs aufnahm, das sich beim Erkalten wieder ausschied, während ein myricinartiger Rest gelöst blieb. Das mit kaltem Alkohol gewonnene Harz war farblos, durchsichtig, unlöslich in Aetzkali, ohne saure Reaction. Der in Aether unlösliche Rückstand gab mit Alkohol ein Extract, das etwas Harz enthielt, sonst aber

¹⁾ A. o. a. O.

in Wasser löslich war. Dieser lösliche Antheil enthielt viel Chlormagnesium und krystallisirte beim Abdampfen federartig. Nach dem Alkohol zog kaltes Wasser Gummi, verschiedene Salze und einen beim Verbrennen unangenehm riechenden Körper aus; kochendes Wasser und Salzsäure äusserten dann nur noch wenig Wirkung.

Der aus den Blättern gepresste Saft enthielt Extractivstoff, Gummi, Eiweiss und viel schwefelsauren Kalk.

Das chemische Verhalten des Scammoniums ist wiederholt von Keller¹⁾ und von Spirgatis²⁾ untersucht; sie sind dabei im Allgemeinen zu ähnlichen Resultaten gelangt, wie wohl sie in den berechneten Formeln von einander abweichen. Spirgatis hält die Identität des Scammoniums mit dem Jalappenharz für wahrscheinlich, welches gleichfalls von einer Pflanze aus der Familie der Convolvulaceen abstammt. In der That zeigen beide Körper eine gewisse Analogie, identisch sind sie aber nach Keller nicht.

Man erhält das reine Scammonium, nach Keller, folgendermaassen: das Harz wird in Alkohol gelöst und heiss mit Kohle digerirt, dann setzt man der Flüssigkeit bis zur Trübung Wasser zu und wiederholt die Digestion mit Kohle noch einigemal, bis sie farblos ist. Sie wird nun filtrirt, der Alkohol abdestillirt, der Rückstand mit Wasser versetzt und abgedampft. Das Harz scheidet sich im weichen, fadenziehenden Zustande ab, durch wiederholtes Auskochen mit Wasser wird es brüchig und giebt ein weisses Pulver.

Spirgatis' Methode ist etwas anders: Gröblich zerkleinertes Scammonium wird zweimal mit Alkohol ausgezogen, der Alkohol grösstentheils abdestillirt und nach Zusatz von Wasser völlig verdunstet. Das ausgeschiedene Harz wird mit Wasser so oft ausgekocht, als dieses eine saure Reaction annimmt, dann wieder in Alkohol gelöst. Die Lösung versetzt man bis zur Trübung mit Wasser und digerirt bis zur Farblosigkeit mit Kohle, filtrirt, destillirt den Alkohol ab, trocknet im Wasserbade ein und löst den Rückstand in Aether. Beim Verdunsten des letzteren erhält man das Harz vollkommen farblos und durchscheinend. Bei 100° C. getrocknet, wird es zerreiblich, bei 123° C. erweicht es, schmilzt bei 150° C. zu einer klaren, farblosen Flüssigkeit und zersetzt sich, weiter erhitzt, mit Verbreitung eines eigenthümlichen Geruchs. Die alkoholische Lösung reagirt sauer. Es löst sich auch leicht in Benzol, Chloroform und warmer Essigsäure.

Keller fand die Zusammensetzung des Harzes = $C_{76}H_{67}O_{35}$, Spirgatis hingegen = $C_{68}H_{59}O_{32}$. Letztere Formel ist übereinstimmend mit der von Mayer für das Harz von *Convolvulus Orizabensis*.

Wie das Jalappenharz wird das Scammonium von ätzenden Alkalien vollständig aufgelöst und in eine Säure verwandelt, die sich durch stärkere Säuren nicht niederschlägt. Sie hat den Namen Scammoniumsäure oder Scammonsäure erhalten. Man gewinnt sie durch Kochen des Scammoniums mit Barytwasser (wobei es sich löst unter Entwicklung eines Geruchs nach Hopfenöl), Ausfällen des Baryts mit Schwefelsäure, Entfernung der überschüssigen Schwefelsäure mit kohlensaurem Blei, des Blei's mit Schwefelwasserstoff. Beim Ab-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIV, S. 63 u. Bd. CIX, S. 209; Chem. Centralbl. 1858, S. 33. — ²⁾ Buchner's N. Repert. Bd. III, S. 23; ebendas. Bd. VII, S. 9.

dampfen der filtrirten Flüssigkeit bleibt die Säure zurück als eine amorphe, gummiartige Masse, aus welcher sich nach und nach sternförmige Gruppen eines fettartigen, in Wasser unlöslichen Körpers abscheiden, die durch Wiederauflösen in Wasser entfernt werden können. Spīrgatis bemerkte an der Scammonsäure einen eigenthümlichen Geruch, der sich durch wiederholtes Erhitzen derselben mit Wasser im Destillationsapparate entfernen liess. Es ging eine flüchtige Säure über, die er für Buttersäure hielt. Aus dem Destillationsrückstande schied sich eine, unter dem Mikroskop krystallinische, scharf schmeckende, nach Sassafrasholz riechende Substanz aus, welche auf Papier einen Fettfleck machte, in Aether und Alkohol leicht löslich war und sich beim Erhitzen in einer Proberöhre mit dem Geruch nach Acrolein zersetzte. Spīrgatis fand darin 70,8 Proc. Kohlenstoff, 11,5 Wasserstoff, 17,7 Sauerstoff.

Die von Fett gereinigte Scammonsäure bildet nach dem Eintrocknen eine gelbliche, geruchlose, amorphe, sehr hygroskopische Masse von bitterlichem Geschmack. Spīrgatis fand das Barytsalz derselben $= 3 \text{BaO} + \text{C}_{68} \text{H}_{56} \text{O}_{32}$, was annähernd die Formel von Mayer's jalappinsaurem Baryt ist. Keller stellte durch Fällung des schwach alkalisch reagirenden Ammoniaksalzes der Scammonsäure mit essigsaurem Blei ein Bleisalz dar, dessen Zusammensetzung nach ihm $= 4 \text{PbO} + \text{C}_{76} \text{H}_{64} \text{O}_{43}$.

Sowohl das Scammonium selber, als die daraus dargestellte Scammonsäure wird durch längeres Kochen mit verdünnter Schwefelsäure zersetzt. Es geht eine flüchtige, stark riechende Säure fort, zugleich scheiden sich an der Oberfläche der Flüssigkeit Oeltropfen aus, die allmählig krystallinisch erstarren und durch mehrmaliges Auswaschen gereinigt werden können. In der Mutterlauge befindet sich Zucker. Jener krystallinische Körper hat den Namen Scammonolsäure erhalten, ihre Zusammensetzung ist, nach Keller, $\text{C}_{36} \text{H}_{36} \text{O}_7$, nach Spīrgatis hingegen $\text{C}_{32} \text{H}_{30} \text{O}_6$, was wiederum übereinstimmt mit Mayer's Jalappinolsäure. Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Aether und Alkohol. Diese Lösungen reagiren stark sauer.

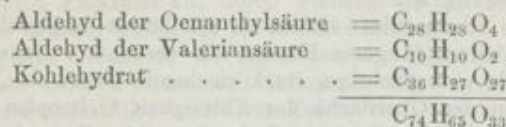
Nach einer späteren Untersuchung von Keller sollen die früher erhaltenen Zersetzungsproducte nicht rein sein. Er stellt diese Körper jetzt so dar, dass er reines Scammonium in alkoholischer Lösung mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure mischt oder mit trockenem Salzsäuregas übersättigt; es erleidet nach achttägiger Einwirkung eine Zersetzung, und beim Verdünnen der Flüssigkeit mit Wasser scheidet sich ein nach und nach krystallinisch werdender, weisser Körper aus, welchen man so lange mit Wasser wäscht, als dasselbe sauer reagirt und sich mit Kalilauge gelb färbt. Darauf wird er nochmals in sehr verdünnter Kalilauge und endlich wiederholt in Wasser umgeschmolzen und erscheint nunmehr als blättrige, cholesterinartige Masse, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol grossblättrige Krystalle des klinorhombischen Systems liefert, welche, anfangs geschmacklos, allmählig ein Kratzen im Schlunde bewirken und auf heissem Wasser umgeschmolzen bei 37° bis 38° C. zu einer spröden, glänzenden Masse erstarren. Die Zusammensetzung dieses Körpers ist $= \text{C}_{28} \text{H}_{28} \text{O}_4$, d. h. einer dem Aldehyd der Oenanthylsäure isomeren oder polymeren Substanz. Die alkoholische Lösung desselben ist völlig neutral.

Wird die von diesem Zersetzungsproduct des Scammoniums ge-

trennte schwach gelbliche, schwefelsäurehaltige Flüssigkeit mit Aether geschüttelt, so bildet derselbe auf der Oberfläche eine dunkelweingelbe Schicht, die, abgesondert und der Verdunstung ausgesetzt, einen Körper hinterlässt, der sich als ein Aldehyd dadurch charakterisirt, dass er mit Ammoniak deutliche aus Rhomboëdern und Würfeln bestehende Krystallisationen liefert, und Silbersalze mit Leichtigkeit reducirt. Dieser Körper ist wahrscheinlich das Aldehyd der Valeriansäure ($C_{10}H_{10}O_2$). Beim Erhitzen der alkoholischen Lösung mit Aetzkali erhält man valeriansaures Kali unter tief braungelber Färbung, gebildet aus dem vorerwähnten Aldehyd. Bei der früheren Methode der Spaltung trat dieselbe geradezu als flüchtige Säure auf.

Neutralisirt man endlich die mit Aether erschöpfte Flüssigkeit mit kohlensaurem Natron, destillirt Alkohol und Aether ab, dampft die rückständige Flüssigkeit zur Trockne ein und zieht den Rückstand mit Alkohol aus, so erhält man einen dunkelgelb gefärbten Syrup, welcher nach dem Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure die Reactionen des Zuckers zeigt. Jedenfalls hat man es hier mit einem Kohlehydrat zu thun, dessen Zusammensetzung durch die Formel $C_{12}H_9O_9$ ausgedrückt wird. Vielleicht enthält der Syrup auch Glycerin, Aether scheidet weisse Flocken daraus ab.

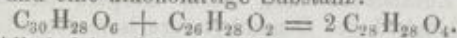
Keller nimmt an, dass aus 1 Aeq. Scammonium = $C_{76}H_{67}O_{35}$ sich bilden:



Die Differenz erklärt sich nach ihm dadurch, dass in dem Scammonium wahrscheinlich auch noch der Aldehyd der Ameisensäure enthalten ist.

Wird der durch Zersetzung des Scammoniums mit concentrirter Schwefelsäure erhaltene, dem Oenanthylaldehyd isomere Körper im Destillationsapparat mit Kalilauge erhitzt, so löst er sich zu einer opalisirenden Flüssigkeit auf, aus der sich beim Erkalten ein Kalisalz in schönen Krystallfittern abscheidet. Zugleich verflüchtigt sich eine Substanz, welche sich in der Vorlage zu gallertartigen Flocken verdichtet, aus $C_{26}H_{28}O_2$ zusammengesetzt ist, bei $40^\circ C.$ schmilzt und das Verhalten eines Alkohols zeigen soll.

Durch Zusatz von Schwefelsäure zu der Flüssigkeit, worin das erwähnte Kalisalz nebst freiem Kali enthalten ist, scheiden sich weisse Flocken ab, die sich in der Wärme zu öligen Tropfen vereinigen. Beim Erkalten erstarren diese zu einer schön atlasglänzenden Masse, deren Auflösung in Alkohol stark sauer reagirt. Die Formel für diesen Körper ist = $C_{30}H_{28}O_6$; das Silbersalz, dargestellt durch Fällung einer alkoholischen, mit Ammoniak schwach übersättigten Lösung mit salpetersaurem Silber, hat die Zusammensetzung $AgO \cdot C_{30}H_{27}O_5$ oder $Ag \cdot C_{30}H_{25}O_6$. Durch Einwirkung des Kalis wird also das neutrale Zersetzungsproduct des Scammoniums durch Schwefelsäure gespalten in eine Säure und eine alkoholartige Substanz:



Den als Alkohol bezeichneten Körper erhält man direct aus dem Scammonium, wenn man dasselbe mit nicht zu concentrirter Kalilauge

im Destillationsapparat zum Kochen erhitzt, wobei er sich verflüchtigt. Die Bildung dieses Körpers erfolgt auch mit Barytwasser, desgleichen aus Jalappin. Er muss nothwendig dem früher durch Erhitzen des Scammoniums mit Kalilauge und Zersetzen durch Schwefelsäure erhaltenen Spaltungsproduct beigemischt gewesen sein.

Wird eine alkoholische Lösung von Scammonium im Kochen mit Kalihydrat versetzt, so färbt sie sich sogleich gelb und setzt später dunkle Flocken ab, die durch weiteren Zusatz von Alkohol vollständig abgeschieden werden. Die überstehende Flüssigkeit enthält valeriansaures Kali und die schon erwähnte alkoholartige Verbindung, welche letztere sich beim Verdünnen mit vielem Wasser abscheidet. Dampft man die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit zur Trockne ab, so kann aus dem Rückstande durch Destillation mit Schwefelsäure Valeriansäure gewonnen werden.

Keller hat noch die Beobachtung gemacht, dass sich silberglänzende Blättchen ausscheiden, wenn man schweflige Säure in die mit Ammoniak versetzte, weingeistige Lösung des Scammoniums leitet, was als weiterer Beweis für die Gegenwart aldehydartiger Körper in dem Harze dienen kann.

Wp.

Scapolith. Dieser Name wird verschieden gebraucht, indem man früher verschiedene, zum Theil zersetzte Varietäten des Wernerit mit dem Namen Scapolith, Wernerit, Mejonit, Nuttalith, Glaukolith, Ekebergit u. s. w. bezeichnete, welche vermeintliche Species gegenwärtig entweder den Namen Wernerit oder Skapolith führt, bisweilen werden auch jetzt noch die Varietäten getrennt benannt, weil die Zusammensetzung Unterschiede zeigte, welche meist nur die Folge von beginnender oder weiter vorgeschrittener Zersetzung sind, wie namentlich bei den ausschliesslich Skapolith genannten Vorkommnissen. Das Weitere siehe unter Wernerit.

K.

Scaptin, von *σκάπτειν*, scharren, kratzen, ist eine Benennung für eine Art Extractivstoff, welcher im Schlunde ein eigenthümliches Kratzen erregt. Die Seifenkrautwurzel enthält einen solchen Stoff, so auch, nach Radig, das Fingerhutkraut. Es versteht sich übrigens, dass eine solche Uebereinstimmung im Geschmache keineswegs die sonstige Identität bedingt.

Wp.

Scarbroit. Das dem Kollyrit verwandte Mineral aus dem Kalksteine der Küste von Scarborough in England enthält nach Vernon¹⁾, 7,9 Proc. Kieselsäure, 42,7 Thonerde, 48,5 Wasser, 0,8 Eisenoxyd, ist unkrystallinisch, im Bruche muschelrig, wenig glänzend im Striche, hängt stark an der Zunge und hat das specif. Gewicht = 1,485.

K.

Schaalwerden. So bezeichnet man gewisse Zersetzungen verschiedener Flüssigkeiten, wobei sie namentlich den eigenthümlichen Geschmack verändern oder einbüßen: so beim Essig das Absterben durch Fäulniss und Bildung von Schimmel und Infusorien, beim Bier das Geschmackloswerden nach Entweichen der Kohlensäure.

Schachtelhalm s. Equisetum.

¹⁾ Philos. Magaz. 1828, S. 178.

Schachtöfen. Mit diesem Namen bezeichnet man alle Oefen, deren innerer Raum von verhältnissmässig bedeutender Höhe, geringeren in den verschiedenen Höhen meistens nicht sehr differirenden Querschnitt und oben offen ist. Es ist dabei gleichgültig, ob dieser Raum nur zur Aufnahme der zu erhitzenden Substanz dient — in diesem Falle liegen die Herde ausserhalb und nur die Flamme und erhitzten Gase des Brennmaterials werden in den Schacht geleitet — oder die zu erhitzende Substanz und das Brennmaterial werden von oben aus schichtenweise eingestürzt. Der Luftzutritt findet an dem unteren Ende des Ofens statt und der Zug wird nur durch das Aufsteigen der erhitzten Verbrennungsproducte erzielt, sie werden dann Schachtöfen ohne Gebläse oder Zug-Schachtöfen genannt und dienen bei allen metallurgischen Processen nur als Röstöfen, oder es wird die Luft durch Gebläse eingepresst; sie heissen alsdann Gebläseschachtöfen. Die obere freie Oeffnung wird die Gicht genannt. Nur Marmont hat zu Neuberg in Steiermark behufs Eisenschmelzen einen Schachtöfen ohne Gebläse angewandt, jedoch ohne befriedigendes Resultat. Je nach der Höhe ihrer Schachte pflegt man die Schachtöfen auch mit dreierlei Namen zu belegen. Hohöfen nennt man die Schachtöfen, deren Schacht mehr als 12 Fuss hoch, Halb-Hohöfen, deren Schacht zwischen 12 und 6 Fuss hoch, Krummöfen, deren Schacht unter 6 Fuss hoch ist.

Fig. 11 stellt einen möglichst einfachen Schachtöfen dar, wie er in der Gegend von Giessen zum Kalkbrennen gebräuchlich. Man bildet

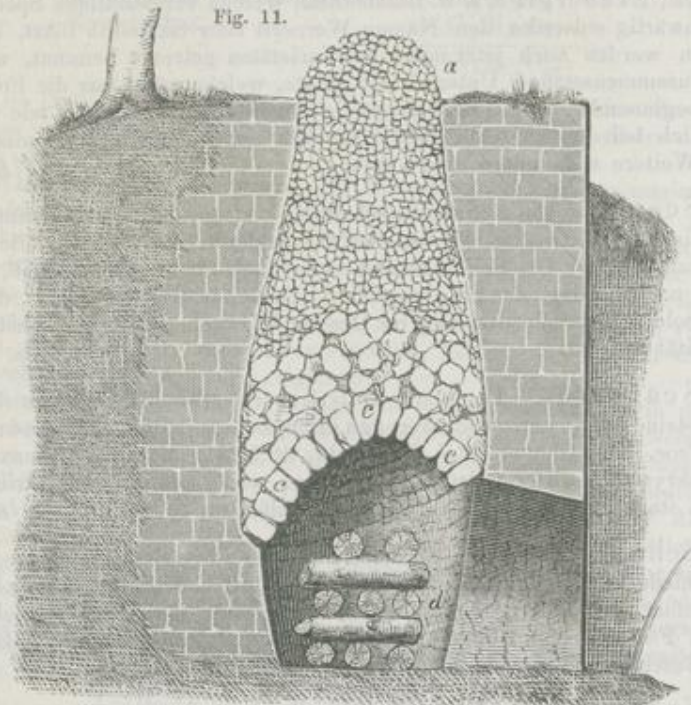


Fig. 11.

den Ofen aus demselben Kalkstein ohne Mörtel an einer abhängigen Stelle, so dass man ebenso leicht auf der Höhe bei *a* den Kalk heran-

bringen, wie unten bei *d* heizen und nach dem Brennen den Kalk ausziehen und abfahren kann. Aus den festeren und grossen Kalkstücken wird das Gewölbe *a* gebaut, der ganze Schacht mit Kalkstücken, die nach oben hin von immer kleineren Dimensionen aufgeschüttet werden, gefüllt, dann ein langsam heizendes Schmauchfeuer angezündet, damit plötzliche Erhitzung nicht den Einfall des Gewölbes *cc* veranlasse, und allmählig durch Nachschüren mit Holz die erforderliche Hitze erzeugt. Sobald der Kalk gahr gebrannt ist, hört man zu feuern auf. Es ist bei dieser Art Oefen nicht wohl möglich, ohne die unteren Steine zu überhitzen und ohne grossen Verlust an Brennmaterial die oberen gahr zu brennen, auch wenn man, wie an manchen Orten üblich, den Ofen aus wirklichem Mauerwerk bildet, zwischen *a* dem Aschenfall und *b* dem aus grossen Kalkstücken gebildeten Raum für das Feuerungsmaterial einen Rost herstellt, indem man ein durchbrochenes Gewölbe einmauert, wie Fig. 12 und 13 zeigt.

Fig. 12.

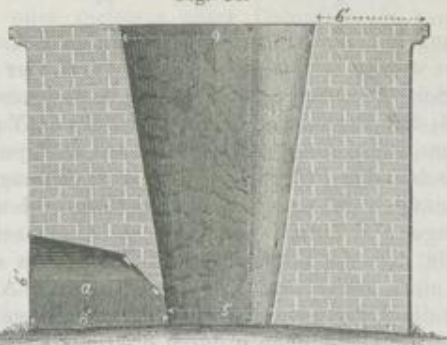


Fig. 13.



Zur Feuerung mit Steinkohlen bedient man sich eines Schachtöfens von der Form wie Fig. 14 zeigt, in den man schichtenweise

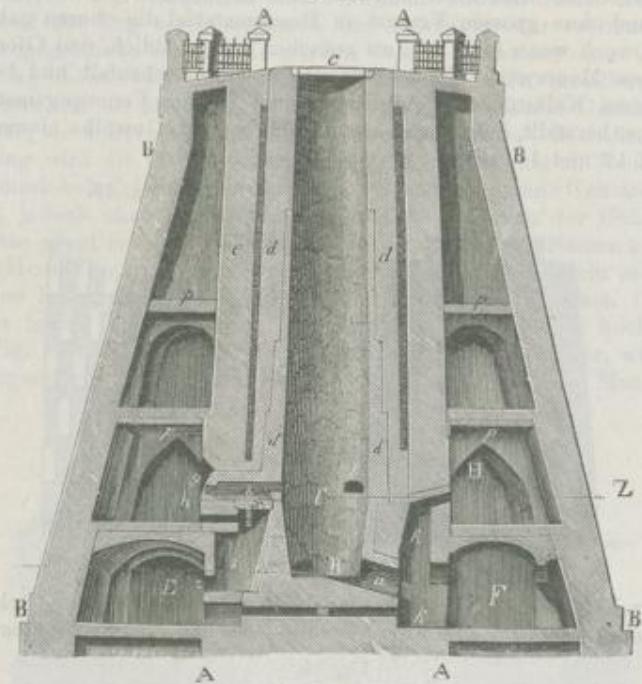
Fig. 14.



Steinkohlen und Kalkstein stürzt. Es befinden sich in solchen Oefen unten drei Oeffnungen von der Form *a*. Man schiebt erst durch dieselben Holz ein, entzündet damit die darauf geschütteten Steinkohlen, bedeckt diese mit Kalkstücken, giebt wieder Kohlen, dann Kalk auf und sofort. Durch das Verbrennen der Kohlen sinkt der Kalk auf die

Sohle des Ofens, wo man ihn durch die Oeffnungen *a* auszieht und oben neue Kalk- und Kohlschichten aufgiebt. Auf diese Weise ist ein ununterbrochener Betrieb möglich. Um einen solchen continuirlichen Betrieb auch mit Torf oder Holz zu ermöglichen und verhältnissmässig grosse Quantitäten Kalk produciren zu können, hat man ähnliche Oefen mit getrennter seitlicher Feuerung angelegt; die vollkommensten Oefen der Art sind in Rüdersdorff unweit Berlin in Gebrauch. Aus Fig. 15

Fig. 15.



ist die Einrichtung leicht zu verstehen. Die in dem Schachte *c* befindlichen Kalksteine werden erhitzt, indem man auf drei, vier oder fünf gleichmässig um den Schacht herum vertheilt und in gleicher Höhe liegenden Feuerungen *b* mit dem Roste *x* und dem Aschenfall *z* das flammende Brennmaterial verbrennt, wobei von dem Gewölbe *h* aus nachgeschürt wird. Unterhalb und zwischen den Feuerungen liegen die Auszugöffnungen *a* für den gahr gebrannten Kalk, zu denen die ringförmig den Ofen umgebenden Gewölbgänge *EF* Zutritt gestatten. *k* ist ein senkrecht aufsteigender Canal, in dem die Luft, welche beim Ziehen des Kalkes sich an diesem sehr stark erhitzt, aufsteigt, wodurch die Arbeiter vor Belästigung durch die Hitze geschützt werden. So lange nicht Kalk gezogen wird, sind die Oeffnungen *a* durch eiserne Platten geschlossen.

Fig. 16 zeigt einen schwedischen Eisenrösten. Bei diesem bildet die Feuerung eine horizontale, diametrale Gasse, deren Querschnitt in *d* mit dem Rost- und Aschenfall *e* sichtbar ist. *c* ist ein aus Eisenplatten gebildetes Dach, welche das Feuer vor den in den Schacht *a* eingeschütteten Erzen schützt, jedoch so aufgesetzt ist, dass zwischen ihm und dem Mauerwerk *d* hinreichender Raum zur Verbrei-

tung der auf *e* entwickelten Flamme in *a* bleibt. *bb* sind die Oeffnungen, aus denen das geröstete Erz abgezogen wird. *A* ist die Gichtöffnung. Aehnliche, wie die verschiedenen Schachtöfen ohne Gebläse hier beschriebenen, mit etwas abweichender Form des Schachtes und abweichender Form der Heiz- und Ziehöffnungen sind vielfach bei metallurgischen Processen üblich ¹⁾.

Fig. 16.

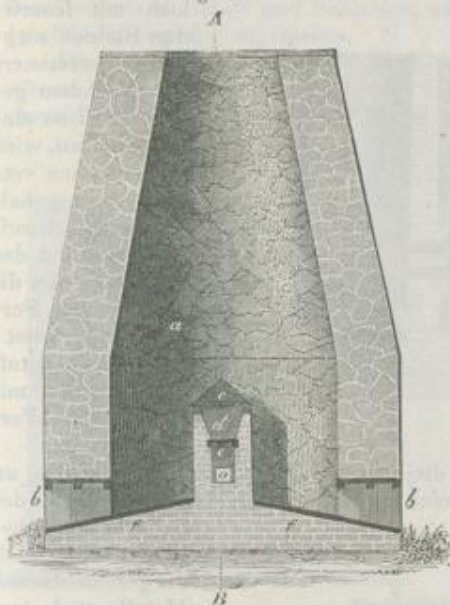
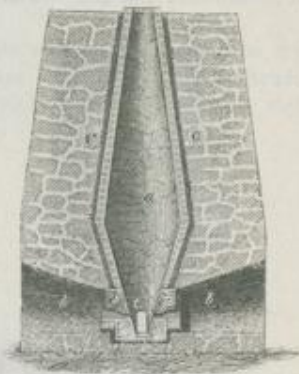


Fig. 17.



Von den Schachtöfen mit Gebläse ist die wichtigste Form die beim Eisenschmelzen unter dem Namen Hohofen benutzte; die genaue Beschreibung und Abbildung eines solchen Ofens s. Art. Eisen.

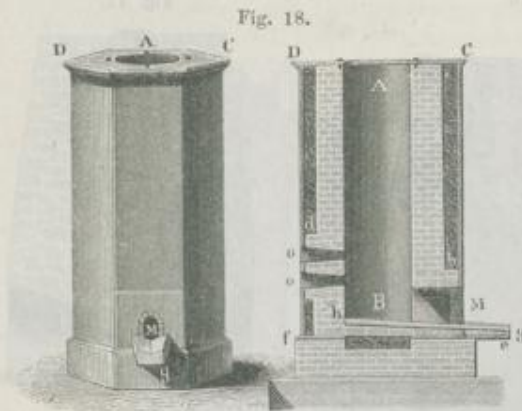
Jetzt werden die aus der Gicht der Hohöfen abziehenden Gase vielfach benutzt, indem man dieselben mit comprimierter erhitzter Gebläseluft mengt und verbrennt, und entweder in Flammöfen zum Puddeln und Schweissen oder meistens unter Dampfkesseln benutzt nach den von Faber du Faur in Wasseralfingen zuerst getroffenen Einrichtungen ²⁾.

Der Blauföfen unterscheidet sich von dem Hohofen am wesentlichsten dadurch, dass er eine geschlossene Brust hat, d. h. dass zwischen dem Tümpel- und Wallstein sich keine Oeffnung befindet, aus der ein Theil der Flamme hervortritt. In Fig. 17 stellt *a* den Schacht, *bb* die Formgewölbe dar, *e* ist ein Canal, der zu dem mit Gestübe verstopften Stiehloch führt.

Cupolöfen nennt man Schachtöfen, welche zum Umschmelzen des Roheisens behuf feineren Gusses dienen. Sie erhalten meistens statt des Umfassungsgemäuers eine aus Eisenplatten gebildete Umhüllung. Es ist vorzuziehen, diese aus einzelnen Platten statt aus einem in einem Stück

¹⁾ Knapp, chem. Technol. Bd. I, S. 609 ff.; — Scherer Metallurgie, Bd. I, S. 76 u. 77. — ²⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXX, S. 235; Bd. LXXXVIII, S. 264 u. 276; Bd. LXXXIX, S. 190; Bd. XCVI, S. 92; Bd. CXVI, S. 363 u. 368; Bd. CXX, S. 237; Bd. CXXVII, S. 261; Bd. CXXXVI, S. 203.

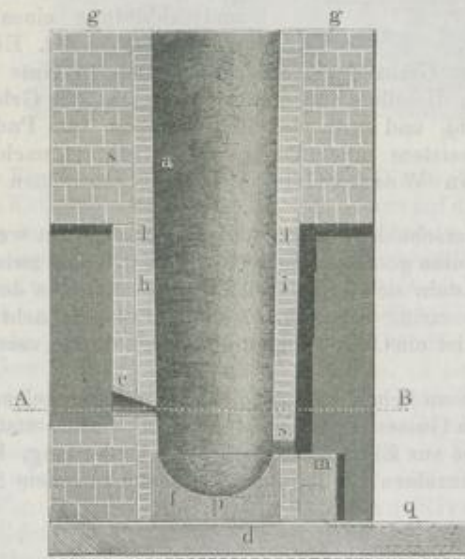
gegossenen Cylinder zu bilden, weil erforderliche Reparaturen leichter zu bewerkstelligen sind. Diese Umhüllung wird um einen aus feuerfesten Steinen gebildeten Schachtöfen aufgestellt, jedoch so, dass ein Zwischenraum bleibt, der mit Sand ausgefüllt werden kann, wie Fig. 18 *b* und *d* zeigt, bei *o* münden die Formen ein, *hg* ist die geneigte Sohle des Schachtes, *M* eine grössere Oeffnung, die während des Betriebes



bis auf ein Stichloch mit feuerfesten Steinen sorgfältig vermauert ist. Nachdem genügend Eisen eingeschmolzen, wird das mit Thon verschlossene Stichloch aufgestossen und das Eisen entweder direct in die Formen abgeleitet oder in Kellen aufgefangan und mit diesen zu den Formen getragen.

Tiegelöfen nennt man diejenigen Gebläseschachtöfen, welche an ihrem unteren Ende eine Vertiefung von geringerer Durchmesser als der Schacht selbst besitzen, in der sich die geschmolzenen Metalle und darauf die Schlacken sammeln.

Fig. 19.



Wenn wie in Fig. 19 bei *s* eine Oeffnung angebracht ist, durch welche ein Theil der Flamme austritt und die Schlacken abfliessen können, wenn sie sich ansammeln, so ist es ein Tiegelofen mit offener Brust. Hat sich soviel Metall gesammelt, dass dasselbe ebenfalls bei *s* durch die Brustöffnung auf der nach einer

Seite geneigten Oberfläche des Vorherdes *m*, auf der Schlackentrift oder Schlackengasse abfliessen würde, so öffnet man den

Stich *p*, einen kleinen Canal, der an der tiefsten Stelle des Tiegels *o* mündet, indem man den Thonpropf, welcher ihn dort verschlossen hielt, hineinstösst, und lässt das Metall durch den Canal *p* nach dem Stichtiegel *q* abfließen.

Einen Tiegelofen oder Stichtiegelofen mit geschlossener Brust stellt Fig. 20 dar. Es sammelt sich hier in dem Tiegel unmittelbar unter der Form *e* auf der bis zu dieser ansteigenden Gestübesohle *d* Metall und Schlacke, und beide werden zusammen in den Stichtiegel *c* abgelassen.

Die Sumpfofen sind eigentlich nichts weiter als Tiegelöfen mit offener Brust und erweitertem Tiegel, so dass letzterer unter der Brustmaner *i*, Fig. 21, weg in den Vorherd *m* reicht. Hier können die sich

Fig. 20.

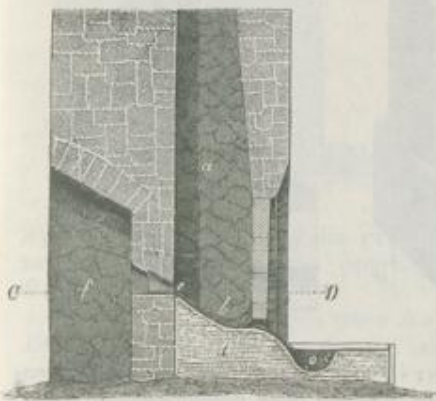
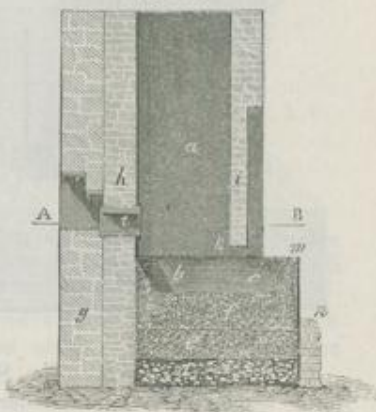


Fig. 21.



ansammelnden und erkaltenden Schlacken abgehoben werden; endlich sticht man bei *c* das Metall in einen an der Seite des Ofens liegenden Stichtiegel ab.

Fig. 22, 23 u. 24 (s. f. S.) stellt einen Sumpfofen dar, wie er beim Zugutmachen von werthvollen Silber-, Kupfer- und Zinnerzen häufig Anwendung findet. Die Verbrennungsproducte, gemischt mit Erzstaub, begeben sich aus demselben durch *C* in die dahinter liegenden Kammern *ww*, wo sich der letztere absetzt, ehe die gasförmigen Producte nach dem Schornstein *s* abziehen. Diese Oefen werden nur bis zu der Oeffnung *b* mit Brennmaterial und Beschickung gefüllt und beides durch diese Oeffnung aufgegeben; *qq* sind die Abzöchte, Canäle zur Trockenhaltung des Ofens, überdeckt mit dem Fundament des eigentlichen Ofens, auf dem eine dicke Schlackenschicht *p* ausgebreitet ist, welche mit der festgestampften Lehmschicht *n* überdeckt ist. Diese ist mit der Gestübeschicht *m* bekleidet, welche den Sumpf bildet, der bis ausserhalb der Brustöffnung *e* sich erstreckt. Die abfließende Schlacke nimmt ihren Weg über die Schlackentrift *d*, das im Sumpf angesammelte Metall kann man durch den an seinem tiefsten Punkt mündenden Stichcanal *o* nach dem Stichherd *u* abfließen lassen, *v* ist die eiserne Vorherdplatte.

Fig. 22.

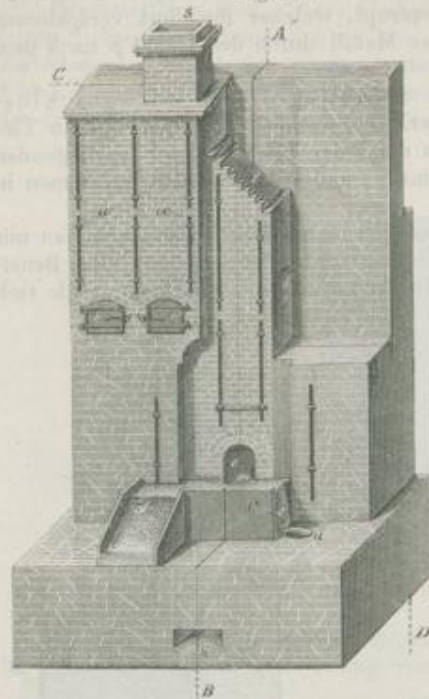
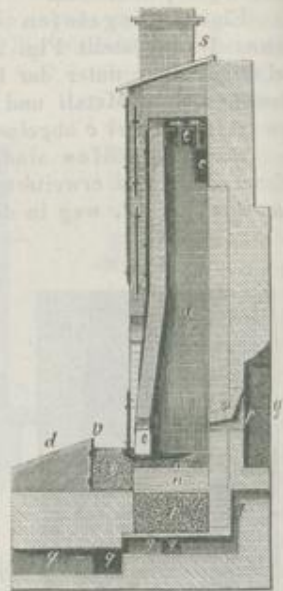


Fig. 23.



Eine dritte Art, die Spur- oder Augenöfen, sind ebenfalls zweierlei Art, entweder mit offenem oder geschlossenem Auge;
Fig. 24.

Fig. 25.

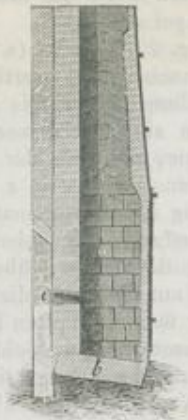
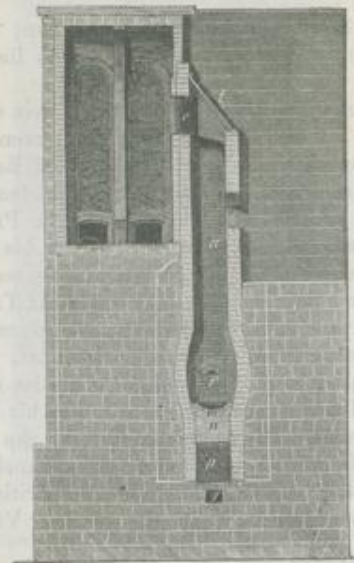


Fig. 25, 26 und 27 zeigen deren Construction. Der Wind wird durch eine oder drei Formen *e* eingeblasen, die sich auf dem nach der Vorderwand geneigten Bodenstein *b* ansammelnden Schmelzproducte fließen abwechselnd in den einen oder anderen der im Vorheerde stehenden

Fig. 26.

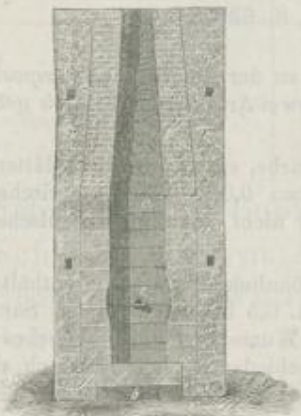


Fig. 27.



Spurtiegel *cc* während des ganzen Betriebes ab. Wegen der beiden neben einander liegenden Spurtiegel nennt man diese Oefen auch Brillenöfen.

Fig. 28 und 29 zeigen einen Augenofen mit geschlossenem Auge. Die Schmelzproducte aus dem in seinem oberen Theile *v* erweiterten

Fig. 28.

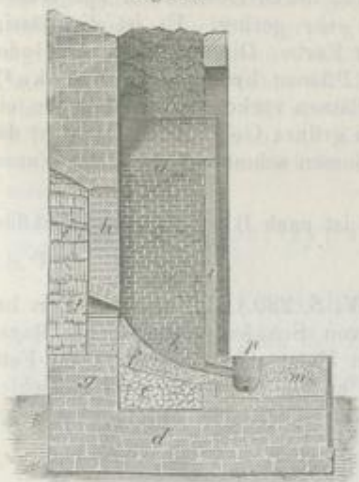
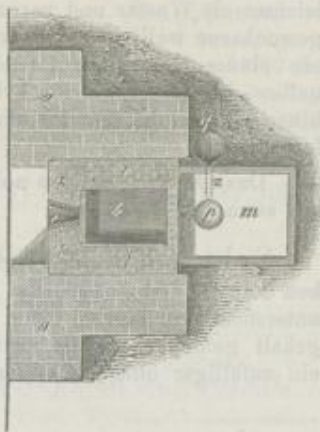


Fig. 29.



Schachte *a* fließen unterhalb der Form *t* auf der aus Gestübe gebildeten Sohle *f*, welche auf einer Schlackenschicht *e* auf dem Fundamente *d* ruht, durch den kleinen Canal, das geschlossene Auge *s*, in den unteren Theil des Spurtiegels *p* ein. Wenn dieser in dem Vorheerd *m* liegende Raum gefüllt, kann er durch den an seiner tiefsten

Stelle mündenden Canal, den Stich *z*, in den Stichtiegel *q* abgestochen werden.

Zu den Schachtöfen kann man auch die in neuerer Zeit sehr vollkommenen und vielfach mit überraschendem Nutzen angewandten Gas-Generatoren rechnen ¹⁾.

Siehe auch Art. Oefen, Bd. V, S. 630 ff.

F.

Schafgarbe, *Achillea*, eine zu der Familie der *Compositae* gehörende Pflanzengattung, von denen zwei Arten hauptsächlich gebraucht und untersucht sind.

A. nobilis L., die edle Schafgarbe, enthält in den Blättern, wie in den Blumen und den Samen etwa 0,002 Thle. ätherisches Oel, ausserdem Gerbstoff, Essigsäure und nicht flüchtige organische Säure (Bley).

A. millefolium L. Die gewöhnliche Schafgarbe enthält in den Blättern und Blüthen (in 1000 Thln. 0,5 bis 1 Thl.), den Samen (in 1000 Thln. nur 0,25 Thl.), und in der Wurzel weniger ätherisches Oel als die vorhergehende Art; ob die verschiedenen Oele identisch sind, ist nicht untersucht (Bley ²⁾).

Das Kraut soll ausserdem, nach Zanoni, Achillein und Achilleasäure enthalten (s. d. Art. 2te Aufl. Bd. I, S. 130 u. 131); nach Hlasiwetz ³⁾ ist diese Säure, welche in dem Kraut an Kalk gebunden enthalten ist, Aconitsäure. Das trockene Kraut giebt 13,5 Proc. Asche (Bd. I, S. 130).

Fe.

Schafgarbenöl, ein flüchtiges Oel, welches aus den Blumen der Schafgarbe, *Achillea millefolium* L., durch Destillation mit Wasser gewonnen wird. Die Ausbeute ist sehr gering. Es ist dickflüssig, leichter als Wasser und variirt in der Farbe. Die auf trockenem Boden gewachsene wollige und gedrungene Pflanze liefert, nach Forcke ⁴⁾, ein blaues Oel, die auf feuchten Plätzen vorkommende dagegen ein gelbes, ein Gemenge von beiden ein grünes Oel. Nach Bley ist das ätherische Oel des Krautes blau, der Samen schmutzig grün, der Wurzel fast farblos.

Das Oel von *Achillea nobilis* L., ist nach Bley gelblich, dickflüssig, etwa wie Rosenöl.

Wp.

Schafmilch. (Vergl. Bd. IV, S. 280.) In neuester Zeit haben Filhol und Joly ⁵⁾ die Milch von Schafen verschiedener Racen untersucht und hierbei einen grossen Unterschied besonders im Fettgehalt gefunden; es ist aber nicht ermittelt, ob dieser Unterschied ein zufälliger oder ob er constant ist. Die sechs Milchproben erga-

¹⁾ Schinz, Wärmemesskunst, Stuttgart 1858, S. 180 ff.; auch Dingler, polyt. Journ. Bd. XCIII, S. 417; ebendas. Bd. LXXXIX, S. 113. — ²⁾ Archiv der Pharm. Bd. I, S. 69; Bd. II, S. 123; Trommsdorfs N. Journ. Bd. XVI, 1, S. 245; Bd. XXIV, 2, S. 212. — ³⁾ Bericht d. Wien Akad. Bd. XXIV, S. 268; Chem. Centralbl. 1857, S. 735; Kopp u. Will's Jahresber. 1857, S. 331. — ⁴⁾ Archiv der Pharm. Bd. XVII, S. 176. — ⁵⁾ Compt. rend. de l'acad. T. XLVII, p. 1013; Chem. Centralbl. 1859, S. 158.

ben von Schafen 1 und 2 der Dishleyrace (engl.), 3 der Southdownrace (engl.), 4 des Merinoschafes, 5 der Race von Laraguais, 6 der von Tarascon:

| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| Casein | 7,5 | 7,9 | 6,5 | 9,0 | 8,3 | 8,0 |
| Butter | 5,9 | 3,7 | 4,0 | 7,6 | 10,4 | 10,4 |
| Zucker | 5,8 | 5,3 | 4,6 | 4,4 | 4,2 | 4,2 |
| Extractivstoff und Salze | 0,7 | 5,5 | 0,7 | 0,6 | 0,1 | 0,1 |
| Wasser | 81,0 | 82,6 | 84,2 | 78,4 | 77,0 | 77,2 |

Fe.

Schafthalm s. Equisetum.

Schafwasser, syn. Amniosflüssigkeit.

Schafwolle s. Wolle.

Schalenblende s. Zinkblende.

Schalstein s. Wollastonit.

Schapbachit. Wismuthbleierz, Silberwismuthglanz, Wismuthisches Silber, Wismuthsilbererz, *Bismuthic Silver*, *Bismuth Silver*, *Bismuth sulfuré plumbo-argentifère*, ist ein vormalig auf einem im Gneiss aufsetzenden Gange in Begleitung von Kupferkies, Gelbeisenkies, Bleiglanz und Quarz auf der Friedrich-Christians-Grube im wilden Schapbach (daher Schapbachit genannt) auf dem Schwarzwalde vorgekommenes Mineral, welches derb und eingesprengt, zuweilen in zarten nadel- und haarförmigen Prismen krystallisirt vorkommend gefunden wurde, licht bleigrau gefärbt, dunkler anlaufend, undurchsichtig, metallisch glänzend, weich, milde ist, vor dem Löthrohre sehr leicht schmilzt, die Kohle mit Blei- und Wismuthoxyd beschlägt und ein Silberkorn giebt. Klaproth ¹⁾ fand darin 15,0 Silber, 38,0 Blei, 27,0 Wismuth, 4,3 Eisen, 0,8 Kupfer, 16,3 Schwefel, woraus sich keine genügende Formel entwickeln lässt, weil das Mineral wahrscheinlich nicht rein ist.

K.

Schaumgyps, Gypsblüthe, s. unter Gyps, Bd. III, S. 751.

Schaumkalk, Schaumspath, Schaumstein s. Arragonit, 2te Aufl. Bd. II, Abth. 1. S. 203.

Scheel, syn. Wolframmetall.

Scheelbleierz, Scheelbleispath s. Stolzit.

Scheelerz, syn. Scheelit.

Scheelit, Schwerstein, Scheelerz, Scheelspath, Tungstein, *Schéelin calcaire*, *Tungstate of lime*. Dieses Mineral ist wolframsaurer (scheelsaurer) Kalk = $\text{CaO} \cdot \text{WoO}_3$. Derselbe

¹⁾ Dessen Beiträge Bd. II, S. 297.

krystallisirt quadratisch, vorherrschend pyramidal, entweder die quadratische Pyramide $P\infty$ mit den Endkanten $= 108^{\circ} 12'$; den Seitenkanten $= 112^{\circ} 1'$ oder die Combination $P\infty . P$ bildend, auch tafelförmig durch die Basisflächen oP . Die Krystalle sind aufgewachsen, einzeln oder verwachsen, bilden kugelige Gruppen, oder das Mineral findet sich derb, körnig und eingesprengt, ist ziemlich deutlich spaltbar nach der quadratischen Pyramide P , deren Endkanten $= 100^{\circ} 40'$, die Seitenkanten $= 129^{\circ} 2'$ sind, undeutlich nach $P\infty$ und oP ; im Bruche muschelig bis uneben, farblos, grau, gelb, braun, roth, weiss, wachsartig glänzend mit Uebergängen in den Demantglanz, durchscheinend bis an den Kanten, Strich weiss, Härte $= 4,5$ bis $5,0$, spröde, specif. Gewicht $= 5,9$ bis $6,2$. Vor dem Löthrohre schmilzt der Scheelit schwierig zu einem durchscheinenden Glase, giebt mit Borax ein heiss klares, kalt milchweisses, mit Phosphorsalz in der Reductionsflamme ein heiss grünes, kalt blaues Glas. In Salz- oder Salpetersäure ist er löslich, Wolframsäure ausscheidend, in Kalilauge desgleichen, Kalk ausscheidend. Er findet sich auf Lagern und Gängen in Böhmen, Sachsen, am Harz, in Cumberland u. s. w. K.

Scheelmetall, Scheelverbindungen, syn. für Wolfram u. Wolframverbindungen.

Scheelsäure s. Wolframsäure und Wolframocker.

Scheelsches Grün, Schwedisches Grün, das jetzt weniger mehr gebrauchte arsenigsäure Kupferoxyd, auch als Mineralgrün bezeichnet (s. Bd. V, S. 298), obgleich das eigentliche englische Mineralgrün ein Gemenge von arsenigsaurem mit kohlensaurem Kupferoxyd ist.

Scheelsches Süss, syn. Glycerin (s. Bd. III, S. 633).

Scheelspath s. Scheelit.

Scheererit, ein fossiles in der Braunkohle von Uznach (Schweiz) vorkommendes Harz; nach Macaire Princep von der Zusammensetzung CH_2 (s. Bd. III, S. 829).

Scheidekunst, so ward früher die Chemie bezeichnet, die Chemiker als Scheidekünstler.

Scheiden, Scheidung. Viele chemische Operationen haben bekanntlich den Zweck, verschiedenartige Körper von einander zu scheiden; in technischer Beziehung bezeichnet man als „Scheiden“ im engeren Sinne vorzugsweise das Scheiden von Gold und Silber und hauptsächlich die Trennung derselben mittelst Salpetersäure oder Schwefelsäure, eine Operation, die in den Scheideanstalten oder Scheidereien vorgenommen wird (s. Affiniren, 2. Aufl. Bd. I, S. 334).

Scheidung heisst also die Methode der Trennung verschiedenartiger Körper; der Ausdruck war früher besonders bei metallurgischen Operationen gebräuchlich, namentlich solcher, welche zur Trennung von Silber und Gold unter einander, oder gleichzeitig von Kupfer dienten; man hatte bei Scheidung auf trockenem Wege besonders zwei Methoden:

„durch Guss und Fluss“ oder „durch Cementation“ (s. Bd. I, S. 334 u. 335); auf nassem Wege die Scheidung „durch die Quart“, d. i. mittelst Salpetersäure (s. Bd. I, S. 60), oder die neuere Scheidung mittelst Schwefelsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 335).

Scheidestein s. Topfstein.

Scheidetrichter nennt man eine Vorrichtung, welche zur Sonderung von Flüssigkeiten verschiedener Dichtigkeit, die sich nicht mit einander mischen, z. B. von flüchtigen Oelen und Wasser, von Aether und Wasser u. s. w., dient. Der Scheidetrichter hat entweder die Form eines gewöhnlichen Trichters, oder ist oben so weit zusammengezogen, dass nur eine gewöhnliche Flaschenmündung bleibt, die mit dem Finger oder einem Stöpsel verschlossen werden kann; das Abflussrohr ist entweder ganz nach Art der gewöhnlichen Trichter oder in der Quere mit einem Hahn versehen, mittelst dessen man sie verschliessen und öffnen kann. Beim Gebrauch des Scheidetrichters giesst man die zu sondernden Flüssigkeiten hinein, indem man das Abflussrohr mit dem Finger oder mittelst des Hahns verschlossen hält; nachdem sich die Flüssigkeit in zwei Schichten getrennt hat, lässt man unter vorsichtiger Oeffnung des Hahns die schwerere Flüssigkeit ablaufen. Durch Oeffnen oder Verschliessen der obern Oeffnung mit dem Finger kann man das Abfließen noch weiter reguliren.

Der Scheidetrichter lässt sich durch eine andere Vorrichtung ersetzen. Diese besteht aus einer Flasche, deren Mündung mit einem Korke verschlossen wird. In diesem sind zwei gerade Glasröhren angebracht, wovon die eine bis an den Boden der Flasche reicht, die andere aber nach innen nicht über den Kork hervorragt. Beim Gebrauch werden die Flüssigkeiten in die Flasche gegossen, so jedoch, dass sie sich nicht ganz damit füllt, der Kork mit den Röhren wird darauf befestigt und die Flasche umgekehrt. Das kürzere Rohr hält man so lange mit dem Finger verschlossen, bis sich die Flüssigkeiten gehörig getrennt haben, dann lässt man die eine abfließen, indem der Finger weggezogen wird. Der Abfluss erfolgt regelmässig, indem durch das längere Rohr Luft eindringt und auf der Oberfläche der Flüssigkeit innerhalb der Flasche einen gleichmässigen Druck ausübt. *Wp.*

Scheidewasser heisst die Salpetersäure, weil sie zum Scheiden von Gold und Silber dient.

Scheidung durch die Quart s. Scheiden, Scheidung.

Schellack. *Lacca in tabulis.* In dem Art. Gummilack, Bd. III, S. 739, ist die Gewinnung desselben durch Schmelzen und Durchpressen des Gummilackes durch einen Beutel von Zeug beschrieben worden. Normandy¹⁾ hat sich folgende Methode der Schmelzung patentiren lassen. Ein schmiedeeisernes Rohr wird in Form eines Schlangenrohres so gewunden, dass die Windungen einen Trichter bilden, dessen Seiten unter einem Winkel von 60° gegen einander geneigt sind. Ueberzieht man die Innenseite mit feinem Drahtsieb, füllt den Trichter mit Gummilack und leitet Dampf von ungefähr 3 At-

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. XCVII, S. 452.

mosphären Druck, oder etwa 135°C. Temperatur durch das Schlangrohr, so schmilzt der Schellack und filtrirt; lässt man ihn dann auf ein Paar durch Wasser feucht und kalt erhaltene Metallwalzen laufen, so erhält man ihn leicht in der beliebigen Form dünner Blätter. Hierbei ist in der That die sonst nicht geringe Gefahr, den Schellack durch Ueberhitzung zu verderben, sicher umgangen. Auflösen des Schellacks in Weingeist, Durchsiehen der Lösung, Abdestilliren der Lösung mittelst Schmelzen und Formen des zurückbleibenden Schellacks mit Hilfe der eben beschriebenen Einrichtung ist viel zu kostspielig.

Die hauptsächlichste Verwendung des Schellacks zu Firnissen und Tischlerpolituren ist in dem Art. Firniss, Bd. III, S. 133, erwähnt. Um dem Schellack seine allzugrosse Sprödigkeit zu benehmen, zugleich das Springen und Reissen desselben zu verhindern, ist es weit besser, statt Terpentin eine Lösung von Elemiharz in Terpentinöl der Lösung in starkem Spiritus zuzusetzen. Man übergiesst zu dem Zweck 3 Pfund hellen Schellack mit 10 Pfund Spiritus von 90° Tr. (0.8338 specif. Gew.) und rührt, ohne zu erwärmen, namentlich anfangs recht fleissig, später von Zeit zu Zeit um bis eine vollständige Vertheilung des Schellacks stattgefunden hat. Eine Auflösung kann man dies Gemisch nicht nennen, weil die wachsartige Substanz nur in aufgequollenem flockigen Zustande darin schwimmt. Der Firniss trocknet aber glänzender, wenn man alles Erwärmen unterlässt. Zu dieser alkoholischen Schellacklösung setzt man eine Auflösung von $\frac{1}{2}$ Pfund Elemiharz in $\frac{1}{2}$ Pfund Terpentinöl, welche man durch Erwärmung im Wasserbade befördert. Das Elemi hat den Vorzug vor Terpentin, weil es, auch lange der Luft ausgesetzt, nie spröde wird, während das Terpentin zuletzt nur sehr sprödes Colophon hinterlässt, welches die Sprödigkeit eines alten Schellackfirnissesüberzuges nur erhöht. Solcher Firniss, wenn er auf mit Leinöl getränkte Fussböden aufgetragen wird oder wenn man die Fussböden erst mit einer leichten Oelfarbe deckt, dann mit Essigfarben holzähnlich maset und nun mit dem Schellackfirniss dick überzieht, indem man fünf bis sechs recht dünne Anstriche aufträgt, widersteht sehr gut dem Betreten. Alle vorkommenden Verletzungen sind leicht durch frisches Bestreichen mit dem Firniss zu repariren, der in einer Stunde völlig austrocknet. Will man dem Fussboden den Glanz erhalten, so muss er in der Regel nur mit einem wollenen Tuche abgewischt werden. Hat sich Schmutz angesammelt, so wird er gewaschen und mit trockenen Tüchern völlig trocken gerieben. Bei stark bewohnten Zimmern giebt man alle sechs Wochen einen frischen Anstrich mit dem Schellackfirniss, was schneller geschehen ist als das Waschen, und etwa auf 10 Quadratfuss 1 Loth des Firniss in Anspruch nimmt. Bei sorgfältiger Ueberwachung stehen solche Fussböden an Schönheit den parquettirten nicht nach und verlangen weniger Arbeit.

Wenn Schellack zum Firnissen weissen Holzes benutzt werden soll, muss er entfärbt werden. Elsner ¹⁾ hat zu dem Zweck vorgeschlagen, den Schellack in starkem Spiritus zu lösen und gekörnte Thierkohle vierzehn Tage damit zu digeriren, dann zu filtriren. Dabei wird die Natur des Harzes nicht verändert und der Schellack bleibt zu Firnissen, wo man ihn doch lösen muss, am besten geeignet. Nur sollte man die Lösung kalt durch recht loses weisses Papier filtriren, nicht erhitzen,

¹⁾ Ding. polyt. Journ. Bd. CXIII, S. 445 u. Bd. XCVII, S. 440.

auch nicht in einem mit heissem Wasser umgebenen Trichter filtriren, weil man sonst nie eine klare Lösung erhält, indem sich beim Erkalten das heissgelöste Wachs wieder ausscheidet.

Das Bleichen des Schellacks mit Chlor bietet besondere Schwierigkeiten, indem theils durch Chlor sehr leicht die Natur des Harzes ganz verändert wird, und es keine festen, glänzenden, sondern nur mehr matte, spröde Firnißüberzüge liefert, theils leicht durch zurückbleibende Salze eine fast vollständige Unlöslichkeit herbeigeführt wird.

Wittstein ¹⁾ giebt folgende Vorschrift zum Bleichen des Schellacks, die gute Resultate liefert. Man vertheilt 1 Pfund starken Chlorkalk in 4 Pfund Wasser und fügt dieser Flüssigkeit so lange eine Lösung von 1 Pfund Pottasche in 3 Thln. Wasser hinzu, als noch ein Niederschlag entsteht (man wird etwa 1 Pfund der Lösung bedürfen), lässt absetzen und filtrirt die gewonnene Javelle'sche Lauge. Diese vermischt man nach und nach mit der Lösung von 1 Pfund blondem Schellack in 4 Pfund Spiritus von 90° Tr. und schüttelt gut um. Statt die Ausscheidung des Schellacks nach etwa einer halben Stunde durch Zusatz concentrirter Salzsäure im Ueberschuss zu bewerkstelligen, ist es vorzuziehen, einen Ueberschuss an Salzsäure mit wenigstens 8 Pfund kaltem Wasser zu verdünnen und unter starkem Umrühren die den Schellack enthaltende Flüssigkeit zuzusetzen, die Abscheidung des Schellacks findet sofort statt, man giesst das Wasser ab, wäscht zweimal mit kaltem Wasser und bringt nun das Harz in kochendes Wasser, worin man es gut ausknetet, das Wasser einige Mal erneuert und dann das Harz so lange rollt, auszieht, sammendreht, wieder auszieht u. s. w., als es seine Weichheit gestattet. Der gebleichte Schellack nimmt dadurch einen seidenartigen, sehr schönen Glanz an, erscheint sehr weiss, und ist leicht löslich in Spiritus.

Die Hutmacher bedienen sich bisweilen der alkoholischen Schellacklösung zum Steifen der Hüte, häufig jedoch auch der Lösung in Borax oder Potaschenlauge. Die so erhaltene dickliche Flüssigkeit wird auf die Innenseite der Hüte aufgetragen und, nachdem dieselbe angetrocknet, durch Eintauchen der Hüte in sehr verdünnten Essig der Schellack unlöslich gemacht.

Der Schellack ist mit Kautschuck und anderen Substanzen gemengt zu dem sogenannten Marineleim verwendet (s. Art. Kitte, Bd. IV, S. 363). Holz lässt sich durch den darauf gebrachten geschmolzenen Schellack nicht dauerhaft verbinden. Legt man aber zwischen zwei mit dickem Schellackfirniß bestrichene Holzstücke ein damit getränktes Stückchen Mousselin, so haften dieselben sehr fest ²⁾.

Ehe man die Guttapercha als isolirende Substanz bei elektrischen Apparaten benutzte, war man fast allein auf die Anwendung von Schellack beschränkt. Riess ³⁾ bemerkt, dass man Schellackstäbchen, welche nicht mehr gut isoliren, leicht verbessern kann, wenn man sie mit Alkohol von 0,81 specif. Gewicht überwischt, abtrocknet, durch die Spiritusflamme zieht und unter einer Glasglocke dem Trocknen überlässt.

Eine sehr ausgedehnte Anwendung findet der Schellack in der

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXXIII, S. 467. — ²⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. XCI, S. 86. — ³⁾ Pogg. Annal. d. Phys. Bd. LXXI, S. 372; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1847, S. 266.

Bereitung von Siegellack. Es ist bis jetzt nicht gelungen, ihn einigermaassen genügend durch eine andere Substanz zu diesem Zweck zu ersetzen, indem er allein die Eigenschaft besitzt, sich leicht anzünden zu lassen, dabei genügend zu erweichen, ohne so flüssig zu werden, dass er zu leicht abtropft, und beim Brennen verhältnissmässig wenig Kohle auszuschneiden. So einfach auf den ersten Anblick die Siegellackfabrikation erscheinen mag, so nothwendig ist es doch auf einen Umstand dabei vor allem zu achten, dass man nämlich keinen Theil des Schellacks mehr als gerade erforderlich erhitzt; ist dies verfehlt, so tropft das aus bestem Schellack gefertigte Siegellack leicht und besitzt wenig Werth. Da aber nicht selten im Handel Schellack vorkommt, der bei seiner Bereitung überhitzt wurde und selbst bei den blonden Sorten dies bis zu einem bestimmten Grade stattgefunden haben kann, so muss man stets das zu verarbeitende Harz auf diese Eigenschaft durch einen Versuch im Kleinen prüfen. Der zweite wesentliche Bestandtheil des Siegellacks ist Terpentin. Es ist erforderlich, um die Flüssigkeit der Masse zu vermehren, die Sprödigkeit zu vermindern und sie brennbarer zu machen. Im Allgemeinen kann man ein viertel bis halb so viel Terpentin als Schellack, dem Gewicht nach, anwenden (s. S. 298). Bei der Verschiedenheit des Terpentins aber in Bezug auf das Verhältniss an Terpentinöl und Harz sind wechselnde Mengen bis zu gleichen Theilen Terpentin und Schellack erforderlich. Manche Fabrikanten haben überdies den Gebrauch, stets eine geringe Menge Terpentinöl zuzusetzen, etwa $\frac{1}{16}$ des Gewichts des Siegellacks, sie verwenden dann weniger Terpentin; zuviel Terpentinöl macht das Siegellack zu weich, sehr brennbar aber auch stark russend.

Als wichtigstes Farbmateriale ist der Zinnober zu nennen; als Verdünnungsmittel der Farbstoffe Magnesia bei weitem am besten geeignet; gebrannter und gemahlener Gyps, geschlämte Kreide finden nicht selten Anwendung, sind aber viel weniger passend für gute Sorten. Sehr oft wird das Siegellack parfümirt und es dient hierzu besonders peruanischer und Tolubalsam, Storax, Benzoë, Moschus, Nelken-, Lavendel- u. dergl. Oele.

Was nun die Mischung selbst betrifft, so pflegt man gewöhnlich in irdenen Töpfen auf freiem Feuer zuerst den Schellack vorsichtig zu schmelzen, dann den Terpentin zuzusetzen und zuletzt die feingeriebenen Farbstoffe, vorläufig schon gemengt, zuzufügen. Wenn man mit etwas grösseren Mengen arbeitet, hat es grosse Schwierigkeit, den Schellack gleichmässig ohne Ueberhitzung zu schmelzen. Es gelingt dies jedoch leicht, wenn man denselben in einem messingenen Kessel auf ein Wasserbad setzt und den Kessel, mit einem gut schliessenden hölzernen Deckel gegen Abkühlung von oben verwahrt, etwa eine Stunde auf dem kochenden Wasser stehen lässt, bis der Schellack ganz erweicht, wenn auch nicht flüssig geworden ist. Oefteres Arbeiten darin mit einem hölzernen Spatel ist sehr förderlich. Während desselben schlägt man die scharf getrockneten gutgemengten Farbmittel durch ein feines Seidensieb und reibt sie dann am besten mit etwas Terpentinöl an, weil sie sich auf diese Weise am genauesten und gleichmässigsten der Harzmasse incorporiren lassen. Dann nimmt man den messingenen Kessel aus dem Wasserbade, stellt ihn einige Zoll hoch über ein nicht zu lebhaftes Kohlenfeuer. Der bereits weich gewordene Schellack wird bei fleissigem Rühren bald gleichmässig flüssig, nun rührt man den

Terpentin zu, zuletzt die mit Terpentinöl abgeriebenen Farbstoffe, oder wenn kein Terpentinöl in die Masse gebracht werden soll, rührt man das ganz trockene Pulver, welches keine zusammengeballte Klümpehen enthalten darf, allmählig ein. Andere empfehlen, zuerst den Terpentin in den Kessel zu geben, sofort auf freiem Feuer zu erhitzen, den Schellack dann erst zuzusetzen und zuletzt die Farbstoffe zu incorporiren. Dies Verfahren ist schneller und man bedarf des Wasserbades nicht, es ist aber viel unsicherer, man überhitzt leicht und verdampft viel Terpentinöl. Das Rühren muss stetig, aber nicht zu schnell und nicht mit raschem Wechsel der Richtung geschehen, weil sonst zu viel Luft eingeführt wird, die schlecht entweicht. Zuletzt setzt man die etwa zum Parfümiren bestimmten Stoffe zu und giesst dann die Masse sofort in Formen.

Es sind zweierlei Arten von Formen üblich. Die für Stangen von grösseren Dimensionen pflegen durch offene Rinnen gebildet zu werden, die in einer Messingplatte von circa 2 Cm. Dicke, 36 Cm. Länge und 40 bis 45 Cm. Breite eingehobelt werden. Die Rinnen sind am Boden etwa 15^{mm}, an der Oberfläche etwa 17^{mm} breit, 10^{mm} tief, gut polirt, und werden an ihren Enden dadurch abgeschlossen, dass die Messingplatten in einen sie dicht umschliessenden eisernen Rahmen eingesetzt werden.

In die mit einem etwas fettigen Lappen ausgewischten Rinnen, giesst man aus dem mit einem passenden Schnabel versehenen Kessel oder, wenn dieser zu gross ist, aus einer grossen Kelle mit Schnabel die Masse in einem dünnen Strahl ohne abzusetzen. Ueber der ersten Rinne von rechts nach links, über der zweiten von links nach rechts herfahrend und so fort, bis alle 18 Rinnen, welche gewöhnlich eine Platte enthält, gefüllt sind. Die Kelle soll wenigstens so viel Masse fassen, als zum Ausgiessen auf eine Platte erfordert wird. Bei einiger Uebung bringt man es leicht dahin, dass die 18 Rinnen annähernd 3 Pfund Siegellack enthalten. Die Stangen werden, wie wir nachher sehen werden, in zwei Theile getheilt, man erhält daher zwölf Stangen per Pfund, oder wenn sechszehn Stangen per Pfund verlangt werden, so giesst man nur 2 $\frac{1}{2}$ Pfund auf die Form.

Die Stangen müssen nun polirt, gestempelt und halbirt werden. Sobald das Siegellack genügend erkaltet, nimmt man den die seitlichen Rinnenöffnungen verschliessenden Rahmen ab und hebt die Siegellackstangen, welche aus den Rinnen mit konischem Querschnitt leicht loslassen, fasst dann je vier oder sechs so zwischen den Fingern, dass sie fächerförmig auseinander stehen und sich nirgends berühren, und hält sie kurze Zeit in eine Art Muffel, die stark geheizt ist. Dieselbe besteht aus einer 50 Cm. langen, 35 bis 40 Cm. breiten dünnen Guss-eisenplatte, über welche der Länge nach ein Gewölbe geschlagen, was an der einen kurzen Seite der Platte ebenfalls geschlossen, an der anderen ganz offen ist; unter der Eisenplatte wird ein lebhaftes Feuer erhalten. Die in diese Muffel gehaltenen Siegellackstangen werden bald weich in der heissen Luft, beginnen sich zu senken, man dreht die Hand rasch und geschickt um, so dass sie gleichmässig weich werden und die scharfen Ränder sich abrunden, legt sie sodann auf eine zur Hand stehende kalte, geschliffene Steinplatte und drückt rasch die gewöhnlich an beiden Enden und in der Mitte jeder Siegellackstange befindlichen Stempel, welche sämmtlich in einem kleinen Rahmen zu-

sammengeschraubt sind, mit einem Drucke auf, stellt dann die Siegelackstange erst auf die eine, dann auf die andere Seite; um die durch das Stempeln verursachten Ausbauchungen verschwinden zu machen, und lässt sie auf der Steintafel abkühlen. Alsdann verfährt man mit der zweiten Hälfte jeder Doppelstange auf gleiche Weise, legt nachher sämtliche Stangen zwischen ein Paar Leisten und zieht quer über die Mitte, sowohl auf der Ober- als Unterseite, nach einander mit einem scharfen Messer einen Schnitt, der es leicht macht, die Doppelstangen genau an dieser Stelle rechtwinklig zu durchbrechen. Durch kurzes Einhalten in die Muffel werden auch diese Ränder abgeschmolzen, um das Formen zu vollenden.

Feine Siegellacke, sogenanntes Damenwachs, welches meist aus sehr flüssigen Massen gebildet wird, schon damit die sehr zarten Farben nicht durch starkes Erhitzen und Brennen verdorben werden, pflegt man in stehende, aus zwei Hälften gebildete, den zum Giessen des *Lapis infernalis* und *L. causticus* gebräuchlichen ähnliche Formen zu giessen, in welchen die Stempel eingravirt sind. Die Formen sind möglichst fein polirt, und damit die Luft gut entweichen könne, werden auf den Rippen, welche die einzelnen Höhlungen von einander trennen, durch einige Feilstriche kleine Luftcanäle gebildet, die zu fein sind, als dass Siegelack eindringt. Bei feinen, flüssigen Sorten fällt die Stange glänzend aus den polirten geschlossenen Formen, gelingt dies nicht, so muss man durch vorsichtiges Einführen in den Polirofen nachhelfen, wobei aber stets an Schärfe der Kanten und der Desseins verloren geht.

Es folgen jetzt einige Vorschriften für verschiedene Sorten und verschieden gefärbte Lacke.

Zu gutem rothen Lack ist eigentlich nur guter Zinnober als Farbe zu gebrauchen, zweckmässig bleibt es stets, denselben mit etwas Magnesia zu mengen. Feinstes Roth: 14 Loth blonden Schellack, 8 Loth venetianischen Terpentin, 8 Loth Zinnober, $\frac{1}{2}$ Loth Magnesia, beide mit Terpentin abgerieben. Am wenigsten verschlechtert wird das Lack, wenn man nur die Menge des Zinnobers vermindert. Bei Anwendung von 4 Loth Zinnober ist das Lack noch schön. Bedeutend verschlechtert wird es, wenn man etwa 4 Loth Colophon und 10 Loth Schellack anwendet. Mennige ist sehr schädlich für schönen Lack, da Blei die Hitze beim Brennen schlecht verträgt, dennoch ist die Mennige der Wohlfeilheit halber sehr viel in Gebrauch. Bei ordinären Sorten verwendet man häufig gleiche Theile Schellack und Colophon, und bei sogenanntem Packwachs meist nur Colophon, wenig Terpentin, etwa ein Viertel, und viel Eisenroth, Bolus und dergleichen:

| | I. | II. | III. | IV. | V. |
|------------------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Schellack | 8 Loth | 10 Loth | 12 Loth | 12 Loth | 12 Loth |
| Terpentin | 10 " | 9 " | 8 " | 7 " | 8 " |
| Harz | 7 " | 5 " | 4 " | 2 " | — " |
| Gyps oder Kreide | 6 " | 5 " | 2 " | 1 " | 1 " |
| Zinnober | 2 " | 4 " | 6 " | 8 " | 8 " |

Bei all diesen Vorschriften ist gerechnet, dass die Pulver trocken zugemischt werden.

Zu Packlack verfertigt man folgende Massen: 2 Pfund weisses Colophonium, 1 Pfund weisses Harz, $\frac{1}{2}$ Pfund Terpentin, $1\frac{1}{2}$ Pfund

Kreide und setzt dazu für Braun 1 Pfund Umbra, oder $1\frac{1}{2}$ Pfund Ziegelmehl, oder je nach seiner Dichtigkeit $1\frac{3}{4}$ bis 1 Pfund Eisenoxyd, oder 1 Pfund rothen Bolus, giebt auch wohl etwas Zinnober oder auch Mennige hinzu.

Für Blau nimmt man Ultramarin mit viel Kreide abgerieben und möglichst weisse Harze.

Zu Flaschenlack muss jedenfalls etwas Talg zugesetzt werden, Wachs kann man ersparen; z. B. 2 Pfund Harz, $\frac{1}{2}$ Pfund Talg, $\frac{1}{4}$ Pfund Terpentin. Durch Zusatz von Colophon wird die Masse spröder, von Terpentin zäher, Talg verhindert beim richtigen Zusatz das Kleben an den Händen und befördert das reine Abspringen von den Flaschen, ohne Entstehung von Pulver. Auch Gallipot allein vorsichtig geschmolzen, oder mit wenig Talg versetzt und dem passenden Farbstoff, giebt einen guten Flaschenlack. Schöne rothe Farben verlangen feinen gebrannten Gyps und Zinnober, blaue Farben: Kreide und Ultramarin, grüne: Ultramarin und blasses Chromgelb, besser aber grünen Zinnober, die dunkelsten Sorten mit viel Gyps; zu Gelb nimmt man feuriges Chromgelb mit viel Gyps.

Schwarzes Siegellack: 18 Loth dunkeln Schellack, 9 Loth venetianischen Terpentin, $1\frac{1}{2}$ Loth ausgeglühten, mit Terpentinöl abgeriebenen Kienruss und 1 Loth Magnesia, oder 4 Loth feines Frankfurter Schwarz und 1 Loth Magnesia. Bei schwarzem Siegellack kann man Harz für die ordinären Sorten anwenden, z. B. 16 Loth Schellack, 16 Loth Colophon, 8 Loth venetianischen Terpentin, 8 Loth Kienruss oder 6 Loth Frankfurter Schwarz und etwas Kreide.

Braunes Siegellack: 8 Loth Terpentin, 16 Loth Schellack, 3 Loth englische Erde, $\frac{1}{2}$ Loth Magnesia mit Terpentinöl abgerieben.

Anderes Braun kann durch Zusatz von Kreide und von Zinnober erhalten werden.

Grünes Siegellack wird am besten mit grünem Zinnober und Magnesia erhalten, der Grünspan und die Kupferfarben eignen sich alle schlecht.

Blaues Siegellack wird aus gebleichtem Schellack mit Ultramarin und sehr viel Magnesia dargestellt.

Gelb mit Königsgelb und Magnesia; das Chromgelb eignet sich schlecht zur Siegellackfabrikation.

Weisses Siegellack erhält man mit gebleichtem Schellack und salpetersaurem Wismuthoxyd, eben so viel von letzterem wie von Terpentin und soviel wie beide dem Gewicht nach an gebleichtem Schellack und etwas Magnesia, die Pulver mit Terpentinöl abgerieben.

Bleiweiss, Zinnoxid, namentlich ersteres, ist gar nicht zu empfehlen; Lackfarben, wie Wienerlack u. s. w., werden fast gänzlich beim Brennen zerstört. Mastix als Ersatz bei hellen feinen Siegellacken taugt ebenfalls nichts, er schmilzt schlecht und bildet zu viel Kohle, ist überdies jetzt viel zu kostbar.

Goldlack wird durch Zusatz von mit dem Wiegemesser kleingeschnittenem, echtem, gewöhnlich aber unechtem Blattgold, oder auch wohl von Glimmer für geringere Sorten, zu einer von erdigen Theilen freien Schellack- und Terpentinmasse erzeugt.

Ganz wenig grüner Zinnober mit ein Bischen Magnesia abgerieben und nebst Blattsilber der Harzmasse einverleibt, liefert ein grünes Lack mit Silberfittern.

Zu erwähnen bleibt noch, dass man nicht selten unter den Damenlacken marmorirte findet. Die Farben müssen grell gegen einander abstechen, z. B. weiss, blau und roth. Sie werden auf verschiedene Weise erhalten, entweder indem man Stängelchen der verschieden gefärbten Lacke schraubenförmig zusammendreht, oder indem man aus zwei, drei Kesseln die geschmolzenen Lacke gleichzeitig in dünnen Strahlen unter fortwährendem zickzackförmigen Bewegen der Gefässe in ein anderes Gefäss giesst und die Masse hierin mit einer vielzackigen Gabel einigemal umrührt und dann in die Formen giesst. Dies Verfahren liefert den eigentlichen Marmor. Oder man hat Kellen, die in der Mitte durch eine Scheidewand, welche bis in den Ausgusschnabel reicht, in zwei Theile getheilt sind; die beiden Abtheilungen werden mit verschiedenfarbigen Lacken gefüllt und man giesst aus, indem man mit zitternder Bewegung der Länge der Formrinnen folgt. Bei einiger Uebung gelingt dies auch mit zwei Gefässen, wo dann vier Farben in den Lack gebracht werden können.

Wo die Stempel auf dem Lack vergoldet oder versilbert erscheinen sollen, haucht man die Stempel an, drückt sie auf Blattgold oder Silber, welches leicht daran haftet und setzt sie auf die aus dem Polirofen kommenden Stangen. Die Metalle kleben sich sehr fest in die erweichte Harzmasse. Bei Lack, das in geschlossene Formen gegossen wird, streicht man die gravirten Stellen mit Bronzepulver an, dass man durch Anreiben mit Terpentinöl zu einer mit dem Pinsel gut zu behandelnden Farbe angerieben hat.

Man hat auch Siegellackstangen mit Dochten versehen, damit man diese mit einem Schwefelholz entzünden könne und das Fortbrennen sicher sei. Die Fabrikation ist einfach; man giesst zuerst nur halb soviel Siegellack in die Formrinne, als zur Dicke der Stange erforderlich, legt dann einen dünnen baumwollenen Docht (man hat statt dessen auch einen Kautschukfaden empfohlen) der Länge nach darauf und giesst nun eben soviel Siegellack darauf. Die Dochte selbst hinterlassen aber Rückstand und veranlassen zu starke Erhitzung, wodurch das Siegel missfarbig wird.

Auch hat man kleine Stängelchen Siegellack, die man in eigens construirte Halter fasst, an einem Ende mit Phosphormasse versehen, so dass sie durch Reiben entzündet werden können. Jedes Stängelchen reicht für ein Siegel oder wenn es an beiden Seiten mit Zündmasse versehen ist, zu zwei Siegeln hin ¹⁾. Es mag hier noch Schlarbaum's ²⁾ Siegellack in erbsengrossen Kugeln Erwähnung geschehen, welches in einem kleinen Löffel geschmolzen wird, um mit einem Petschaft, welches von einem beweglichen Rahmen umgeben ist, der das Siegellack verhindert, unter dem Stempel hervorzuquellen, in scharf begrenzter Form aufgedrückt zu werden.

Auch wird betrügerischer Weise sogenanntes plattirtes Siegellack auf zweierlei Art gefertigt, entweder indem man Stangen sehr ordinären Lackes in eine sehr flüssige Masse von feiner Farbe taucht, oder indem man die Stangen beim Hervorziehen aus dem Polirofen sogleich in Pulver von feinem Lack rollt und dies im Polirofen überschmilzt.

F.

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXIII, S. 194. — ²⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVII, S. 98.

Scherbenkobalt, Nüpfchenkobalt, heisst das reine Arsen wegen der Form des natürlichen Arsens, welches in Stücken von stark muschligem Bruche vorkommt.

Schiefer. Mit dem Namen Schiefer werden im Allgemeinen weder einzelne Minerale noch einzelne Gebirgsarten ausschliesslich bezeichnet, sondern es wird durch irgend welchen Beisatz zu dem Worte Schiefer die Art der Minerale oder Gebirgsarten benannt, welche unter gewissen Verhältnissen als schieferige Gesteine vorkommen und sich durch eine vorherrschend schieferige Absonderung auszeichnen. So unterscheidet man Glimmer-, Chlorit-, Talk-, Eisenglimmer-, Quarz-, Amphibol- oder Hornblende-, Kalk-, Graphitschiefer, Alaun-, Thon-, Mergel-, Kleb-, Kohlen-, Brand-, Kupfer- u. s. w. Schiefer, welche Schieferarten bei den betreffenden Mineralen oder Gebirgsarten nachzusehen sind. Im engeren Sinne bezeichnet man trivial bisweilen den Thonschiefer als Schiefer schlichthin, dabei den Tafel-, Griffel- und Würfelschiefer unterscheidend.

K.

Schiefer, bituminöser. Verschiedenen Formationen angehörende Schiefer finden sich oft mehr oder weniger mit bituminösen Substanzen durchdrungen, die häufig pflanzlichen, zuweilen thierischen Ursprungs sind. An Bitumen reichere Schiefer geben bei der trockenen Destillation Theer, aus welchem durch Rectification Oele von verschiedener Dichtigkeit, zum Theil dünnflüssiger, zum Theil dickflüssiger erhalten werden. Die dünnflüssigeren Oele werden als „Schieferöle“ hauptsächlich als Leuchtmaterial (Photogen-, Hydrocarbür-, Solaröl, etc.) angewendet; das dickflüssigere Oel dient theils als Maschinenschmieröl (*lubricating oil*); aus dem schwerflüssigsten und schwerflüchtigsten Oel setzt sich zum Theil in der Kälte Paraffin ab, was zur Darstellung der Paraffinkerzen dient (s. Beleuchtung Bd. II, Abth. 1. S. 799).

Schiefergrün s. Berggrün (2te Aufl. Bd. II, Abth. 1. S. 963).

Schieferkohle s. unter Braunkohle und unter Schwarzkohle.

Schieferletten, syn. Schieferthon.

Schieferschwarz, Zeichenschiefer, schwarze Kreide, ein Kohle enthaltender leicht abfärbender Thonschiefer von bläulich-schwarzer bis grauschwarzer Farbe, der sich von besonderer Güte in Spanien, dann auch in Frankreich, der Schweiz, Tyrol u. s. w. findet (s. Bd. IV, S. 619).

Schieferspath, syn. für schieferigen Kalkspath.

Schieferthon, schieferiger Thon, Brandschiefer, Kräuterschiefer, Lettenschiefer, Schieferletten, *Argile feuilleté*, *Slate Clay*, *Shale* nennt man im Gegensatze zum Thonschiefer den schieferigen Thon als Gebirgsart, welcher zum Theil dem Thonschiefer so ähnlich wird, dass man ihn kaum unterscheiden kann. Im Allgemeinen ist er dick-schieferig bis erdig, im Bruche erdig, vorherrschend grau, auch schwarz, durch beigemengte kohlige oder kohlig-bituminöse Theile, oder braun-roth, durch Eisenocker, matt, zuweilen auf den Absonderungs- und

Bruchflächen etwas glänzend oder schimmernd in Folge der beigemengten Glimmerblättchen, im Striche wenig glänzend, undurchsichtig, weich, milde, mager oder wenig fettig anzufühlen, beim Anhauchen thonig riechend, mehr oder weniger stark an der Zunge hängend. Er erweicht meist im Wasser, schwillt an und zerfällt, und lässt beim Schlämmen die vorherrschende Thonmasse, Glimmerblättchen, die meist schon als Beimengung sichtbar sind, und feinen Quarzsand erkennen, dessen Theilchen selbst so fein sein können, dass sie mechanisch nicht zu sondern sind. Gewöhnlich ist er feuerbeständig und braust oft mit Säuren in Folge beigemengter Carbonate. Die am Fundorte feuchten Schieferthone sind zum Theil schmierig (Letten, Schieferletten, Lettenschiefer genannt); Schieferthone pflegen auch reich an Pflanzenabdrücken zu sein, daher der Name Kräuterschiefer, andere sehr reich an Bitumen, daher Brandschiefer genannt. Da die Schieferthone als schieferige Thone vorherrschend Thon im Gemenge mit Glimmer, Quarz, Eisenoxyd, Carbonaten, Silicaten, kohligen und kohlighituminösen Theilen darstellen, so haben die mannigfachen chemischen Untersuchungen als Hauptbestandtheile Kieselsäure (meist über die Hälfte), Thonerde, Eisenoxyd, Wasser, Kohle und wechselnde Basen, wie Kalk, Natron, Kali, ergeben, doch ist die Zusammensetzung im Allgemeinen sehr schwankend.

K.

Schieferweiss, syn. mit Bleiweiss; besonders werden als Schieferweiss, *blanc en écailles*, *blanc d'argent*, die Stücke bezeichnet, in welchen das Blei vollständig in Bleiweiss umgewandelt ist (s. Bleiweiss).

Schierling, Erdschierling, *Conium maculatum* L., Familie der *Umbelliferen*. Das Kraut dieser Pflanze enthält, nach Schrader, Extractivstoff, Gummi, Harz, Eiweiss, Chlorophyll, die phosphorsauren Salze von Kali, Kalk, Magnesia, Eisen und Mangan, salpetersaures Kali, schwefelsaures und äpfelsaures Kali, äpfelsauren Kalk, Chlorkalium, dann die organischen Basen Coniin von Gisecke, und Conhydrin von Wertheim entdeckt.

Nach Wrightson lieferten die bei 100° C. getrockneten Blätter des Schierlings 6,86 Proc. Stickstoff. 100 Thle. getrocknete Blätter gaben ferner 12,80 Thle. Asche, die in 100 neben 4,9 Kohle und Sand enthielt:

Schwefelsäure 2,8; Phosphorsäure 9,1; Kohlensäure 13,8; Kieselsäure 2,1; Chlor 8,1; Kali 17,5; Natron 14,9; Kalk 20,0; Magnesia 6,8; Eisenoxyd 1,2; Kohle und Sand.

Wp.

Schierlingsäure oder Coniinsäure, eine angeblich im Schierlingskraut vorkommende organische Säure, deren Existenz zweifelhaft ist.

Schierlingsstoff, unpassender Name für Coniin.

Schiessbaumwolle

Schiessfaser

Schiesspapier

} s. Pyroxylin (Ba. VI, S. 723).

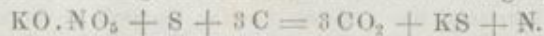
Schiesspulver. Die Erfindung des Schiesspulvers, welche früher fast allgemein dem Benedictinermönche Berthold Schwarz (um 1334 zu Freiburg im Breisgau) zugeschrieben wurde, datirt nach neueren Forschungen aus viel älterer Zeit. Hiernach scheint das Schiesspulver schon seit dem Alterthume den Chinesen als Sprengmaterial bekannt gewesen zu sein. Mit Bestimmtheit weiss man, dass dasselbe schon im achten Jahrhundert unserer Zeitrechnung angewendet wurde, indem in den Schriften von Marcus Graecus, so wie von Albertus Magnus und dessen Zeitgenossen Roger Baco eine vollständige Vorschrift für dessen Bereitung zu finden ist. Wahrscheinlich hat die Entdeckung des Schiesspulvers ihren Weg von China über Indien nach dem Oriente genommen, von wo seine Zusammensetzung uns bekannt geworden. Jedenfalls stammt aus dieser späteren Zeit dessen Gebrauch zum Werfen von Geschossen, wie zum Schiessen überhaupt.

Die Wirkung des Schiesspulvers, dieses bekannten Gemenges von Salpeter, Kohle und Schwefel, gründet sich auf dessen Eigenschaft, beim Entzünden rasch zu verbrennen und dabei bei sehr hoher Temperatur ein mehr als tausendfaches Gasvolumen zu entwickeln; die chemische Natur und Menge der hierbei entwickelten Gase hängt von dem Verhältnisse ab, in welchem die drei das Pulver zusammensetzenden Bestandtheile zu einander vorhanden sind. Die Erfahrung mehrerer Jahrhunderte hat auch hierbei, wie so oft, bereits das richtigste Mengenverhältniss festgestellt und der Theorie nur übrig gelassen, zu zeigen, dass auch die wissenschaftliche Chemie durch die erst in neuerer Zeit angestellten Untersuchungen, über die bei der Verbrennung des Pulvers entstehenden Zersetzungsproducte, die von der Praxis aufgefundenen Mischungsverhältnisse als die der Aufgabe des Schiesspulvers am entsprechendsten erkannt hat. Die Chemie kennt viele Stoffe von stärker explodirender Wirkung als das Schiesspulver, z. B. das Knallsilber, Knallquecksilber, den Chlorstickstoff u. s. w., von denen jedoch keines die bei seiner Zersetzung auftretenden Vorgänge zeigt, wie es gerade die praktische Anwendung eines solchen explosibeln Präparats nothwendig erheischt. Die einen sind entweder zu leicht entzündlich und dadurch zu gefährlich zu handhaben, oder sie sind zu theuer, oder explodiren zu plötzlich und bieten dadurch nicht die allmälige Entwicklung der Kraft, oder erzeugen bei der Zersetzung die Gewehre und Geschütze zu stark angreifende Producte.

Der durch das Schiesspulver erreichbare Effect ist durch folgende drei Momente bedingt:

1. von der Zeitdauer des Abbrennens des Pulvers,
2. von der Menge der entbundenen Gase,
3. von der Temperatur derselben.

Nach der früheren Ansicht über den chemischen Vorgang beim Abbrennen des Pulvers tritt der Sauerstoff des Salpeters mit der Kohle zusammen zu Kohlensäure (Kohlenoxyd), das Kalium verbindet sich mit dem Schwefel zu Schwefelkalium und der Stickstoff wird frei, so dass folgende Gleichung der Ausdruck dieser Zersetzung wäre:



Um möglichst die Zersetzung in dem durch die Gleichung aus-

gedrückten Verhältniss zu bedingen, muss der Pulversatz folgenden Aequivalentverhältnissen entsprechen:

| | | | |
|---------------------------|-------|---|-------|
| 1 Aeq. Salpeter | 101,0 | — | 74,9 |
| 1 „ Schwefel | 16,0 | — | 11,8 |
| 3 „ Kohle | 18,0 | — | 13,3 |
| | 135,0 | | 100,0 |

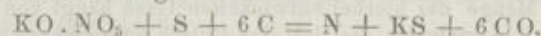
Diese würden nach obiger Voraussetzung geben:

| | | | |
|------------------------------|-------|---|-------|
| 3 Aeq. Kohlensäure | 66,0 | — | 48,9 |
| 1 „ Schwefelkalium | 55,0 | — | 40,7 |
| 1 „ Stickstoff | 14,0 | — | 10,3 |
| | 135,0 | | 100,0 |

mithin aus einem Maass Schiesspulver¹⁾:

| | | |
|--------------------------------------|-------|------------|
| Stickstoff 94 Gew.-Thle. = | 74,6 | Maass Gas. |
| Kohlensäure 439 „ = | 221,3 | „ „ |
| Zusammen 296 | | Maass Gas. |

Soll dagegen statt Kohlensäure Kohlenoxyd entwickelt werden, so muss nach der Gleichung:



ein Satz bestehen aus:

| | | | |
|---------------------------|-------|---|-------|
| 1 Aeq. Salpeter | 101,0 | — | 65,4 |
| 1 „ Schwefel | 16,0 | — | 10,4 |
| 6 „ Kohle | 36,0 | — | 24,2 |
| | 153,0 | | 100,0 |

Diese geben:

| | | | |
|------------------------------|-------|---|-------|
| 6 Aeq. Kohlenoxyd | 84,0 | — | 54,9 |
| 1 „ Schwefelkalium | 55,0 | — | 36,0 |
| 1 „ Stickstoff | 14,0 | — | 9,1 |
| | 153,0 | | 100,0 |

mithin aus 1 Maass Schiesspulver:

| | | |
|---------------------------------------|-----|------------|
| Kohlenoxyd 439 Gew.-Thle. = | 391 | Maass Gas. |
| Stickstoff 83 „ = | 66 | „ „ |
| Zusammen 457 | | Maass Gas. |

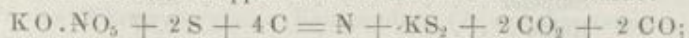
Hiernach liefert der erste Satz ungefähr nur zwei Drittel so viel Gas als der letztere, dagegen entwickelt dieser bei der Verbrennung ungleich weniger Wärme, wodurch folglich eine bei weitem geringere Ausdehnung der Gase stattfindet, welchen Nachtheil die reichlichere Entwicklung von Gas noch lange nicht ausgleicht. Da ferner noch hinzukommt, dass der zweite Satz ungleich langsamer abbrennt, so dass bei einem Geschütze das Projectil schon mit verhältnissmässig schwacher Kraft den Lauf verlassen haben kann, ehe die Ladung vollständig verbrannt ist, so liegt hierin gewiss der Grund, dass sich die Erfahrung auch für den ersten Satz entschieden hat, wie solches schon aus der folgenden Zusammensetzung einiger Pulversorten hervorgeht.

¹⁾ Mit Gay-Lussac angenommen, dass ein Maass Schiesspulver 0,9mal so viel wiegt, als ein gleiches Maass Wasser.

| | Kanonenpulver. | | | | Jagdpulver. | |
|--------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------------|------------------------|-------------|-------|
| | I. badi- sches | II. preussi- sches | III. württem- bergisches | IV. französi- sches | I. | II. |
| Salpeter | 72,94 | 73,58 | 74,70 | 73,74 | 76,95 | 79,36 |
| Schwefel | 12,01 | 12,45 | 12,45 | 13,60 | 11,52 | 10,63 |
| Wasser | 2,16 | 1,89 | 0,60 | 2,88 | 3,60 | 0,90 |
| Kohlenstoff . . . | 10,65 | 10,12 | 9,05 | 10,29 | 9,58 | 8,76 |
| Wasserstoff . . . | 0,5 | 0,63 | 0,41 | 0,58 | 0,48 | 0,60 |
| Sauerstoff | 1,75 | 1,33 | — | — | — | — |

Mit diesem Verhältnisse stimmen so ziemlich alle besseren Pulversätze überein, mit Ausnahme von solchem Pulver, das zum Sprengen dient, bei dem ein Ueberschuss von Schwefel durch Einwirkung auf die Metallwände nicht berücksichtigt zu werden braucht, wohl aber seine Wohlfeilheit.

Das französische Sprengpulver scheint so gemischt zu sein, dass sein Kohlenstoff der Theorie nach theils Kohlensäure, theils Kohlenoxyd bildet und ausserdem Doppelt-Schwefelkalium entstehen würde:



wonach sich die Mischung ergibt:

| | | | |
|---------------------------|-------|---|-------|
| 1 Aeq. Salpeter | 101,0 | — | 64,3 |
| 2 „ Schwefel | 32,0 | — | 20,4 |
| 4 „ Kohle | 24,0 | — | 84,7 |
| | 157,0 | | 100,0 |

hier würde die Zersetzung liefern:

| | |
|---------------------------------|--------|
| 1 Aeq. Schwefelkalium | 55,0 |
| 1 „ Stickstoff | 14,0 |
| 2 „ Kohlenoxyd | 28,0 |
| 2 „ Kohlensäure | 44,0 |
| | 141,0. |

Diese aus der Theorie abgeleiteten Voraussetzungen werden aber durch die directe Untersuchung über die bei der Explosion auftretenden Gase nicht bestätigt; so fanden schon Chevreul und Gay-Lussac das durch Verbrennen des Pulvers in einem Kupferrohr enthaltene Gasgemenge in 100 Thln. zusammengesetzt aus:

| | | | |
|-----------------------------|------|-----------|----|
| Kohlensäure | 45,4 | | 53 |
| Stickstoff | 37,5 | | 42 |
| Kohlenoxyd | — | | 5 |
| Stickoxyd | 8,1 | | — |
| Kohlenwasserstoff | 0,6 | | — |

Ein eigenthümliches Gas,
aus Kohle, Wasserstoff
u. Sauerstoff bestehend) 8,3 —

Es geht hieraus hervor, dass ein Theil der zuerst gebildeten Kohlensäure wieder zu Kohlenoxydgas reducirt wurde, und dass nicht aller Stickstoff in Freiheit gelangt, sondern mit Sauerstoff darin verbunden auftritt. Ausserdem fanden dieselben in dem festen Rückstände

immer noch schwefelsaures und kohlsaures Kali, und neben Einfach-Schwefelkalium, sowie dessen höhere Sulfurete.

Ausser diesen beiden Naturforschern haben in neuerer Zeit A. Vogel jun.¹⁾, besonders aber Bunsen und Schischkoff²⁾, wichtige Beiträge zur Theorie des Schiesspulvers geliefert. Das von Letzteren zur Untersuchung benutzte Jagd- und Scheibepulver hatte die Zusammensetzung:

| | |
|-----------------------|-------|
| Salpeter | 78,99 |
| Schwefel | 9,84 |
| Kohlenstoff | 7,69 |
| Wasserstoff | 0,41 |
| Sauerstoff | 3,07 |
| Asche | Spur |

Der Rückstand nach der Detonation wurde von ihnen gefunden als:

| | |
|-------------------------------------|-------|
| schwefelsaures Kali | 56,62 |
| kohlsaures Kali | 27,02 |
| unterschwefligsaures Kali | 7,57 |
| Schwefelkalium | 1,06 |
| Kalihydrat | 1,26 |
| Schwefelcyankalium | 0,86 |
| Salpeter | 5,19 |
| Kohle | 0,97 |
| kohlsaures Ammoniak } | Spur |
| Schwefel } | |

100,55.

Es hat sich demnach ergeben, dass der Pulverrückstand vorzugsweise aus schwefelsaurem und kohlsaurem Kali, und nicht, wie bisher angenommen, aus Schwefelkalium besteht.

Für den Pulverdampf ermittelten sie folgende Zusammensetzung:

| | |
|-------------------------------------|-------|
| schwefelsaures Kali | 65,29 |
| kohlsaures Kali | 23,48 |
| unterschwefligsaures Kali | 4,90 |
| Schwefelkalium | — |
| Kalihydrat | 1,33 |
| Schwefelcyankalium | 0,55 |
| Salpeter | 3,48 |
| Kohle | 1,86 |
| Ammoniaksesquicarbonat | 0,11 |
| Schwefel | — |

100,00.

Der Pulverrauch besitzt also ziemlich genau die Zusammensetzung des festen Rückstandes.

Die gasförmigen Verbrennungsproducte ergeben in 100 Raumtheilen:

¹⁾ Gelehrte Anzeigen d. k. Bayr. Akademie d. Wissenschaften 1855, Nro. 9 u. 10; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 156.

²⁾ Pogg. Annal. Bd. CII, S. 321; Chem. Centralbl. 1858, S. 307; Polyt. Centralbl. 1858, S. 263; Jahresber. von Kopp u. Will 1857, S. 626.

| | |
|-------------------------------|-------|
| Kohlensäure | 52,67 |
| Stickstoff | 41,12 |
| Kohlenoxyd | 3,88 |
| Wasserstoff | 1,21 |
| Schwefelwasserstoff | 0,60 |
| Sauerstoff | 0,52 |
| Stickoxydul | — |

Die festen Verbrennungsproducte (Rauch und Rückstand) bestehen demnach aus:

| | |
|-------------------------------------|-------|
| schwefelsaurem Kali | 62,10 |
| kohlensaurem Kali | 18,58 |
| unterschwefligsaurem Kali | 4,80 |
| Schwefelkalium | 3,13 |
| Schwefelcyankalium | 0,45 |
| salpetersaurem Kali | 5,57 |
| Kohle | 1,07 |
| Schwefel | 0,20 |
| Ammoniaksesquicarbonat | 4,20 |
| 100,00. | |

Später hat Linck¹⁾ nach der Methode von Bunsen und Schischkoff das Württembergische Kriegspulver (Zusammensetzung s. oben S. 305) einer gleichen Untersuchung unterworfen.

Nach diesen beiden Untersuchungen wird die vollständige Zersetzung dieser Pulversorten durch folgendes Schema veranschaulicht:

| | | Bunsen u. Schischkoff | | Linck | | | | | | | | |
|---------------------------------|--------------------|--------------------------|-------|-------|--------------------|----------------------|---------------------------------------|----------------------------------|-----------|----------------------|-------|-------|
| | | Grm. | | | | | | | | | | |
| 1 Grm. Pulver be- steht aus: | } gleich verbrannt | Salpeter | 0,789 | — | 0,747 | } Rück- stand | } 0,680 | KO.SO ₂ | . . . | 0,422 | — | 0,289 |
| | | Schwefel | 0,098 | — | 0,124 | | | KO.CO ₂ | . . . | 0,126 | — | 0,154 |
| | | C | 0,076 | — | 0,090 | | | KO.S ₂ O ₂ | . . . | 0,032 | — | 0,037 |
| | | Kohle | 0,004 | — | 0,004 | | | KS | | 0,021 | — | 0,096 |
| | | O | 0,030 | — | 0,028 | | | KC ₂ NS ₂ | | 0,003 | — | 0,012 |
| | Wasser | — | | 0,006 | KO.NO ₃ | | | 0,037 | — | 0,012 | | |
| | | | | | | | C | | 0,007 | — | 0,018 | |
| | | | | | | | S | | 0,001 | — | 0,003 | |
| | | | | | | | 2 NH ₄ O.3 CO ₂ | | 0,028 | — | 0,020 | |
| | | | | | | | Gase | Grm. | C C. | C C. | | |
| | | | | | N | 0,099 | = | 79,40 | — | 75,72 | | |
| | | | | | CO ₂ | 0,201 | = | 101,71 | — | 113,86 | | |
| | | | | | CO | 0,009 | = | 7,49 | — | 9,45 | | |
| | | | | | H | 0,0002 | = | 2,34 | — | 3,56 | | |
| | | | | | HS | 0,0018 | = | 1,16 | — | 15,67 | | |
| | | | | | O | 0,0014 | = | 1,00 | — | 0,09 | | |
| | | | | | 0,314 | 0,3124 ^{Gm} | | 193,10 ^{CC} | | 218,35 ^{CC} | | |

Ungeachtet unsere Kenntniss über die Zersetzungsproducte des Pulvers durch diese ausgezeichneten gasometrischen Untersuchungen sehr vervollständigt ist, so bleibt die Berechnung der wichtigsten Eigenschaft des Pulvers, die Kraft oder Wirkungsfähigkeit desselben, immerhin eine

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 53.

grosse Schwierigkeit, indem es bis jetzt der Wissenschaft nicht gelungen ist, alle hierbei thätigen Momente mit bestimmten Zahlenwerthen in Rechnung bringen zu können.

Die Kraft oder Wirkungsfähigkeit des Pulvers, d. i. der Druck, mit welchem die durch die Verbrennung aus dem Pulver entwickelten Gase auf die Umgebung wirken, hängt, wie wir früher angegeben haben, ausser von der Quantität der entwickelten Gase ganz besonders noch von der Temperatur ab, bei welcher die Zersetzung vor sich geht. In Beziehung dieses ersten Momentes können wir zwar mit Genauigkeit ermitteln, wie viele Volume Kohlenoxyd oder Kohlensäure und Stickstoff eine gewisse Pulversorte liefert, während der Einfluss, den die stets im Pulver enthaltene Feuchtigkeit in dieser Hinsicht ausüben muss, sich nur mit Unsicherheit schätzen lässt. Ebenso verhält es sich mit den mannigfachen Verbindungen des Pulverrückstandes, die bei der sehr hohen Temperatur des verbrennenden Pulvers zum Theil in Dampforn vorhanden sind, und so das Volumen der Zersetzungsproducte ebenfalls vermehren. Ihre Spannung kann jedoch, nach Bunsen, nur einen sehr geringen Bruchtheil der ganzen Wirkungsfähigkeit des Pulverdampfes betragen. Ganz besonders trägt für die Wirkung des Pulvers die Menge der zwischen dem Pulver eingeschlossenen Luft bei, indem diese nicht allein an der Verbrennung Theil nimmt, sondern sich auch durch die Erhitzung um je 270° C. auf das Doppelte ausdehnt. Die Quantität dieser eingeschlossenen Luft wird aber sowohl von der Natur des Pulvers als auch besonders durch die Art der Ladung bedingt, weshalb auch die Bestimmung der Menge eine stets unsichere ist.

Stellen sich betreffs dieses ersten Moments der Rechnung viele Schwierigkeiten entgegen, so sind dieselben in Hinsicht des zweiten, der Wärmeentwicklung bei der Verbrennung, bedeutend grösser, und selbst directe Versuche führen hier wenig zum Ziel. Es ist namentlich die Wärmeableitung, welche die Gase durch Strahlung so wie durch die in der Regel die Wärme gut leitenden Wandungen der Geschütze erfahren, ferner der erkältende Einfluss, der in der Ausdehnung der Gase selbst bedingt ist. Die Temperatur wird also unter sonst gleichen Umständen um so höher sein, je weniger Wärmeableitung im Verhältniss die Gase erfahren und je gespannter dieselben während des Abbrennens sämtlichen Pulvers in der Pulverkammer vor ihrem Austritt in die freie Atmosphäre verbleiben.

So wird sich bei Geschützen z. B. der erste Punkt um so günstiger gestalten, je grösser und namentlich je weiter die Seele des Geschützes ist, und je gleichzeitiger die ganze Ladung zur Entzündung gelangt, während dem zweiten Punkte besonders durch lange Geschütze, schwere und fest einsitzende Projectile Rechnung getragen wird.

Endlich ist noch ein drittes Moment zu erwähnen, welches nicht weniger auf das Resultat unserer theoretischen Kraftberechnung resultirt und betreffs welcher uns die Wissenschaft noch ganz im Stiche lässt, nämlich: ob bei der hohen Temperatur der Verbrennungsproducte und bei der enormen Spannung derselben ihr Expansionsverhältniss noch dem Mariotte'schen Gesetze folgt?

Es kann nach dem Angeführten nicht befremden, dass man bei den in dieser Richtung angestellten Versuchen zu sehr abweichenden Resultaten gelangt ist; so erhielten z. B. beim Verbrennen von 1 Raumtheil Pulver

| | | | |
|-----------------|---------|------------|-----------|
| Robin — Saluces | Hawsbec | Gay-Lussac | Brianchon |
| 244 | 264 | 232 | 450 |
| | | | 400 |

Volume Gas. Der Wasserdampf sowie Schwefelkalium u. s. w. sind, weil die Gase kalt gemessen wurden, hier nicht mitgerechnet.

Sind diese Differenzen auch der damaligen Unvollkommenheit der Gasanalyse zuzuschreiben, so sind sie doch zu bedeutend, um für die Rechnung einen, wenn auch nur ungefähren Anhalt gewähren zu können.

Bunsen und Schischkoff weisen nach, dass 1 Grm. des besten, nach den oben besprochenen Verhältnissen gemischten Pulvers nie mehr als 331 C.C. Gase von 0° und 0,76 Druck der Theorie nach entbinden kann, und dass es einerlei ist, ob hierbei die Kohle zu Kohlenoxyd statt zu Kohlensäure verbrennt, und statt des Stickstoffs Stickoxyd gebildet wird. Durch Anwendung eines sehr sinnreichen Apparates und der von Bunsen so sehr vervollkommeneten gasometrischen Methode erhielten die Genannten (vergl. Seite 307) durch die Explosion des Pulvers von 1 Grm. nur 193 C.C. Gas, also über ein Drittel weniger, als der bisherigen Theorie nach erhalten werden müsste.

Was die Verbrennungstemperatur betrifft, so weichen die älteren und neueren hierbei erhaltenen Resultate noch bei weitem mehr von einander ab. Während frühere Versuche dieselbe zwischen 1000 bis 1200° C. angeben, fanden Bunsen und Schischkoff die Flammentemperatur beim Abbrennen in freier Luft, also unter dem Drucke von 1 Atmosphäre, 2993° C. Der directe Versuch ergab nämlich, dass nach Vornahme der nöthigen Correction 0,7125 Grm. Pulver 404,7 Grm. Wasser um 1°,14 C. durch das Abbrennen erwärmten. Hieraus geht hervor, dass 1 Gewichtstheil Pulver ein gleiches Gewichtstheil Wasser auf 643°,9 C. erwärmen kann. Zieht man den Einfluss ab, welchen die bei der Verbrennung mit eingeschlossen gewesene Luft durch weitere Oxydation der vorhandenen brennbaren Gase ausüben musste, so corrigirt sich diese Zahl auf 619°,50 C. Durch die Division dieser Zahl mit der Summe der specifischen Wärme der Verbrennungsproducte des Pulvers, welche dieselben zu 0,207 berechnen, geht die oben erwähnte Flammentemperatur (2993° C.) hervor. Verbrennt das Pulver in einem geschlossenen Raume, in welchem die Gase sich nicht sofort ausdehnen können, wie z. B. in der Pulverkammer eines schweren Geschützes, so wird die Temperatur der Flamme eine noch viel höhere. Man erhält diese Temperatur, wenn man die Verbrennungswärme durch die specifische Wärme bei constantem Volumen dividirt. Diese letztere ist in dem von Bunsen und Schischkoff untersuchten Fall 0,18547,

man erhält mithin die Temperatur $\frac{619,5}{0,18547} = 3340^{\circ} \text{C.}$ Diese sowie die oben berechnete Flammentemperatur sind als theoretische Maxima anzusehen, indem erstere Temperatur unter allen Umständen durch Strahlung und Wärmeableitung, im letzteren Falle durch die rasch folgende Ausdehnung der Gase reducirt wird.

Bei der Berechnung der Wirkungsfähigkeit stellen sich ausser den Unsicherheiten in theoretischer Hinsicht noch praktische Schwierigkeiten entgegen, wozu unter anderen gehört die Bestimmung des wirklich in dem Lauf des Geschützes zur Verbrennung gelangten Pulvers, indem fast stets mit dem Projectil ein Theil Pulver unverbrannt aus dem Laufe geschleudert, oder an den Wänden verschmiert wird u. s. w. Ungeachtet dieser Unsicherheiten hat man doch verschiedene Rechnungen hierüber angestellt, die, wenn sie auch keine genaue Ergebnisse

liefern, doch die Ursache der Wirkung des Schiesspulvers sehr zum Verständniss bringen.

Legen wir die in fast allen Artillerieschriften ¹⁾ angeführten Zahlen zu Grunde, so erzeugt das Militairpulver nach der Theorie 296, das Sprengpulver 356 Maass an permanenten Gasen. Entsteht nun bei der Verbrennung eine Temperatur von 1200° C. und geht die Ausdehnung der Gase nach dem Mariotte'schen Gesetze vor sich, so wird das Militairpulver bei 1200° C.

$$296 (1 + 0,00365 \times 1200) = 1592,$$

das Sprengpulver:

$$356 (1 + 0,00365 \times 1200) = 2075 \text{ Maasse Gas geben; diese}$$

werden, im ersten Moment auf ein Maass comprimirt, im ersten Falle einen Druck von 1592 und im letzteren von 2075 Atmosphären geben, der jedoch mit weichendem Widerstande rasch abnimmt. Hutton berechnet nach seinen Versuchen über die Geschwindigkeit der aus einer Kanone abgeschossenen Kugel diese Kraft gleich einem Drucke von 1700 bis 2800 Atmosphären. Rumford zersprengte einen mit Pulver gefüllten eisernen Lauf, und schätzt nach diesem Versuche die Kraft auf 55000 Atmosphären, während von Orten sie sogar auf 100000 berechnet. Prechtl's Berechnungen ergaben einen Druck von 14490 Atmosphären, der bei 4 Proc. Feuchtigkeit des Pulvers sich auf 15867 steigern soll; es wird diese Berechnung jedoch auf Annahmen gestützt, die noch einer weiteren Begründung entbehren ²⁾.

Bunsen und Schischkoff berechnen aus ihren Versuchen als Maximum den Druck, welchen der Pulverdampf im ersten Augenblicke auf die Geschütz wandungen ausüben kann, zu 4374 Atmosphären, wovon ungefähr 1000 Atmosphären auf die durch Erhitzung bewirkte Ausdehnung der Zersetzungsproducte kommen. Das Maximum des mechanischen Effects, d. h. die theoretische Arbeit des Pulvers, berechnen dieselben für das von ihnen untersuchte Pulver zu 67419 Meterkilogramm von einem Kilogramm Pulver. War man früher zur Entscheidung dieser wichtigen Frage lediglich auf die Empirie, die praktische Erfahrung, angewiesen, so geben diese neueren Untersuchungen sehr schätzenswerthe Anhaltspunkte ab für eine genaue Berechnung, was ganz besonders bei grossen Sprengarbeiten und namentlich beim Sprengen von Minen von Wichtigkeit ist.

Um für die Pulverfabrikation das beste Gemenge zu ermitteln, hat Proust eine grosse Reihe von Beobachtungen veröffentlicht, aus denen hervorgeht, dass das Gewichtsverhältniss der Kohle, des Schwefels und Salpeters von 6 : 1 : 1, der Theorie entsprechend, das beste und in der Praxis, wie schon oben erwähnt, auch das allgemein angewandte ist, wie dies noch vollständiger als auf Seite 307 durch die Zusammenstellung der bekanntesten Pulversorten hervorgeht (s. f. S.).

Die unter nachfolgenden Sorten vorkommenden Abweichungen von der theoretischen Zusammensetzung liegen in der Absicht der Fabrikation, da selbst die schwarze Kohle der Schiesspulverfabriken höchstens 83 Proc. Kohlenstoff enthält, in der Rothkohle jedoch derselbe bis zu 70 Proc. sinken kann. Würden sich in einem Pulver die Bestandtheile genau in dem von der Theorie verlangten Verhältnisse befinden,

¹⁾ Piobert, *Traité d'artillerie* 1847. — ²⁾ Karmarsch u. Heeren, *Handbuch d. Gewerbekunde*, 2te Aufl., Bd. III, S. 111.

so würde dasselbe aus dem angeführten Grunde einen bedeutenden Mindergehalt von Kohle ergeben. Man vermindert deshalb häufig den Schwefelgehalt und erhöht den der Kohle.

| Pulversorte | Kohle | Schwefel | Salpeter | nach |
|--|-------|----------|----------|---------|
| Schwedisches Kriegspulver | 9,0 | 16,0 | 75,0 | Meyer |
| Württembergisches Flintenpulver | 10,6 | 14,8 | 74,6 | " |
| Gr. Hessisches Kanonenpulver | 10,7 | 15,1 | 74,2 | " |
| " " Flintenpulver | 10,7 | 15,6 | 73,7 | " |
| Hannoversches Kriegspulver | 10,8 | 18,0 | 71,2 | " |
| Mailändisches Kriegspulver | 11,9 | 11,9 | 76,2 | " |
| Pulver von Grenelle | 11,9 | 11,9 | 76,2 | " |
| Italienisches Kriegspulver | 12,0 | 12,0 | 76,0 | Prechtl |
| Dartford-Pulver | 12,6 | 7,7 | 79,7 | Meyer |
| Pulver von Curtis und Harvey | 12,7 | 9,2 | 78,1 | " |
| Württembergisches Kriegspulver | 12,3 | 12,5 | 74,6 | Linck |
| Oesterreich. Musket- u. Stückpulver | 13,1 | 11,3 | 75,6 | " |
| Kurfürstl. Hessisches Kriegspulver | 13,3 | 13,4 | 73,3 | " |
| Franz. Jagdpulver von Angoulême u. Le Bouchet | 13,5 | 9,6 | 76,9 | Prechtl |
| Englisches von Waltham Abbey | 13,7 | 10,1 | 76,2 | Ure |
| Berner | 14,0 | 10,0 | 76,0 | Meyer |
| Miethen (1648) | 15,9 | 9,0 | 75,1 | " |
| Französisches rundes Pulver von Essonne | 16,0 | 10,0 | 74,0 | Prechtl |
| Holländisches Kanonenpulver | 16,0 | 13,9 | 69,8 | Meyer |
| Russisches Kanonenpulver | 17,7 | 11,7 | 70,6 | " |
| Italienisches Jagdpulver | 18,2 | 8,6 | 73,2 | Prechtl |
| Pulver von Champy | 18,9 | 4,8 | 76,3 | Meyer |
| Chinesisches Pulver | 23,1 | 15,4 | 61,5 | Prechtl |

Ausser durch das Mischungsverhältniss wird die Güte eines Pulvers durch die Reinheit und Beschaffenheit der benutzten Materialien bedingt, jedoch nicht minder auch durch die Innigkeit der Mischung.

Der im Handel vorkommende Salpeter besitzt in den allerwenigsten Fällen den zur Fabrikation gehörigen Grad der Reinheit, weshalb alle Etablissements zu diesem Zwecke besondere Raffinerien besitzen. Hierbei wird der Salpeter vor Allem von den Chlormetallen gereinigt, deren Gehalt $\frac{1}{3000}$ nicht übersteigen darf, da sonst in Folge der Verwandtschaft zum Wasser das Pulver Feuchtigkeit aus der Luft anzieht. Der Salpeter wird durch die Raffination sogleich als Mehl erhalten, wodurch das Pulverisiren desselben erspart ist (vergleiche Salpeter).

Der Schwefel wird gewöhnlich als Stangenschwefel angewendet, da Schwefelblumen stets durch einen geringen Gehalt von anhängender Schwefelsäure verunreinigt sind, die ebenfalls das Pulver zur Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft geneigt machen würde.

Ist für diese beiden eben erwähnten Bestandtheile besonders ihre chemische Reinheit wichtig, so ist es für den dritten Bestandtheil, die Kohle, neben der Reinheit und Zusammensetzung auch noch besonders ihr Aggregatzustand. Die Kohle wird deshalb von den Fabriken stets selbst bereitet, da ihr Einfluss auf die Beschaffenheit des Pulvers eine ganz besondere Sorgfalt erheischt, die sich nicht allein auf die Art der Verkohlung, sondern auch aus den angeführten Gründen auf das Material, aus welchem dieselbe gewonnen wird, erstrecken muss.

Am häufigsten bedient man sich des Holzes vom Faulbaum (*Rhamnus Frangula*), schon seltener vom Spindelbaum (*Evoxyms europaeus*) oder von Linden, Ellern oder Weiden. In Spanien verkohlt man für die Pulverfabrikation Hanfstengel. Die weichen holzartigen Pflanzentheile sind stets die besten, während eine Kohle aus hartem Holz, wie Buchen oder Eichen nicht wohl anwendbar, Kohle aus schmelzbaren und aus stickstoffhaltigen Materien aber gar nicht zu gebrauchen ist, ebensowenig glänzende dichte Kohle. Daher ist es nöthig, dass das Holz entrindet werde, da Rinde und Borke stets Salze, gummiartige und Extractivstoffe enthalten. Wie gross die Verschiedenheit der Kohle ist je nach dem Materiale, aus welchem sie gewonnen, mögen die Versuche von Proust lehren. Nach demselben verbrennt ein Gemenge von 72 Gran Salpeter mit

| 12 Gran Kohle von | in Secunden | und hinterlässt Rückstand |
|-------------------|-------------|---------------------------|
| Hanfstengel . . . | 10 | 12 Gran |
| Weinreben . . . | 10 | 12 „ |
| Fichte | 17 | 30 „ |
| Faulbaum | 20 | 41 „ |
| Steinkohle . . . | 50 | 45 „ |
| Zucker | 70 | 48 „ |

Je nach der Sorte des Pulvers bedient man sich der „Schwarzkohle“ oder der „Rothkohle“, die beide auf mannigfaltige Weise erhalten werden können.

Die Verkohlung in Meilern ist für Pulverkohle nicht anwendbar, da hierbei Verunreinigungen, wie Sandkörner, Erde u. s. w., nicht zu vermeiden sind, diese aber bei der Bearbeitung unter den Maschinen durch Erhitzen leicht Explosionen herbeiführen können. Statt dessen bedient man sich schon seit vielen Jahren behufs der Verkohlung flacher und viereckiger Gruben von 3 Meter Durchmesser und 1,5 Meter Tiefe, die mit Backsteinen gut vermauert sind und zur Verkohlung von je 20 Centner Holz dienen. Das Holz wird bündelweise eingetragen, durch Späne und Stroh in Brand gesetzt, bei allmählichem Verbrennen neues Holz nach und nach zugegeben und zu gleichmässiger Verkohlung mit einer Stange so lange ungerührt und zusammengestossen, bis der ganze Inhalt aufgehört hat zu flammen. Um hierauf die Kohlen so rasch als möglich zu ersticken, breitet man über die Grube aufgespannte nasse wollene Decken, auf welche man zu weiterem Abschluss der Luft feinen angefeuchteten Sand wirft. Nach hinreichendem Erkalten werden die Kohlen sorgfältig herausgeholt und von allen Verunreinigungen befreit. Dieses Verfahren liefert indess nur 16 bis 17 Proc. Kohle.

In anderen Gegenden bedient man sich der Verkohlung in Kesseln und Oefen. Erstere sind von Gusseisen, meist halbkugelförmig und haben einen Durchmesser von 4 bis 5 Fuss. Dieselben sind in die Erde eingegraben und werden, nachdem eine kleine Portion angezündetes Holz hineingeworfen ist, nach und nach mit dem zu verkohlenden Holze angefüllt, dessen Flamme die bereits zusammengebrannte Kohle vor dem weiteren Zutritt der Luft schützt. Hierauf werden die Kessel mit Deckeln geschlossen, die, um den auftretenden flüchtigen Producten freien Ausweg zu lassen, mit leicht verschliessbaren runden Oeffnungen versehen sind. Auf diese Weise erhält man 20 Proc. Kohle, die jedoch von sehr wechselnder Beschaffenheit ist, da die Kohlen in der Mitte reicher an Kohlenstoff sind, als die gegen die Wände

hin liegende, weshalb es nothwendig ist, dass die Kohle nach dem Herausnehmen sorgfältig sortirt werde ¹⁾.

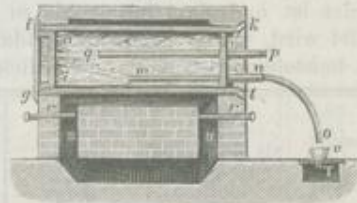
Die für unseren Zweck gebrauchten Verkohlungsöfen haben in ihrer Construction die grösste Aehnlichkeit mit den bekannten Kohk-öfen, wie solche in den meisten Gegenden zur Verkohlung der Steinkohle dienen.

Durch die hier erwähnten Methoden wird immer Schwarzkohle gewonnen; zur Fabrikation der feineren Pulversorten zieht man in neuerer Zeit ein weniger stark verkohltes Holz, die sogenannte Rothkohle (*Charbon roux*) der ersteren vor. Zur Gewinnung dieser wird der Verkohlungsprocess nicht vollständig bis zu Ende getrieben. Die Rothkohle heisst daher auch im Gegensatze zu der Schwarzkohle destillirte Kohle, da sie durch trockene Destillation des Holzes in gusseisernen Gefässen bereitet wird. Die Einrichtung eines solchen Verkohlungssofen ist aus Fig. 30 in Quer- und Längendurchschnitt ersichtlich. Die Länge der Cylinder beträgt 6, ihr Durchmesser ungefähr 2 Fuss. Von der für beide Cylinder gemeinschaftlichen Feuerung verbreiten sich die Verbrennungsproducte in der Richtung der Pfeile, treten in die Canäle *u* und von hier in den gemeinschaftlichen Canal *V*, der unter allen Oefen herlaufend in den Schornstein führt. Die Canäle *u* sind zur Regulirung des Zuges mit Schiebern versehen. Die Wände der Cylinder, welche die Flamme der Feuerung direct berührt, sind, um sie vor zu starker Erhitzung zu schützen, mit Thon beschlagen. Die Scheibe (*k* l, Fig. 31), welche die eine Seite der Cylinder

Fig. 30.



Fig. 31.



schliesst, hat vier runde Oeffnungen; durch drei derselben gehen Blechröhren, welche bis tief ins Innere der Cylinder führen und zur Aufnahme von Probestücken dienen und geschlossen werden können; die vierte steht mit dem Kupferrohr *n o* in Verbindung, welches die Destillationsproducte, Gase und Dämpfe, in den Trichter *v* und von hier durch den Canal *T* nach dem Schornstein führt.

Nachdem die Cylinder mit dem zu verkohlenden Holz (in Stücken von 4 bis 5 Fuss Länge) ganz angefüllt sind, werden sie durch die Scheibe *fg* gut geschlossen, welche zum besseren Zusammenhalten der Wärme doppelte Wandungen besitzt, deren Zwischenräume mit Asche angefüllt sind. Nach einigen Stunden beginnt die Verkohlung, deren Gang man an der Farbe und Menge des ausströmenden Dampfes erkennen kann. Mittelst dieser geschlossenen Destillationsapparate hat man es in der Gewalt, Roth- oder auch Schwarzkohle zu erzeugen; bei letzterer wird so lange mit Heizen fortgefahren, bis keine Dämpfe mehr auftreten. Die Ausbeute beträgt 30 bis 40 Proc. Kohle, welcher grösserer Ertrag den Aufwand von Brennmaterial fast vollständig deckt.

¹⁾Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 333.

Um in dieser Richtung eine weitere Ersparung zu erreichen, kann man die Destillationsproducte in die Feuerung führen, wo sie verbrennen und zur Heizung wesentlich beitragen. Ein anderes Verfahren, welches Kohle von vorzüglicher Qualität giebt, beruht auf Anwendung von überhitztem Wasserdampfe; es liefert ein Product von gleichmässiger Beschaffenheit, und je nach der Dauer der Einwirkung resultirt Rothkohle mit 76 Proc., oder Schwarzkohle mit 88 Proc. Kohlenstoffgehalt. Der von einem Dampfkessel kommende Wasserdampf streicht durch eine eiserne Röhre, welche in Form einer Spirale gewunden ist und direct über der Feuerung des Verkohlungs-cylinders liegt. Hieraus tritt er überhitzt zu den Cylindern, in denen sich das Holz befindet. Der Dampf durchdringt das Holz, entzieht diesem Schleim, Saft und Säure, welche mit den theerigen und sonstigen Zersetzungsproducten nach der Feuerung unter den Cylindern abströmen und zur Verbrennung gelangen. Ist der gewünschte Grad der Verkohlung eingetreten, so wird die Kohle aus den Cylindern in kupferne Löschkasten gebracht und dort so lange aufbewahrt, bis sie vollständig erkaltet ist, worauf man sie in grosse steinerne Behälter wirft, die, um jede Selbstentzündung ¹⁾ zu vermeiden, mit eisernen Deckeln verschlossen gehalten werden ²⁾.

Um den Einfluss der Temperatur, des Materials, der Art der Verkohlung u. s. w. auf das Product kennen zu lernen, hat in neuerer Zeit Violette eine Reihe von Untersuchungen über diese verschiedenen Holzverkohlungsprocesse angestellt ³⁾ und dabei gefunden, dass die bei Temperaturen von 250° bis 270° C. bereitete Kohle unbrauchbar, die bei 280° C. gewonnene, zur Pulverfabrikation schon sehr geeignet ist und dass ferner bis zu 340° C. noch immer Rothkohle gebildet wird, von wo dann die Bildung der Schwarzkohle beginnt, wie aus beistehender Tabelle ersichtlich ist:

| Temper. nach Celsius. | Bei der Verkohlung | | Der Rückstand (Holz oder Kohle) besteht in 100 Thln. aus | | | |
|----------------------------------|---------------------------|--------------|---|------------------|---------------------------------|-------|
| | als Rückstand erhalten | verflüchtigt | Kohlen- stoff | Wasser- stoff | Sauerstoff und Stickstoff | Asche |
| | | | | | | |
| 150° | 100,00 | 0 | 47,51 | 6,12 | 46,29 | 0,08 |
| 180 | 88,59 | 11,41 | 48,94 | 5,84 | 45,12 | 0,12 |
| 200 | 77,10 | 22,90 | 51,82 | 3,99 | 43,97 | 0,23 |
| 230 | 55,37 | 44,63 | 57,15 | 5,51 | 37,05 | 0,31 |
| 260 | 40,23 | 59,77 | 67,89 | 5,04 | 26,49 | 0,56 |
| 270 | 37,14 | 62,86 | 70,45 | 6,64 | 24,19 | 0,85 |
| 280 | 36,16 | 63,84 | 72,64 | 4,70 | 22,10 | 0,56 |
| 300 | 33,61 | 66,39 | 73,24 | 4,25 | 21,96 | 0,57 |
| 330 | 31,77 | 68,23 | 73,55 | 4,63 | 21,33 | 0,48 |
| 350 | 29,66 | 70,34 | 76,64 | 4,14 | 18,44 | 0,61 |
| 1023 | 18,75 | 81,25 | 81,97 | 2,30 | 14,15 | 1,60 |
| 1300 | 17,46 | 82,54 | 90,81 | 1,58 | 6,49 | 1,15 |
| Schmelz- punkt des Platins | 15,00 | 85,00 | 96,52 | 0,62 | 0,94 | 1,94 |

¹⁾ Journ. f. ökon. u. techn. Chem., Bd. X, S. 324; Bd. XII, S. 467; Journ. f. prakt. Chem. Bd. IX, S. 101.

²⁾ Dingler's Polyt. Journ. Bd. CX, S. 189 u. Bd. CXVII, S. 48.

³⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.], T. XXXII, p. 304; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LIV, S. 313; im Auszug Karsten's und Dechen's Archiv f. Mineralogie u. s. w. Bd. XXIV; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXI, S. 102; Compt. rend. T. XXXII, S. 713;

Der Einfluss der verschiedenen Verkohlungsmethoden auf das gewonnene Product ist von Violette durch folgende Tabelle veranschaulicht:

Zusammensetzung in 100 Thln.

| Ursprung der Kohlen | Kohlenstoff | Wasserstoff | Sauerstoff und Stickstoff | Asche |
|-----------------------------------|-------------|-------------|---------------------------|-------|
| durch Kessel-Verkohlung gewonnen: | | | | |
| Angoulême | 81,03 | 3,24 | 14,98 | 0,78 |
| Bouchet | 73,96 | 3,02 | 22,57 | 0,47 |
| Metz | 80,30 | 3,61 | 15,14 | 0,94 |
| St. Chalmas | 74,89 | 3,62 | 21,02 | 0,47 |
| St. Médard | 79,93 | 3,19 | 16,02 | 0,87 |
| St. Ponce | 81,07 | 3,00 | 15,02 | 0,91 |
| Vonges | 76,01 | 2,98 | 19,86 | 1,64 |
| Esquerdes | 83,03 | 3,42 | 12,09 | 1,45 |

durch Cylinder-Verkohlung gewonnen:

| | | | | |
|------------------------------|-------|------|-------|------|
| Bouchet { zu fein. Jagdpv. | 71,11 | 2,52 | 25,98 | 0,31 |
| { „ extraf. „ | 74,01 | 2,64 | 22,35 | 0,51 |
| Angoulême | 70,38 | 2,65 | 26,49 | 0,48 |
| Esquerdes { zu fein. Jagdpv. | 72,09 | 4,34 | 22,71 | 0,87 |
| { „ extraf. „ | 75,66 | 3,38 | 20,22 | 0,78 |

mit überhitztem Dampf gewonnen:

| | | | | |
|--|-------|------|-------|------|
| Von der laufenden Fabrikation, für Jagdpulver . | 70,70 | 4,71 | 23,58 | 1,01 |
| | 70,27 | 5,74 | 23,48 | 0,54 |
| | 71,36 | 4,70 | 23,10 | 0,83 |
| | 72,81 | 3,88 | 22,47 | 0,85 |
| Der Dampf allein, aber möglichst stark geheizt . | 76,81 | 2,74 | 19,93 | 0,53 |
| | 77,13 | 3,90 | 18,44 | 0,55 |
| Der Dampfstrom und das Kohlungsgefäss geheizt . | 89,94 | 2,68 | 5,85 | 1,54 |
| | 88,40 | 2,52 | 7,85 | 1,23 |

Den Einfluss des Kohlungsmaterials hat Violette ebenfalls in einer Reihe von Versuchen mit 72, zum Theil exotischen Arten Holz und Pflanzenstengeln gezeigt. In beistehender Tabelle (s. f. S.) sind hiervon nur die wichtigsten und extremsten Fälle angeführt.

Die Kohle, auf dem einen oder andern Wege bereitet, muss vor ihrer Verwendung von jeder Verunreinigung befreit werden, was theils durch Auslesen mit der Hand, oder rascher wenn auch weniger sorgfältig, durch Schaufeln gegen den Luftzug, wodurch Staub und Sand beseitigt werden, geschieht.

| Art der Hölzer | Kohlen- ausbeute | Alter der Hölzer |
|---------------------------|---------------------|---------------------|
| | Procente | Jahre |
| Korkholz | 62,80 | 8 bis 10 |
| Eiche | 46,09 | 10 „ 15 |
| Pinus maritima | 41,48 | 10 |
| Pappel (Wurzel) | 40,90 | 15 |
| „ (Stamm) | 13,12 | |
| Roskastanie | 36,06 | 10 bis 15 |
| Kirschbaum | 35,53 | 15 „ 20 |
| Espe | 34,87 | 15 „ 20 |
| Platane | 34,69 | 10 |
| Apfelbaum | 34,69 | 7 bis 8 |
| Ulme | 34,59 | 8 „ 10 |
| Weissbuche | 34,44 | 15 „ 20 |
| Erle | 34,40 | 8 „ 10 |
| Birke | 34,17 | 10 „ 15 |
| Pflaumenbaum | 34,06 | 7 „ 8 |
| Ahorn | 33,75 | 7 „ 8 |
| Weide | 33,74 | 8 „ 10 |
| Birnbaum | 31,88 | 7 „ 8 |
| Linde | 31,85 | 12 „ 15 |
| Zahme Kastanie | 30,86 | 20 „ 30 |

Die Fabrikation des Schiesspulvers selbst aus den drei Materialien umfasst dann folgende Operationen: 1) das Pulvern der Materialien, das Mengen derselben und Dichten der Masse, 2) das Körnen, 3) das Glätten und 4) das Trocknen.

Pulvern, Mengen und Dichten. Da der Salpeter durch die Raffination schon als Mehl erhalten wird (S. 118), so ist es nicht nöthig, diesen besonders zu zerkleinern, wie dieses bei Kohle und Schwefel nöthig ist. Das Pulvern und Mengen dieser beiden Bestandtheile wird oft gemeinschaftlich mittelst der sogenannten Pulverisirtrommeln bewirkt, welche seit der ersten französischen Revolution ziemlich allgemein im Gebrauche sind (vergl. S. 318). Eine ältere, noch ziemlich häufig angewandte Methode vereinigt das Pulvern, Mengen und Dichten zu einer einzigen Operation in den sogenannten Stampfmöhlern, deren nähere Einrichtung aus Fig. 32 und 33 zu ersehen ist. Die zum Stampfen dienenden Mörser bestehen in halbkugelförmigen Höhlungen, welche in einem soliden, starken Balken von Eichenholz in Abständen von ungefähr zwei Fuss von einander in einer Reihe eingestemmt sind. Der Grund dieser Mörser, der von den Stempeln getroffen wird, ist durch ein Stück starkes Hirnholz *zz* gebildet. Die Stempel sind ungefähr 8 Fuss lang und 4 Zoll im Quadrat, haben unten einen 40 Pfund schweren Schuh *a* aus Bronze (100 Kupfer, 22 Zinn), wodurch das ganze Gewicht der Stampfe 80 bis 100 Pfund schwer wird.

Die Stempel werden durch die Daumen *cc* der Welle *AB* emporgehoben, mit welcher die Wellen daumen eine Spirale bilden, wodurch stets eine gleiche Anzahl von Stempeln in die Höhe gezogen wird. Bei der höchsten Stellung der Stempel kann man dieselben dadurch aushängen, dass man einen hölzernen Riegel in ein entsprechendes Loch einschiebt, der sich auf den Querbalken *uu* stützt und den Stempel schwebend hält. Die richtige Gestalt der Stempel und Mörser bedingt, dass die gequetschte Masse nach allen Seiten hin tüchtig durcharbeitet wird. Die aus unserer Abbildung ersichtliche Form bewirkt, dass durch

die Stempelstösse die Masse nach den Seiten getrieben in die Höhe steigt, sich umbiegt und unter den Stempel in die Mitte zurückfällt.

Fig. 32.

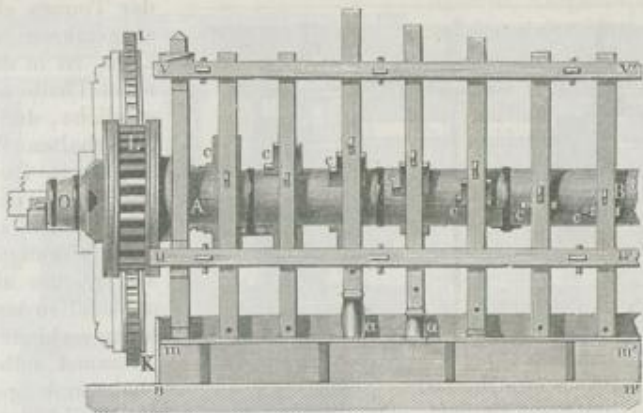


Fig. 33.



Ein solcher Mörser vermag ungefähr 20 Pfund des Satzes zu fassen. In verschiedenen Tragegefässen wird die Kohle für sich allein, Schwefel und Salpeter werden dagegen zusammen in vorgeschriebenem Verhältnisse abgewogen, hierauf die Kohle in Stücken in den Mörser gebracht, mit ungefähr ihrem gleichen Gewichte Wasser befeuchtet und langsam bei geringem Hub der Stempel eingestampft. Nach

einer halben Stunde werden in einen anderen Mörser schon ziemlich fein gepulverter Schwefel und Salpeter nebst einer bestimmten Menge Wasser zugegeben, abermals eine halbe Stunde gestampft, hierauf in den nächst folgenden Mörser eingetragen, wo ungefähr 2000 Schläge eine weitere Vertheilung und Dichtung der Masse bewirken, die durch noch weitere 4000 Schläge in dem letzten Mörser beendet wird. Durch mehrmaliges Umwecheln der Masse in die folgenden Mörser wird vermieden, dass die sich leicht an den Wänden festsetzende Masse sich nicht dem Stampfen entziehen kann, sondern zeitweise losgeschabt wird. Die ganze mechanische Bearbeitung dauert ungefähr 14 Stunden, binnen welchen die Masse ungefähr 30000 Schläge erhalten hat.

Diese Methode, mit Stampfwerken zu verkleinern, zu mengen und zu dichten, wird überall bei der Fabrikation von feineren Pulversorten nach und nach mehr verlassen. Statt ihrer werden mit Vortheil die schon kurz oben erwähnten Pulverisirtrommeln angewendet. Es sind dies an einer Axe aufgehängte Tonnen (s. f. S. Fig. 34), von 24 Zoll Länge und etwa gleichem Durchmesser, an deren innerer Wand sich ungefähr 12 bis 14 Leisten befinden, die 8 bis 10 Linien weit vorspringen. Das Material dieser Tonnen ist theils Leder, welches auf einem hölzernen Trommelgerüste befestigt ist, oder gewöhnlich Holz.

Fig. 35 (s. f. S.) zeigt die Beschaffenheit einer solchen Trommel im Durchschnitte.

a ist die Umdrehungsaxe, *cc* sind die vorspringenden Leisten, *B* ist eine Oeffnung mit Thür oder Klappe, welche durch die Bänder *bb*

und Bolzen festgehalten wird. Ein Gehäuse aus Holzrahmen, mit Leder überspannt (*G, G*), schützt vor Verstäuben. Damit der Trog *C C* zum Ausleeren der Tonnen ein- und ausgefahren werden kann, ist in dem unteren Theile eine bewegliche, durch Riegel gehaltene Wand *L* eingesetzt. Der Rand des Troges passt genau in den inneren trichterförmigen Ansatz *ff*, um ein Danebenfallen des Inhaltes zu verhindern. Die Trommel selbst enthält eine gewisse

Fig. 34.

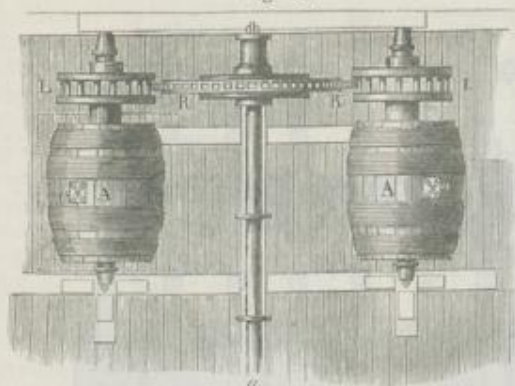
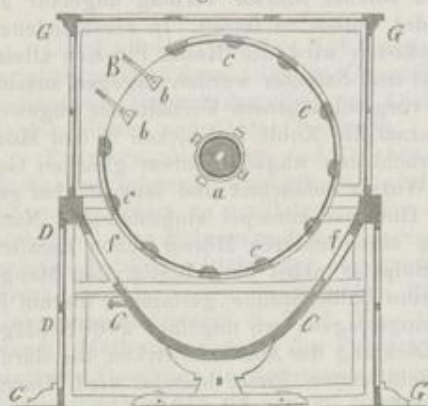


Fig. 35.



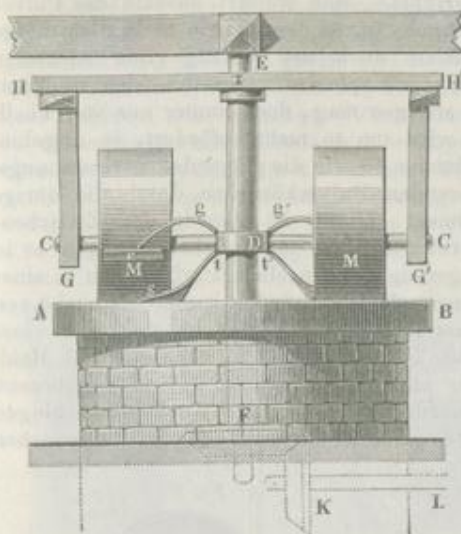
Menge kleiner bronzenener Kugeln von $3\frac{1}{2}$ Linien Durchmesser. Wird die Trommel in Bewegung gesetzt, so werden die Kugeln durch die Leisten bis zu einer bestimmten Höhe gehoben, um von hier beständig zurückzufallen. Man giebt auf 36 Pfd. Kohle 3 Cntr. Bronzekugeln in die Pulverisirtrommel und lässt diese bei 30 Umdrehungen in der Minute 12 Stunden umlaufen. Hierauf werden 30 Pfund Stangenschwefel zugesetzt; indem dieser sich zer kleinert, wird der Schwefel zugleich sehr innig mit der

Kohle gemischt. Der Inhalt wird durch ein Messingsieb entleert, wodurch die Kugeln zurückgehalten werden.

Eine andere, schon aus theoretischen Gründen bessere Methode ist die sogenannte Mülsteinmethode, welche besonders in England im Gebrauche steht (Fig. 36). Die rollenden Läufer *MM* von Stein oder Gusseisen bewegen sich um eine gemeinschaftliche Achse, auf einer ebenen, kreisförmigen Sohle von Gusseisen. Um in Folge der Reibung die Bildung von Funken zu vermeiden, werden die Läufer mit einem Reife von Bronze eingefasst. Dieselben haben einen Durchmesser von 5 bis 8 Fuss, wonach ihr Gewicht zwischen 50 bis 100 Centner variirt. Sie drehen sich in einer Minute 9 bis 10 mal um ihre Achse und führen hinter sich hölzerne, mit Kupfer besetzte kleine Schaufeln (*t t*), welche die Masse unausgesetzt wieder unter die Läufer streichen; ebenso wird die den Läufern anhängende Masse durch kupferne Schabmesser, die an den Armen *g g* befestigt sind, abgestrichen. Durch diese Art der Bewegung, welche eine halb reibende, halb walzende ist, wird die

Wirksamkeit der Mahlmühle mit der eines Walzwerkes verbunden, welches vorliegendem Zwecke weit entsprechender als das Pulvern in

Fig. 36.



Mörsern oder gar in Trommeln ist. Obgleich die Verarbeitung der Masse feucht geschieht, zeigt doch die Erfahrung, dass sie immerhin gefährvoller als die frühere Methode ist, woher sich die Beibehaltung der letzteren erklärt.

In England werden gewöhnlich 40 bis 50 Pfund auf einmal in Angriff genommen, und meist der Schwefel für sich allein zermahlt, während Salpeter und Kohle zusammen zerkleinert und hierauf sämtliche drei Bestandtheile unter die Läufer gebracht werden, welche dann die Zerkleinerung, innige Mengung und Dichtung vollenden. Zu

Le Bouchet in Frankreich wird die Zerkleinerung in Pulverisirtrommeln, dagegen das Mengen und Dichten unter den Läufern vorgenommen.

Durch das Dichten und Pressen des Pulvers wird die Wirkungsfähigkeit desselben sehr vergrößert, indem hierdurch eines Theils die einzelnen Gemengtheile viel inniger mit einander in Berührung kommen, namentlich der feuchte Salpeter die poröse Kohle mehr durchdringt, anderen Theils das Volumen des Pulversatzes verringert, mithin seine Dichtigkeit und sein spezifisches Gewicht vermehrt wird. In Folge dieser Beschaffenheit erlangt nun das Pulver die Eigenschaft viel schneller abbrennen zu können, weil in einem Gemenge, wie es das Schiesspulver ist, die gegenseitige chemische Einwirkung um so vollkommener und rascher erfolgen muss, je inniger die einzelnen Partikelchen gemischt und an einander gelagert sind. Hierdurch wächst ferner die Wärmeleitfähigkeit des Pulvers, welche wiederum durch die rasche Fortpflanzung der Entzündungstemperatur das Abbrennen des Pulvers beschleunigt. Vor allem aber wird die Kraftwirkung des Pulvers durch das Dichten dadurch so gesteigert, dass eine grössere Menge Gas aus einem kleineren Volumen fester Masse entwickelt wird. Das Dichten geschah früher so, dass man den gemengten Satz anfeuchtete und zwischen Walzen, die bis auf 8 Linien Zwischenraum gestellt waren, mittelst Tüchern ohne Ende gehen liess oder die Dichtung nachträglich mittelst hydraulischer Pressen bewirkte.

Körnen. Bis zu dem 14. Jahrhundert wurde das Pulver nur in Form von Staub als sogenanntes Mehlpulver angewandt, welche Form jedoch sehr bald bei der zunehmenden Anwendung des Pulvers als ganz unpraktisch verlassen wurde, denn abgesehen davon, dass das Mehlpulver stark schmutzt und deshalb unbequem zu handhaben ist, auch zu

leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht, so verträgt es auch keinen grösseren Transport, indem die einzelnen Bestandtheile sich beim Rütteln nach ihrem specifischen Gewichte lagern, und so das Pulver gewissermaassen eine Entmischung erfährt. Man wendet deshalb das Pulver jetzt nur in gekörntem Zustande an, da diese Form nicht allein obige Nachtheile ausschliesst, sondern auch den Vorzug einer leichteren Entzündbarkeit besitzt. Bei der Explosion verbreitet sich die Entzündung, so rasch sie auch erfolgen mag, doch immer nur von Theilchen zu Theilchen. Dieses wird um so mehr befördert, je ungelinder sich die Entzündungsflamme so wie die glühenden Verbrennungsproducte der zuerst explodirenden Pulverkörnchen durch die übrige Pulvermasse verbreiten können. Dieses ist aber in den Zwischenräumen einer Ladung gekörnten Pulvers ermöglicht, wogegen es in der dichten Uebereinanderlagerung der einzelnen Partikelchen in einer Mehlpulverladung nur sehr mangelhaft stattfinden kann. Versuche von Piobert haben gelehrt, dass Pulver von der Dichte = 1,5 in einer Secunde in einer Schicht von 5,2 bis 8 Linien, während bei Mehlpulver in derselben Zeit nur eine Schicht von 3,6 Linien abbrennt.

Behufs des Körnens werden die gepressten Kuchen zerschlagen und auf die sogenannten Pergament- oder Schrotsiebe gegeben (Fig. 37 und 38).

Fig. 37.

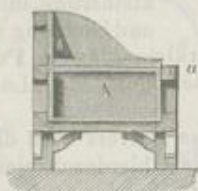
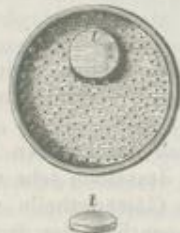


Fig. 38.



Die Siebe werden auf die Querleisten *a*, die sich über einem viereckigen Kasten *A* befinden, gestellt und darauf mittelst der Hand hin- und hergeschoben. Um die Zerkleinerung der dichten Pulvermasse und das Durchgehen durch die Siebe zu befördern, werden auf die Siebe bronzene Kugeln oder eine runde linsenförmige Scheibe, *t*, von schwerem Holze gelegt. Die so erhaltenen, sehr ungleichen Körner werden durch Siebe von verschiedener Weite in solche von bestimmtem Korne sortirt, das zu grobe, wie der Pulverstaub, wieder angefeuchtet, gepresst und aufs Neue dieser Arbeit unterworfen.

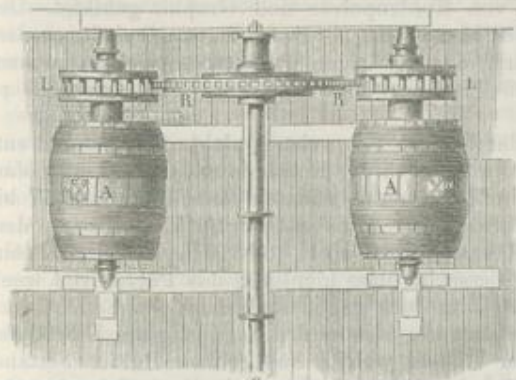
Auch bedient man sich für die feineren Pulversorten der Siebmaschinen, welche in der Regel aus acht zu gleicher Zeit beweglichen Siebapparaten bestehen.

Nach allen diesen Verfahren werden keine runden, sondern mehr unregelmässige, eckige Körner erzeugt. Anders verhält es sich mit dem in Bern und zu Le Bouchet fabricirten Pulver, das aus vollkommen runden Körnern besteht, die nach folgender ganz eigenthümlicher Methode erhalten werden. In einer mit feinem Pulverstaube angefüllten, sich langsam drehenden Trommel wird durch die hohle Achse derselben mittelst einer Brause ein feiner Regen gesprüht. Jedes Tröpfchen vereinigt eine kleine Menge des Pulverstaubes zu einer grossen oder kleinen Pulverkugel, die sich nun so lange vergrössert,

als das gebildete Korn genügende Feuchtigkeit enthält. Durch Anwendung verschiedener Brausen kann man nach dieser Art verschiedenen starke Körner erzeugen.

Um dem Pulver die unangenehme Eigenschaft zu schwärzen, möglichst zu nehmen, sowie den Körnern die gehörige Festigkeit und eine glänzende Oberfläche zu geben und es auch weniger hygroskopisch zu machen, unterwirft man die feineren Sorten nach dem Körnen noch dem Poliren oder Glätten. Zu diesem Zwecke wird das Pulver bis zu einem bestimmten Grade in der Regel an der Sonne getrocknet, oder die feuchte Masse mit trockenem Pulver derselben Sorte so viel gemengt, dass der nothwendige Feuchtigkeitsgrad erhalten wird. Hier-

Fig. 39.



auf giebt man es durch die Klappen *uu* (Fig. 39) in die Rollfässer *A A*, welche durch ein auf der verlängerten Achse *a* des Wasserrades befestigtes Zahnrad *R R* und die Getriebe *L L* um ihre Achse gedreht werden. Man füllt die 64 Zoll Länge und 48 Zoll Durchmesser habenden Fässer mit 2 Ctr. Pulver, welche höchstens $\frac{1}{3}$ des inneren Raumes einnehmen, und setzt sie hierauf langsam in drehende Bewegung. Ihre Ge-

schwindigkeit wird allmählig beschleunigt, bis sie 30 Umdrehungen in der Minute erreicht hat, gegen das Ende der Operation lässt man sie wieder langsam abnehmen. In Frankreich währt das Glätten für feinere Sorten 36 Stunden, während man in England höchstens 8 bis 10 Stunden dieser Arbeit widmet. Durch die Reibung soll während des Glättens die Temperatur in den Fässern nicht selten bis auf 60° C. steigen. Das nach dem Glätten noch feuchte Pulver wird in Lagen von $1\frac{1}{2}$ bis 3 Linien auf Tüchern ausgebreitet und unter mehrmaligem Umwenden entweder an der freien Luft oder in der Sonne, am zweckmässigsten in mit Luftheizung und guten Ventilatoren versehenen Trockenhäusern getrocknet.

Ein gutes Pulver hat, je nachdem es aus Schwarz- oder Rothkohle fabricirt ist, eine schiefergraue oder ins Braune streifende Farbe. Zu schwarz deutet auf einen Ueberschuss von Kohle, oder auch wohl auf Feuchtigkeit. Weder durch das Auge noch durch die Loupe dürfen helle und schimmernde Punkte unterscheidbar sein; diese rühren entweder von einem Auswittern des Salpeters in Folge unvollständiger Trocknung oder feuchter Lagerung, oder es kommt von zu nachlässiger Mischung. Die Körner müssen eine möglichst gleichförmige Grösse und genügende Festigkeit besitzen; über Papier gerollt dürfen sie nicht abfärben, und darauf angezündet dieses weder verbrannt noch gefärbt erscheinen machen.

Aufbewahrung, Verpackung und Transport des Pulvers geschehen

in der Regel in doppelten Fässern, deren innerstes sorgfältig mit Papier verklebt sein muss, oder in Säcken, die in Fässern stehen. Bei der Marine sind kupferne oder eiserne, in Holz eingesetzte Kasten gebräuchlich. Um die Gefahr zu beseitigen oder doch zu vermindern, welche die Aufbewahrung von grösseren Quantitäten Stückpulver stets darbietet, hat Fadéieff¹⁾ eine Reihe von Versuchen angestellt, denen zu Folge er nachstehendes Verfahren dafür empfiehlt. Das fertige gekörnte Pulver wird in sich langsam bewegenden Trommeln mit einem gleichen Gewicht eines Gemenges von fein gemahlenem Graphit und Holzkohle innig gemischt und hierauf in kleine, möglichst cylindrische Fässer, welche nebst jener Beimischung etwa 32 Kilogramme Pulver fassen, fest eingedrückt, wozu er die Anwendung einer hydraulischen Presse empfiehlt. Die untere und obere Schicht wird lediglich aus dem Gemenge von Kohlenpulver und Graphit gebildet. Der Graphit giebt der ganzen Masse eine plastische Beschaffenheit, so dass der Inhalt bei Anwendung des gehörigen Druckes, so viel Zusammenhang erreicht, um beim Transport eine Sortirung des Gemenges zu hindern.

Das Pulver wird durch diese Verpackung nicht allein schwer entzündlich, sondern brennt auch nach der Entzündung langsam, also ohne alle Explosion ab. Ein Fass von erwähntem Inhalt braucht 67 bis 75 Secunden zur Verbrennung. Auch sollen die Fässer nach dem Abbrennen wohl angebrannt, aber noch vollständig brauchbar sein. Zugleich ergaben diese Versuche, dass hierdurch das Pulver viel weniger hygroskopisch wird, oder doch gegen Aufnahme von Feuchtigkeit aus der Luft sehr geschützt ist. Unter den ungünstigsten Umständen nahm die Ladung einer Rakete welche aus reinem Pulver bestand, vier Mal soviel Feuchtigkeit aus der Luft auf als die, welche das Gemenge enthielt.

Das so magazinirte Pulver wird vor dem Gebrauch einfach durch Sieben von seiner Beimengung befreit, während das abgeseibte Gemenge wieder zu gleichem Zweck verwandt werden kann.

Von ganz besonderem Interesse, aber schwierig zu bestimmen, ist das specifische Gewicht des Schiesspulvers. Es wird daher in der Regel nur das cubische Gewicht, das ist das Gewicht eines bestimmten Volumens mit Einschluss sämtlicher zwischen den einzelnen Körnern eingeschlossenen Luft, angegeben, während doch das relative und absolute specifische Gewicht für eine richtige Beurtheilung vorzugsweise maassgebend sind. Heeren²⁾ hat vor einigen Jahren durch weitläufige Untersuchungen über diesen Gegenstand nachgewiesen, dass die älteren Bestimmungen des specifischen Gewichts der verschiedenen Pulversorten in Folge der dabei angewandten Methoden entweder geradezu falsch, oder doch ungenau sind, weshalb diese hier übergangen werden. Heeren blieb nach vielen Versuchen bei folgendem Verfahren, welches er die Sättigungsmethode nennt, stehen. Das gekörnte Pulver wird zunächst durch Erwärmen bis zu 40° bis 50° C., und später durch Trocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe von aller hygro-

¹⁾ Compt. rend. T. XVIII, p. 1148; Dingler's polyt. Journ. Bd. XCIII, S. 281.
²⁾ Dessen Mittheilungen d. hannoverschen Gewerbevereins 1856, S. 168; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXLII, S. 279; Chem. Centralbl. 1856, S. 627.

skopischen Feuchtigkeit befreit. Hierauf wiegt man eine Probe ab, übergiesst sie in einem flachen Schälchen mit absolutem Alkohol und bringt sie abermals unter die Glocke der Luftpumpe. Hier entweicht die in den Pulverkörnern eingeschlossene Luft theils in kleinen Blasen, theils führt sie der Dampf des aufkochenden Alkohols mit fort, worauf man das Pulver noch eine Stunde lang unter Alkohol stehen lässt. Auch soll in Ermangelung einer Luftpumpe durch 24 Stunden langes Belassen unter Alkohol die Luft vollständig mit dem Pulver durch Alkohol verdrängt werden. Man giesst nun den Alkohol vom Pulver ab, schüttet das letztere auf Löschpapier und wendet es darauf mittelst eines Messers so lange hin und her, bis es noch feucht, aber nicht mehr nass erscheint. Hierauf trägt man das Pulver vollständig in ein kleines, unten flaches und oben eben abgeschliffenes Glaszylinderchen, schiebt einen Streifen Löschpapier ein, bedeckt das Gläschen mit einer Glasplatte und schüttelt den Inhalt so lange mit dem Papier darin herum, bis die einzelnen Körner weder aneinander noch an der Glaswandung oder an dem Papier haften. Dann entfernt man das Papier, welches nur mässig feucht geworden ist, und bestimmt die vom Pulver aufgesogene Menge Alkohol durch die Gewichtszunahme. Alsdann bringt man das durchfeuchtete Pulver in ein kleines Gläschen mit eingeriebenem Glasstöpsel, füllt es vollständig mit absolutem Alkohol, erwärmt es bis auf 21°,2 C. (17°R.) und wiegt es. Ist der Inhalt des Fläschchens, d. h. sein Gewicht, mit absolutem Alkohol bekannt, so erfährt man durch die letzte Wägung, wie viel Alkohol durch das Pulver verdrängt wird, wodurch alle Data für die Berechnung des specifischen Gewichts des Pulvers, bezogen auf das bekannte specifische Gewicht des Alkohols, gegeben sind. Bezeichnet dann *a* das Gewicht des Glases mit Alkohol, *b* das Gewicht des trockenen Pulvers, *c* das Gewicht des mit Alkohol getränkten Pulvers, und *d* das Gewicht des Glases mit Alkohol und getränktem Pulver, so ergibt sich das specifische Gewicht *x* im Verhältniss zum Alkohol nach der Formel:

$$x = \frac{b}{a + c - d}$$

und im Verhältniss zum Wasser die Formel:

$$x' = \frac{be}{a + c - d}$$

worin *e* das specifische Gewicht des Alkohols bezeichnet.

Die folgenden Zahlen sind einige der specifischen Gewichte, welche Heeren nach dieser Methode erhielt:

| | Relatives specif. Gewicht |
|---|------------------------------|
| Kanonenpulver von Waltham-Abbey von 1850 | 1,556 |
| Kanonenpulver ebendaher, ältere Fabrikation | 1,524 |
| Kanonenpulver von Bomlitz (Hannover) | 1,401 |
| Kanonenpulver von Aerzen (Hannover) | 1,470 |
| Kanonenpulver nach der Champy'schen Methode fabricirt | 1,440 |

Durch Vergleichung des relativen specifischen Gewichtes mit dem absoluten specifischen Gewicht, worunter also Heeren das specifische Gewicht der Pulverkörner und das der festen luftfreien Pulvermasse versteht, erhält man sehr übersichtliche Zahlen für das Verhältniss der festen Substanz zur eingeschlossenen Luft in den verschiedenen Pul-

versorten. Diese sind für obige Beispiele, das Volumen der festen Substanz = 100 gesetzt:

| | Verhältniss der festen Masse zur eingeschlossenen Luft |
|---|--|
| Kanonenpulver von Waltham-Abbey von 1850 | 100 : 29,2 |
| Kanonenpulver ebendaher, ältere Fabrikation | 100 : 31,8 |
| Kanonenpulver von Bomlitz | 100 : 43,4 |
| Kanonenpulver von Aerzen | 100 : 36,8 |
| Kanonenpulver nach Champy | 100 : 39,4 |

Das absolute spezifische Gewicht der verschiedenen Pulversorten stimmt bei den meisten nahe überein, und ist im Durchschnitt = 2.

Zur Entzündung des Pulvers ist Glühhitze nothwendig; wird die Temperatur allmählig gesteigert, so schmilzt der Schwefel, verdampft zum Theil, entzündet sich bei 150° C. und überträgt seine Entzündung dann erst auf die übrige Masse; im luftleeren Raume gelingt es sogar, bei allmählig gesteigerter Wärme den Schwefel abzudestilliren. Wird dagegen das Pulver von einem glühenden Stahlfunken oder sonst glühenden Körper, oder von einer intensiven Flamme wie die der Zündhütchen getroffen, so erfolgt die Explosion augenblicklich. Auch hierbei will Hearder die Beobachtung gemacht haben, dass Pulver im luftleeren Raume durch einen mittelst der galvanischen Batterie glühend gemachten Platindraht nicht zur Entzündung gebracht werden konnte; wie in dem vorher angeführten Falle schmolz und sublimirte ein Theil des Schwefels, während, auf diese Weise entzündet, die Explosion augenblicklich erfolgte, nachdem ein Theil der ausgepumpten Luft eingetreten war. Es scheint dies zu beweisen, dass die Kohle die Entzündung des Pulvers einleitet und durch die hohe Temperatur ihrer beginnenden Verbrennung die weitere Einwirkung der Gemengtheile, namentlich die des Salpeters auf die beiden anderen, bewirkt; im luftleeren Raume aber ist die Entzündung der Kohle unmöglich. Die zwischen dem Pulver eingeschlossene Luft, auf deren Kosten also die ganze Entzündung des Pulvers eingeleitet wird, trägt ausserdem in mehrfacher Hinsicht zu einer noch gesteigerten Kraftentfaltung des Pulvers bei. Zunächst erleichtert sie die Entzündung und Fortpflanzung derselben im Pulver, weshalb es auch fehlerhaft ist, z. B. die Pulverladung in einem Gewehre fest zusammenzustossen, indem das Pulver hierdurch wieder zu Mehl zerdrückt wird und die Luftcanälchen zwischen den Körnchen verstopft werden. Dann giebt sie ihren Sauerstoff zur Verbrennung her, wodurch eine Temperatursteigerung stattfindet, die ja eines der wesentlichsten Momente beim Explodiren des Pulvers ausmacht. Ausserdem vermehrt sie endlich oft ganz beträchtlich das Gasquantum und nimmt bei ihrer unbegrenzten Elasticität im ersten Moment der Explosion den Druck durch Compression auf, wodurch die Gefahr des Zerspringens der Gewehrläufe und Geschütze verringert wird, während sie nachträglich zu einer nachhaltigen Triebkraft beiträgt. Hiermit stimmt die Erfahrung überein, dass man beim Werfen von schweren Projectilen oder beim Sprengen von Minen mit Vortheil in die Pulverkammern Luft mit einschliesst. Auch hat man dieses System bei der Construction der neuesten Büchsen und Spitzkugelgeschosse fast allgemein eingeführt. Ferner würde es vortheilhaft sein, dieses Quantum der eingeschlossenen Luft noch zu vermehren, wenn nicht dadurch bei

Gewehren der Uebelstand entstände, dass das Pulver sich zu leicht aus dem Zündstift (*piston*) gegen das Projectil rüttelte, wodurch dann das Gewehr beim Abdrücken leicht versagt, indem die Zündflamme des Zündhütchens nicht bis zu dem Pulver reicht. Vor allen kommt es aber bei Gewehren auf ein möglichst rasches Abbrennen der ganzen Ladung an, zu welchem Zweck man den Zündcanal thunlichst abkürzen und in der Mitte der Pulverladung enden lassen muss. Man hat solches mit Erfolg einfach dadurch erreicht, dass man den Zündstift in der Richtung der Seele des Rohres in der Schwanzschraube angebracht, und bis in die Mitte der Pulverkammer verlängert hat. Bei stärkeren Pulverladungen, wie solche die Spitzkugelgewehre für den Kriegsgebrauch (Musketen) erfordern, ist es, wie die Erfahrung bestätigt hat, am günstigsten, die Entzündung des Pulvers von oben, d. i. unmittelbar hinter dem Projectil zu bewirken, wie solches bei den preussischen Zündnadelgewehren der Fall ist. Die Nadel wird bei dieser Einrichtung bekanntlich mittelst einer Federkraft durch die Pulverladung in den sogenannten Zündspiegel gestossen. Dieser bildet einen festen gutschliessenden Pfropf von Pappe zwischen der Pulverkammer und Kugel, welche letztere auf der vorderen Seite genau darauf aufsitzt, während er nach hinten eine ebene Fläche bildet, die in der Mitte eine schwache, kreisrunde Vertiefung von drei Linien Durchmesser hat, die mit einem durch Stoss und Reibung leicht entzündlichen Gemenge von chloresaurem Kali, Schwefelantimon und Schiesspulver angefüllt ist. Durch diese Anordnung wird das Pulver durch eine sehr heisse Flamme im ganzen Querschnitt des Rohres von vorn aus entzündet, wodurch unter allen Umständen die ganze Pulverladung zum Abbrennen kommt; während bei starken Ladungen und der Entzündung von hinten oder durch einen längeren Canal von der Seite fast stets ein nicht unbeträchtlicher Theil des Pulvers unverbrannt aus der Mündung des Gewehres beim Abfeuern herausgeschleudert wird, wovon man sich beim Schiessen über eine Schneefläche leicht überzeugen kann.

Von besonderem Interesse ist noch die Entzündung des Pulvers wie sie mit Hilfe der Elektrizität bei Sprengarbeiten oder beim Werfen von Minen in Anwendung kommt. Der Funken der Elektrisirmaschine ist für sich nur dann im Stande, das Pulver zu entzünden, wenn die Entladung durch Einschaltung eines schlechten Leiters verzögert wird, welches man bei Versuchen im Kleinen durch Einschaltung eines nassen Bindfadens in die Leitung erreicht. In neuester Zeit sind zu dem Ende eigenthümliche Patronen gefertigt, deren Einrichtung noch Geheimniss ist, um mittelst des Funkens der Elektrisirmaschine Pulverladungen schnell und sicher zu entzünden. Für militärische Zwecke hat man auf diese Einrichtung Werth gelegt, weil nämlich die Elektrisirmaschine vor den galvanischen Apparaten den grossen Vorzug leichteren Transports, leichterer und sicherer Handhabung hat, und überdiess jeder Zeit schnell zum Gebrauch fertig ist. Die Anwendung der Reibungselektricität für Sprengungen bietet zunächst für rein militärische Zwecke Vortheile, für Sprengungen bei Bauten von Strassen u. dergl. wendet man zunächst allgemein galvanische Apparate an, bei denen man die Entzündung durch das Erglühen eines feinen Schliessungsdrahtes von Platin oder Eisen bewirkt. Es genügt hierzu der galvanische Strom von nur einigen Elementen von gewöhnlicher Grösse, um in beträchtlicher Entfernung die Explosion zu bewirken. Sobald aber mehrere

Entzündungen gleichzeitig stattfinden müssen, haben sich auch die galvanischen Ströme nicht vollkommen bewährt. Um daher bei grossen Sprengungen, bei Anlage von sogenannten Monstern, bei welchen eine gleichzeitige Explosion verschiedener Minen von vielen Punkten aus erforderlich ist, da hierbei zuweilen enorme Quantitäten von Pulver auf einmal zur Explosion gebracht werden müssen (wie z. B. bei der berühmten Sprengung des Round-Down-Felsens der sogenannten Schakspere-Klippe¹⁾, bei welcher nahezu 20000 Pfund Pulver auf einmal explodirt wurden), um bei solchen wichtigen Fällen des Erfolges ganz sicher sein zu können, namentlich einer absolut gleichzeitigen Entzündung, muss man die grösste Umsicht anwenden, und kann sich nur kräftiger Inductionsströme bedienen. Auch zu diesem Zwecke hat sich der Ruhmkorff'sche Inductionsapparat ganz besonders bewährt²⁾. Die Entzündung leitet man bei solchen grösseren Arbeiten, namentlich bei Sprengungen unter dem Wasser, durch besonders construirte Patronen von vulcanisirtem Guttapercha ein, welche mit Knallquecksilber gefüllt sind. Durch dieses so ausserordentlich leicht explosible Präparat geht der Leitungsdraht, der darin auf zwei Millimeter unterbrochen ist. Diese kleine Patrone oder Zündvorrichtung ist auf einer Seite offen, mit gutem Pulver gefüllt und von einer weiteren mit Pulver geladenen Patrone von vulcanisirtem Kautschuk umgeben. Der Strom wird durch zwei stärkere Drähte über das ganze Explosionssystem geleitet, und die einzelnen Minen durch die Schächte und unterirdischen Gallerien mit der einen Hauptleitung durch feinere Drähte, welche ein Opfer der Explosion werden, in leitende Verbindung gesetzt.

Pulverprobe. Um verschiedene Pulversorten praktisch vergleichen und einigermaassen Kenntniss von der Wirksamkeit des Pulvers in Geschossen erlangen zu können, bedient man sich der sogenannten Pulverproben, welche sehr verschiedener Art sind. Eine der gewöhnlichsten und einfachsten ist die Probe mit Geschützen, bei welchen man die Güte des Pulvers nach der Tragweite des Geschützes beurtheilt.

Fig. 40.



Fig. 40 zeigt einen solchen Probemörser, der 45° gegen den Horizont geneigt ist. Mittelst eines Trichters bringt man in seine Kammer eine abgewogene Menge des zu prüfenden Pulvers und eine Kugel von bekanntem Gewicht. Die in Frankreich gebräuchlichen Mörser haben 191,2^{mm} Durchmesser, die Ladung beträgt 92 Grm. und die Kugel wiegt 4,29 Kilogramm. Das Pulver wird als tauglich angesehen, wenn es die

Kugel mindestens bis zu 220 Meter Entfernung wirft (Regnault).

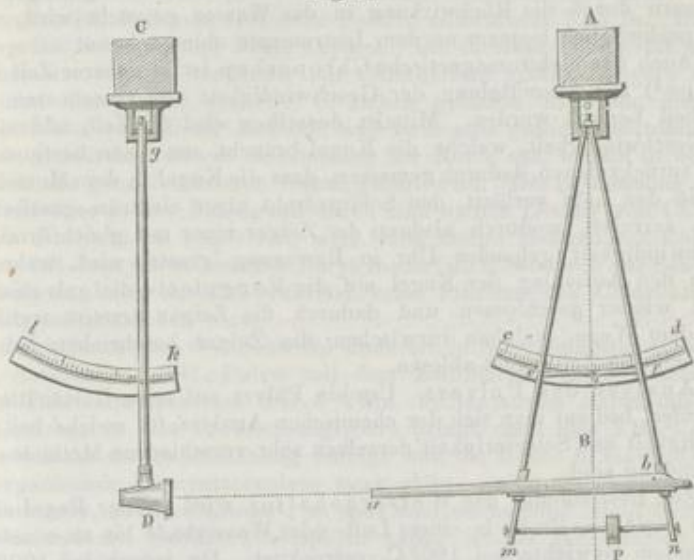
In Oesterreich bedient man sich der Stangenprobe, wobei die Höhe gemessen wird, bis zu welcher ein durch zwei Zahnstangen verschiebbares Gewicht beim Abfeuern gehoben wird.

Auf einem hiervon verschiedenen Principe beruhen die Pendelflinte und das ballistische Pendel (Fig. 41). Die Flinte *ab* in *AB* ruht in dem Gestelle *omn* auf einer eisernen Unterlage, welches bei *o* mittelst einer Schneide pendelartig aufgehängt ist; zwischen *mn* befindet

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. LXXXVII, S. 462 u. LXXXVIII, S. 213. — ²⁾ Ruhmkorff's Inductionsapparat, v. Th. de Moncel, deutsch bearb. v. C. Bromeis u. F. Bockelmann. S. 130.

sich ein an einem Stabe verschiebbares Bleigewicht, um den Schwingungspunkt des Pendels in die Verticale, welche durch den Schwerpunkt geht, bringen zu können, wodurch die Achse der Flinte in die Horizontale zu liegen kommt. Um die Grösse des Rückstosses des Pendels beim Abfeuern der Flinte, Ausschlagswinkel, in Graden messen zu können, ist bei i

Fig. 41.



ein Stift, der einen leicht beweglichen Läufer auf dem Gradbogen cd verschiebt. Das ballistische Pendel CD , das bei g schwingt, trägt unten eine hohle Kugel D , von Bronze mit Blei ausgefüllt; in seiner Achse liegt der Schwingungspunkt. Wird die Flinte losgeschossen, so geht die Kugel in das Blei ein und die Grösse des Ausschlagswinkels, die in ähnlicher Weise wie oben an dem Gradbogen cd abzulesen ist, giebt ebenso wie der Rückschlagswinkel alle Data, um die Kraft der Kugel zu berechnen. In Frankreich beträgt das Gewicht jedes der beiden Pendel 25 Kilogramm., die Flinte ladet man mit 10 Grm. Pulver; die Kugel hat einen Durchmesser von 16,3^{mm}. Aus dem Ausschlage des ballistischen Pendels und der Pendelflinte muss sich beim Militairpulver die Anfangsgeschwindigkeit der Kugel zu 450 Meter für die Secunde berechnen, nach der Formel:

$$v = \left(\frac{M}{m} + 1 \right) \sqrt{4gl(1 - \cos \varphi)},$$

wo v die Geschwindigkeit, M das Gewicht des Pendels, m das Gewicht der Kugel, g der Fallraum eines schweren Körpers in der ersten Secunde, l die Länge des Pendels in Metern, φ der Ausschlagswinkel ist.

Ähnlich benutzt die von Regnier erfundene Probe den vor- und rückwärts wirkenden Stoss. An einer freihängenden, zweischenkligigen Stahlfeder ist eine kleine Kanone aus Messing der Art befestigt, dass sie sich mit der Mündung an das Ende eines Schenkels, mit der Traube an ein mit dem anderen Schenkel verbundenes Querstück von Eisen stützt.

Beim Abfeuern wird der eine Schenkel durch die rückwirkende Kraft, der andere durch die entgegengesetzte bewegt, wodurch der ganze Aufschlag der beiden Schenkel der Gesamtkraft der Ladung entspricht, welche auch hier an einem getheilten Bogen mit Schieber gemessen wird.

Auf die rückwirkende Kraft allein ist die hydrostatische Probe basirt. An einem Schwimmer ist senkrecht ein Lauf befestigt, der beim Abfeuern durch die Rückwirkung in das Wasser getaucht wird, was man nachträglich bequem an dem Instrumente ablesen kann.

Auch das elektromagnetische Chronoskop ist in neuerer Zeit von Poppe¹⁾ zur Ausmittlung der Geschwindigkeit von Geschossen mit Vortheil benutzt worden. Mittelst desselben wird die Zeit, und somit die Geschwindigkeit, welche die Kugel braucht, um einen bestimmten Weg zurückzulegen, dadurch gemessen, dass die Kugel in dem Momente, als sie den Lauf verlässt, den Schlussdraht einer elektromagnetischen Kette zerreisst, wodurch alsdann der Zeiger einer mit gleichförmiger Geschwindigkeit gehenden Uhr in Bewegung gesetzt wird, während durch den Aufschlag der Kugel auf die Fangplatte die galvanische Kette wieder geschlossen und dadurch die Zeiger arretirt werden. Aus dem Wege, welchen inzwischen die Zeiger beschrieben haben, lässt sich die Zeit direct ablesen.

Analyse des Pulvers. Um ein Pulver auf seine Bestandtheile zu prüfen, bedient man sich der chemischen Analyse, für welche bei der Wichtigkeit und Schwierigkeit derselben sehr verschiedene Methoden in Anwendung sind.

Zur Bestimmung des Wassergehaltes wird in der Regel eine genau gewogene Probe in einem Luft- oder Wasserbade bis zu constant bleibendem Gewichte bei 100° C. getrocknet. Da jedoch bei 100° C. das Pulver schon merkbar nach Schwefel riecht, so dürfte für genaue Analysen ein Austrocknen über Schwefelsäure unter der Luftpumpe mehr zu empfehlen sein.

Zur Bestimmung des Salpeters wird das getrocknete Pulver mit Wasser ausgezogen, das Filtrat zur Trockne verdampft, bis auf 150° C. oder selbst bis zu beginnendem Schmelzen erhitzt, und nach dem Erkalten der Rückstand als Salpeter gewogen. Zu diesem Zwecke zerreibt man das Pulver in einer Reibschale, giebt es sodann auf ein bei 100° C. getrocknetes, gewogenes Filter, und übergiesst es so lange mit warmem, destillirtem Wasser, bis der Salpeter vollständig ausgelaugt ist. Die feine Kohle hat das Bestreben, sich an dem Rande des Filters in die Höhe zu ziehen, weshalb man nie zuviel Wasser auf einmal daraufgiesst. Das Filter mit dem rückbleibenden Gemenge von Kohle und Schwefel wird vorsichtig getrocknet und gewogen, wobei der sich ergebende Gewichtsverlust als Controle der directen Salpeterbestimmung dienen kann. Weniger genau ist die Methode zur Ermittlung des Salpeters, nach der man aus einer bestimmten Menge Pulver (etwa 200 Grm.) mit einer bestimmten Menge Wasser (500 Grm.) auszieht, und in der erhaltenen Lösung den Gehalt an Salpeter durch ein besonders hierfür getheiltes Aräometer (Salpeterwage) direct in Procenten ablesen kann²⁾.

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 259. — ²⁾ Wiener Akad. Berichte Bd. X. S. 748; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 395; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 373.

Der Schwefelgehalt des Pulvers lässt sich auf verschiedene Weise ermitteln. Berzelius empfiehlt die Umwandlung desselben in Schwefelsäure und Bestimmen derselben als schwefelsauren Baryt. Nach demselben übergiesst man 2 bis 3 Grm. Pulver mit concentrirter Salpetersäure, setzt dieser 0,2 bis 0,3 Grm. chlorsaures Kali zu und erhitzt zum schwachen Sieden. So oft der Geruch nach chloriger Säure verschwunden ist, fügt man eine neue Portion chlorsaures Kali zu. Hierbei werden Schwefel und Kohle oxydirt. Die farblose Flüssigkeit wird mit heissem Wasser verdünnt, mit Chlorbarium gefällt, längere Zeit bei einer Temperatur von 100° C. stehen gelassen und dann filtrirt. Die Resultate nach dieser Methode sind zwar sehr genau, doch schliesst sie die gleichzeitig directe Bestimmung der Kohle aus, worauf in neuerer Zeit ein ganz besonderer Werth gelegt wird. Die Bestimmung der Schwefelsäure in der Flüssigkeit durch eine titrirte Lösung von Chlorbarium ist nicht zu empfehlen, weil leicht kleine Mengen von Chlorbarium mit dem schwefelsauren Baryt niederfallen, wodurch der Schwefelgehalt zu hoch ausfällt, während beim Filtriren das Chlorbarium allmählig ausgewaschen wird.

Auch kann man den Schwefel dadurch in Schwefelsäure umwandeln, dass man 1 Thl. Pulver mit dem Zwölffachen einer Mischung von 1 Thl. salpetersaurem und 3 Thln. kohlensaurem Baryt mischt, das Gemenge in eine Verbrennungsröhre bringt, noch eine 3 bis 4 Zoll lange Schicht der Salzmischung beifügt und die Röhre in einem Ofen zur organischen Elementaranalyse stark glüht, wobei die Masse, ohne zu schmelzen, zusammensintert, so dass man sie nachher leicht herausnehmen und mit Salzsäure ausspülen kann. Ist der ganze Inhalt der Röhre in verdünnter Salzsäure unter Erwärmen aufgelöst, so verdünnt man mit Wasser und filtrirt. Aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts berechnet man den Schwefel.

Statt obigen Salzgemenges kann man das Pulver, etwa 1,5 bis 2 Grm., mit gleichen Gewichtstheilen reinem kohlensauren Natron, Salpeter und 8 Grm. abgeknistertem Kochsalz innig mischen und in einem Platintiegel glühen. Hierbei wird ohne Explosion die Kohle zu Kohlensäure, der Schwefel zu Schwefelsäure, welche sich mit den vorhandenen Alkaliën verbinden. Die erkaltete Masse wird in Wasser gelöst, mit Salpetersäure angesäuert und die Schwefelsäure mit Chlorbarium gefällt.

Cloëz und Guignet oxydiren den Schwefel durch Kochen des Pulvers oder des in Wasser unlöslichen Rückstandes mit einer concentrirten Lösung von reinem übermangansaurem Kali (das natürlich frei von Schwefelsäure sein muss) bis zur bleibenden violetten Färbung; die Flüssigkeit wird dann mit Salzsäure gekocht zur Lösung von etwas abgeschiedenem Manganoxyd, und dann mit Chlorbarium gefällt.

Um neben dem Schwefel auch die Kohle direct zu bestimmen, hat man folgende Methode: Berzelius erhitzt das trockene Gemenge von Kohle und Schwefel in einer gewogenen zweikugeligen Röhre in einem Ströme von trockenem Wasserstoffgas. Hierbei sublimirt der Schwefel und setzt sich in der zweiten Kugel vollständig ab, während die Kohle in der ersten unverbrannt zurückbleibt. Nach dem Erkalten schneidet man die Röhre zwischen den beiden Kugeln durch, wiegt und zieht den Schwefel mittelst Schwefelkohlenstoff oder Schwefelnatrium aus, oder lässt ihn in der Röhre verbrennen, und bestimmt ihn durch

den Gewichtsverlust. Da hierbei stets eine kleine Menge von Schwefel uncondensirt mit dem Wasserstoff entweicht, auch die Bildung von Schwefelkohlenstoff möglich ist, so hat man bei dieser Methode beträchtliche Verluste zu befürchten.

Aus dem durch Auslaugen von Salpeter befreiten Pulver zieht man mit heissem Schwefelammonium den Schwefel aus, nachdem man es vorher mit heissem Wasser angefeuchtet hatte und die Luft durch Bedecken des Trichters mit einer Glasplatte möglichst abhält. Das Filter sammt Kohle wird getrocknet, gewogen, und der Schwefelgehalt aus dem Verluste berechnet. Nach vielen Angaben soll das Ausziehen des Schwefels mit Schwefelkalium oder Schwefelnatrium geschehen; dies ist jedoch nur bei Pulver mit Schwarzkohle anwendbar, da sich ein Theil der Rothkohle in der alkalischen Lösung dieser Salze mit brauner Farbe auflöst. Bolley¹⁾ benutzt die Löslichkeit des Schwefels in schwefligsauren Alkalien. Der Rückstand von Schwefel und Kohle wird nach dem Trocknen und Wägen mit einer Auflösung von schwefligsaurem Natron im Sieden erhalten, filtrirt, die zurückgebliebene Kohle ausgewaschen, getrocknet und gewogen. Auch trennt man Schwefel und Kohle mittelst Schwefelkohlenstoff, welcher den Schwefel zwar vollständig auflöst, aber bei seiner grossen Flüchtigkeit, Feuergefährlichkeit und penetrantem Geruch sehr unbequem zu handhaben ist, auch in Folge der zu schnellen Verdunstung meist einen Rückstand von Schwefel in der Kohle oder dem Filter zurücklässt. Marchand²⁾ empfahl deshalb zum Ausziehen des Schwefels eine Mischung von absolutem Alkohol und Schwefelkohlenstoff, wodurch indess die lösende Kraft des Schwefelkohlenstoffs sehr vermindert wird. Bromeis fand, dass zu diesem Zweck das gereinigte Stein- oder Braunkohlentheeröl, welches zum grössten Theile aus Benzol besteht und zu sehr billigen Preisen als Beleuchtungsmittel unter den Namen Photogen, Solaröl u. s. w. in den Handel kommt, alle Vortheile des Schwefelkohlenstoffs ohne dessen Nachteile besitzt. Derselbe befestigt mittelst eines Korkea einen kleinen Trichter luftdicht auf dem Halse eines kleinen Digerirfläschchens, bringt auf den Trichter das ausgelaugte, wohl getrocknete Gemenge von Kohle und Schwefel und übergiesst dieses mit auf 120° bis 140° C. erhitztem Photogen, und bedeckt alsdann den Trichter mit einer Glasplatte. Bei dieser Temperatur schmilzt der Schwefel und löst sich sofort in dem flüchtigen Oel auf. Nach fünf Minuten lüftet man den Kork der Digerirflasche, wodurch die bis dahin auf dem Filter zurückgehaltene Flüssigkeit in die Flasche abläuft; man spült noch einige Mal etwas Photogen nach, presst das Filter zwischen Fliesspapier aus und trocknet es bei 100° C. im Wasserbade, wo es nach einer halben Stunde jeden Geruch nach Photogen verliert, und wiegt die rückständige Kohle, die vollständig schwefelfrei ist. War das Photogen rectificirt, so kann man ihn durch Abdampfen noch direct daraus bestimmen, sonst muss er aus dem Verluste berechnet werden.

In Hinsicht des Einflusses, welchen der Aggregatzustand und die Zusammensetzung der Kohle auf die Güte des Pulvers übt, ist es häufig von Interesse, durch die Pulveranalyse auch den Aschen-, Sauerstoff- und Wasser-

¹⁾ Schweizerisches Gewerbebl. v. Bolley u. Möllinger 1842, S. 297; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 357. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 48 u. Bd. XXXVIII, S. 191; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 362.

stoffgehalt der Kohle zu kennen. Zu diesem Zweck glüht man wenigstens 1 Grm. der nach der oben angeführten Methode erhaltenen Pulverkohle so lange in einem Platintiegel, bis sich keine Gewichtsabnahme mehr zeigt. Den Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff ermittelt man darin nach Art der organischen Elementaranalyse, wobei jedoch zu bemerken ist, dass selbst bei Anwendung von nur 0,3 Grm. Kohle man lange Verbrennungsröhren anwenden, und überdies die Verbrennung durch eine schliessliche Entwicklung von Sauerstoff beenden muss. Weltzien¹⁾ hat sich bemüht, diese Analyse so zu vereinfachen, dass neben Kohlenstoff und Wasserstoff auch noch die Menge des Schwefels dabei bestimmt wird. Er mengt 0,4 Grm. des wohlgetrockneten Pulvers mit Kupferoxyd, füllt das Gemenge in eine lange Verbrennungsröhre, schlägt eine 4 Zoll lange Schicht Kupferdrehspäne vor und beendet die Verbrennung durch Sauerstoffentwicklung. Der grösste Theil des Schwefels wird während der Verbrennung zu Schwefelsäure oxydirt, welche zum Theil mit dem Kali des Salpeters verbunden in der Verbrennungsröhre zurückbleibt oder sich zum Theil mit dem Kupferoxyd zu schwefelsaurem Kupferoxyd verbindet, während ein anderer Theil als schwefelige Säure entweicht. Um auch den in dieser Form entweichenden Schwefel zu bestimmen, schaltet er zwischen dem Chlorecalciumrohr und Kaliapparate eine gewogene Röhre mit Bleihyperoxyd ein, wodurch bekanntlich diese als Schwefelsäure mit dem Bleioxyde verbunden zurückgehalten wird. Nach der Verbrennung laugt Weltzien den Inhalt der Verbrennungsröhre aus, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und fällt die Schwefelsäure mit Baryt. Bei besseren Pulversorten, die auf 1 Aeq. Schwefel mehr als 1 Aeq. Salpeter enthalten, wird bei der Verbrennung auch noch kohlen-saures Kali gebildet, wodurch jedenfalls die Kohlensäurebestimmung mittelst des Kaliapparates zu gering ausfällt. Die Gesammtmenge des Sauerstoffs, Stickstoffs und den Aschengehalt der Kohle bestimmt Weltzien aus dem Verluste, und berechnet deren relatives Verhältniss aus der von Viollette aufgestellten Tabelle (s. S. 314).

Um alle Bestandtheile aus einer Pulvermenge gleichzeitig bestimmen zu können, führt, nach unserer Erfahrung, folgender Gang am sichersten und einfachsten zum Ziele. Aus 2 Grm. Pulver bestimmt man zunächst die hygroskopische Feuchtigkeit, laugt dann den Salpeter mit kochendem Wasser aus, dampft ein und bestimmt den Salpeter somit direct und aus dem Verluste. Das Rückständige übergiesst man auf einem Filter mit einer halben Unze Photogen und wäscht nach dem Abfließen eine gleiche Menge dieser Flüssigkeit nach, dampft das Filtrat behutsam ein, presst das Filter aus, trocknet bis zur Geruchlosigkeit, und bestimmt auch hierbei den Schwefel direct und aus dem Verluste. Von der Gesammtmenge der zurückgebliebenen Kohle wiegt man behufs der Elementaranalyse 0,3 Grm. ab, während man den dadurch schon gewogenen Rest sammt Filter in dem Platintiegel behufs der Aschenbestimmung einäschert, zieht den bekannten Aschengehalt des Filters ab, und berechnet aus dem gefundenen Verhältniss des Wasserstoffs zum Kohlenstoff die Menge des Sauerstoffs und Stickstoffs der Kohle, deren Summe der Differenz zwischen der angewandten Menge des Pulvers und der direct gefundenen Bestandtheile entsprechen muss.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 129.

Linek hat bei der (S. 305) erwähnten Untersuchung des Württembergischen Kriegspulvers die Anwendung der Filter dadurch vermieden, dass er das zerriebene Pulver in eine kleine, unten ausgezogene Glasröhre, die am verengten Theil einen Asbestpfropf enthielt und in einem Kölbchen durch einen luftdichten Kork befestigt war, zunächst den Schwefel durch Schwefelkohlenstoff auszog. Die Gewichtsabnahme der Röhre nach dem Trocknen sowie die Gewichtszunahme des Kölbchens nach dem Abdestilliren und völligem Verdunsten des Schwefelkohlenstoffs dienten zur Berechnung des Schwefelgehaltes. Hierauf wurde der Rückstand im Röhrechen mit kaltem, später mit warmem Wasser ausgezogen, und hierbei das Kölbchen mit einer Luftpumpe in Verbindung gesetzt, um die Filtration vollkommen in der Gewalt zu haben, also beliebig verzögern und beschleunigen zu können. Auf diese Weise soll es möglich sein, aus 2 Grm. Pulver mit 20 Grm. Wasser den Salpeter vollständig auszuziehen. Durch Eindampfen des Filtrats und Wägung des trockenen Salzes, sowie durch Wägung des kohligten Rückstandes in der Röhre wurde der Salpeter direct und indirect bestimmt. Die Kohle selbst verbrannte Linek in einer Verbrennungsröhre mit chromsaurem Bleioxyd, da die Kohle, wie directe Versuche ergeben, stets eine kleine Menge Schwefel zurückgehalten hatte. Man sieht, dass die von mir angewandte kleine Vorrichtung die Luftpumpe entbehrlich macht, indem es ja nur darauf ankommt, die Filtration zu verlangsamen; auch kann der Trichter, falls man das praktischer finden sollte, durch ein kleines Trichterrohr ersetzt sowie durch einen Asbestpfropf verschlossen werden.

Bs.

Schiesspulver, weisses. Augendre¹⁾ hat vorgeschlagen, ein Schiesspulver welches nicht abfärbt durch Mischen von 1 Thl. krystallisirtem Ferrocyankalium, 2 Thln. chloresaurom Kali und 2 Thln. weissem Zucker darzustellen. Dieses Pulver entzündet sich leicht in Berührung mit glühenden Körpern, explodirt auch durch den Stoss von Metall auf Metall, aber nicht von Metall auf Holz, oder durch Reibung zwischen polirten Körpern. Es soll in gekörntem Zustande wie als Mehlpulver gleiche Wirkung haben, mit grösserer Flamme verbrennen als gewöhnliches Schiesspulver, und weniger Rückstand lassen als dieses. Es ist unveränderlich an der Luft und lässt sich jeden Augenblick durch Mischen der Bestandtheile rasch darstellen, da diese nicht so innig gemengt zu sein brauchen, wie die des gewöhnlichen Schiesspulvers. Dieses Pulver ist aber jedenfalls theurer als das gewöhnliche, leichter entzündlich als dieses, und dadurch gefährlicher, und wegen seiner oxydirenden Wirkung wäre es nur bei Bronzegeschützen und bei hohlen Wurfgeschossen anwendbar, nicht aber bei eisernen Läufen. An eine allgemeinere Anwendung ist nicht zu denken.

Fe.

Schiffsleim, Marineleim, *Glue marine*, s. unter Kitte (Bd. IV, S. 363).

Schiffspech, *Pix navalis*; s. d. Art. Pech Bd. VI, S. 101, und Pinusharz Bd. VI, S. 521.

¹⁾ Compt. rend. de l'acad. T. XXX, p. 179.

Schilddrüse, *Glandula thyroidea*¹⁾. Die Schilddrüse in der vorderen Hals- oder Laryngotrachealgegend gelegen, besteht aus zwei ovalen und abgeplatteten Lappen, deren Vereinigung in der Mittellinie des Halses, etwas unter dem Ringknorpel stattfindet, sie ist von einer fibrösen Hülle umgeben, und besteht aus Bindegewebe, dessen Bündel dicht aneinander liegen und von zahlreichen elastischen Fasern begleitet werden. Das Bindegewebe der Hülle setzt sich in die Substanz der Drüse fort, und umgibt hier die einzelnen Drüsenkörner, aus welchen die ganze Drüse besteht.

Ueber die chemische Zusammensetzung der Schilddrüse besitzen wir mehrere Angaben. Frommherz und Guggert fanden darin Fett, Fibrin, Casein, viel Albumin, Schleim, Extractivstoffe und die gewöhnlichen anorganischen Salze. Der Fibrin- und Caseingehalt muss aber bei der gegenwärtigen Entwicklung der Wissenschaft sehr problematisch erscheinen. Frerichs und Städeler fanden in der Schilddrüse des Ochsen Leucin, v. Gorup-Besanez wies darin ebenfalls Leucin nach, ausserdem aber noch Bernsteinsäure, deren Identität ausser ihrem allgemeinen Verhalten auch noch durch eine Atomgewichtsbestimmung constatirt wurde, und Scherer's Hypoxanthin. Letzterer Stoff aber könnte, nach Strecker's Untersuchung über das Sarkin, entweder dieses oder ein Gemenge von Sarkin mit Xanthin sein, während nach Scherer Strecker's Sarkin mit Hypoxanthin identisch, und ein allgemeiner Bestandtheil des thierischen Organismus wäre. Virchow fand endlich in der Schilddrüse eine Substanz, welche er Myelin nennt, und für identisch mit dem Nervenmarke hält, auch solle sie eine gewisse Aehnlichkeit mit der Cerebrinsäure zeigen. Sie ist zähflüssig, nimmt Formen an, die aufs Täuschendste Nervenröhren gleichen, ist in heissem Alkohol leicht löslich, scheidet sich aus diesem beim Erkalten aus, quillt in Wasser wie Stärkemehl auf, nimmt dabei die erwähnten Formen an, schrumpft aber auf Zusatz concentrirter Salzlösungen wieder ein, Aether, Chloroform, Terpentinöl lösen das Myelin mit Leichtigkeit, schwache Säuren und Alkalien zeigen eine geringe Einwirkung. Starke Alkalien machen die Substanz etwas schrumpfen, starke Säuren machen sie aufquellen und zerstören sie, endlich Chromsäure macht sie gelb und spröde, concentrirte Schwefelsäure färbt sie roth, zuweilen violett.

G.-B.

Schilderblau, **Kastenblau**, *Bleu d'application*, heisst eine zum Decken benutzte Farbe, die reducirten Indigo enthält, und daher erst an der Luft blau wird. Man stellt die Lösung dieser Farbe dar durch Reduciren und Lösen von Indigo mit rothem Schwefelarsen und Kali, oder Zinnchlorür und Kali, oder mit Zucker und Kali. Die grün-gelbe Farbe oxydirt sich an der Luft schnell, und wird daher in eigenen Kasten aufbewahrt und mit einem Drahtnetz oder feinem Siebboden bedeckt, durch dessen Maschen beim Aufsetzen der Druckform hinrei-

¹⁾ Literatur: Frommherz und Guggert, Schweigg. Journ. Bd. L, S. 290. — Frerichs und Städeler, Verhandl. d. naturf. Gesellsch. in Zürich, Bd. III, S. 445, Bd. IV, S. 13; Müller's Arch. 1854, S. 383; Deutsche Klinik Nr. 31, 1855. — v. Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 1. — Scherer, ebendas. Bd. CVII, S. 314. — Strecker, ibid. Bd. CVIII, S. 140. — Virchow, Arch. f. path. Anat. Bd. VI, S. 562.

chend Farbe durchdringt. Die rasch aufgedruckte Farbe dringt in die Faser und oxydirt sich dann sogleich an der Luft.

Früher ward die Farbe allein mit dem Pinsel aufgetragen, daher als *bleu de pinceau, pencil blue* bezeichnet. F.

Schildkröte. Die in zwei Säcken zwischen dem Peritonäum und den Eingeweiden der *Testudo indica* enthaltene Flüssigkeit enthielt nach Lassaigue und Boissel¹⁾ Harnstoff, Harnsäure, Eiweiss, Chlorammonium, Chlornatrium und Chlorkalium, schwefelsaures Kali und Natron, kohlensauren und phosphorsauren Kalk. Der in der Harnblase einer *Testudo tabulata* enthaltene Harn, nachdem das Thier einige Monate gehungert hatte, war trübe wie Eiter und gelblich, enthielt 1,7 Proc. Harnsäure, 0,6 Harnstoff, etwas fettes Oel, Kieselsäure, phosphorsaure Salze u. s. w. (Marchand²⁾). Müller und Magnus³⁾ fanden im Harn von *Testudo nigra* viel Harnstoff, aber keine Harnsäure, die jedoch von Marchand, wie von Davy, Vauquelin, Stoltze u. A. als im Schildkrötenharn sich findend angegeben wird. Schiff⁴⁾ fand in dem neutralen Harn von *Testudo tabulata*, von 1,010 specif. Gewicht, 1,53 Harnstoff, ausserdem Harnsäure, Hippursäure, Salzsäure, Schwefelsäure, Spuren Phosphorsäure, an Basen Kalk, Magnesia und Alkalien. Der Harn eines zweiten Thieres gleicher Art hatte ein specif. Gewicht von 1,012, er hinterliess bei 100°C. 3,3 Proc. Rückstand, und darin 41 Proc. Asche.

Link⁵⁾ erhielt aus dem Fett einer Seeschildkröte Glycerin, Margarinsäure, Oelsäure und eine geringe Menge von flüchtigen Säuren, dagegen keine Stearinsäure.

In Guyana erhält man aus Schildkröteneiern ein zur Bereitung von Speisen verwendetes Oel. F.

Schildpatt, Ecaille, Tortoise-shell, nennt man die äusseren hornartigen Bekleidungen, welche die oberen Schalen der Schildkröte bedecken. Bei vielen Arten dieser Thiere ist die Bedeckung zu dünn, als dass sie sich zu technischen Zwecken gut eignete; bei anderen aber, namentlich *Testudo imbricata*, findet man auf dem ihren Rücken bedeckenden knöchernen Schilde dreizehn leicht lösbare, $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll dicke Schildpatten. Bei Thieren von 150 Pfund Gewicht und darüber sind vier Blätter nur wenig gewölbt, etwa 1 Fuss lang und über $\frac{1}{2}$ Fuss breit; ausserdem sind vier andere wenig gewölbte kleinere und fünf bedeutend grössere, aber stärker gewölbte vorhanden; die Blätter wiegen zusammen von kleineren Exemplaren etwa 3 bis 4 Pfund, von sehr grossen 7 bis 8 Pfund. Die obere gewölbte Seite zeigt sich nach der Verarbeitung immer weit schöner gezeichnet als die untere.

Guyana, Westindien und die Kapverdischen Inseln, theilweise auch die Moluccen, liefern viel Schildpatt. Das Schildpatt ist gewöhnlich gefleckt, einige Stellen sind hörngelb bis dunkel weingelb, andere rothbraun, andere dunkelbraun, doch kommen mitunter, obwohl selten, Platten vor, die fast ganz gelb sind. Auch in Betreff der Durchsichtigkeit sind nicht alle Stellen gleich, manche trübe, andere glashell.

Völker⁶⁾ hat das Schildpatt der gewöhnlichen Landschildkröte,

¹⁾ Journ. de pharm. 1821. T. VII, p. 381. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXIV, S. 244. — ³⁾ Müller's Archiv 1835, S. 214. — ⁴⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 368. — ⁵⁾ Proceed. of the amer. Assoc. for adv. of sc. Second meet. Cambridge 1849, p. 384. — ⁶⁾ Pharm. Centralbl. 1847, S. 577 ff.

Testudo tabulata, untersucht. Die weissen Stellen, bei 100° C. getrocknet, hinterliessen 0,23 bis 0,27 Proc. Asche, die dunkeln 0,34 bis 0,35 Proc. Diese bestand aus Chlornatrium, schwefelsaurer Magnesia, kohlensaurem Kalk und Magnesia, phosphorsaurem Kalk, Eisenoxyd und Kieselerde. Die Analyse der organischen Substanz, nach Abzug des Aschengehaltes, gab für braunes und weisses, sowie für weisses Seeschildpatt dieselben Verhältnisse der einfachen Bestandtheile 54,1 Proc. Kohlenstoff, 6,4 Proc. Wasserstoff, 14,8 Proc. Stickstoff, 22,7 Proc. Sauerstoff und 2 Proc. Schwefel, bei dem Seeschildpatt 3 Proc. Schwefel. Auch Bibra ¹⁾ fand darin 2 Proc. Schwefel.

Aether und Alkohol ziehen fettartige Materien aus dem Schildpatt aus. Beim Kochen mit Wasser entwickelt das Schildpatt etwas Schwefelwasserstoff, und eine geringe Menge extractartige Materie wird gelöst, welche durch Gerbsäure und Metallsalze gefällt wird, jedoch wahrscheinlich kein Leim ist. Selbst das Kochen unter hohem Druck verändert diese Erscheinung nicht wesentlich. Setzt man dem Wasser 1 Proc. kaustisches Kali zu, so löst sich bei 70° bis 80° C. das Schildpatt mit Hinterlassung der Häute in ihrer ursprünglichen Anordnung, nachdem es zuerst stark aufschwillt. Bei 2 Proc. Kaligehalt der Flüssigkeit wird es schneller gelöst, aber unter Ammoniakentwicklung. Concentrirtere Kalilauge löst es schwieriger auf. Verdünnte Schwefelsäure wirkt in der Kälte nicht darauf ein, beim Kochen aber verwandelt sie es in eine schleimige Masse; concentrirte löst es bei gewöhnlicher Temperatur schon auf. Salzsäure soll ähnlich darauf einwirken, Salpetersäure aber zersetzt es und bildet beim Kochen Oxalsäure. Concentrirte Essigsäure löst geraspelttes Schildpatt in zwölf Stunden theilweise auf, bei wiederholter Behandlung löst sich die anfangs rückständige Gallerte fast vollständig.

In seinen physikalischen Eigenschaften ist das Schildpatt auch dem Horn ähnlich. Es ist spröder, aber doch etwas biegsam. In kochendem Wasser oder über Kohlenfeuer wird es sehr biegsam, und frische Schnittflächen lassen sich bei dieser Temperatur unter einigem Druck vollständig vereinigen, schweissen, gewöhnlich sagt man löthen. Füllt man messingene Formen mit reinen Dreh- oder Feilspähnen, schraubt sie, während sie sich in heissem Wasser befinden, allmählig recht fest auf einander, so vereinigen sie sich, ohne jedoch ein schönes, durchsichtiges Material zu liefern. Es soll dabei nützlich sein, die Spähne zu befeuchten ²⁾. Wie die in Paris angefertigten schön durchsichtigen, rein gelben Dosen und Käbme dargestellt werden, ist nicht veröffentlicht.

Das Zusammenschweissen ist sehr leicht. Man hat nur darauf zu sehen, dass die zu verbindenden Flächen genau aufeinanderpassen, ganz rein, und selbst nicht mit dem Finger berührt sind, dann hält man dieselben einen Augenblick über Wasserdampf, dass sie sich befeuchten, schlägt um die zu verbindende Stelle vier- bis sechsfach feines Löschpapier, besser Baumwollenzug, welches befeuchtet aber nicht nass ist, und klemmt es zwischen eine eiserne Zange mit starken Backen, häufig sind letztere von Messing und beweglich, und so eingerichtet, dass sie

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVI, S. 289. — ²⁾ Gilh, Dingl. polyt. Journ. Bd. XXVII, S. 370. — Burnig, ebend. Bd. CXXXV, S. 158 und Pflüger, ebend. Bd. CXVIII, S. 296; Precht's Encyclop. Bd. VII, S. 581.

parallel gegen einander drücken, die Zange muss so stark erhitzt werden, dass sie feines Schreibpapier eben noch etwas gelb färbt. Man kann auch das eine der zusammenzufügenden Stücke durch einen Sägenschnitt spalten, das andere keilförmig zuspitzen, in das gespaltene Stück einschieben und beide dann durch Erwärmen zwischen der Zange vereinigen. Es ist diese Verbindungsart sehr dauerhaft, aber es gelingt selten, dass die Stelle ganz durchsichtig bleibt.

Aus dem Vorherstehenden ist ersichtlich, dass man die gebogenen Schilder durch allmähliges Pressen zwischen erwärmten Platten sehr leicht gerade richten kann. Sind die Platten sauber vorgerichtet und presst man sie zwischen polirten Platten, so nehmen sie schon Glanz an; sind Gravirungen vorhanden, so füllen diese sich leicht aus, und alle Biegungen und Formen sind leicht zu erhalten. Das Einlegen von Metallstäbchen und Blättchen geschieht durch Einpressen derselben in das durch Wärme erweichte Schildpatt.

Man polirt das Schildpatt, nachdem entweder die Pressung zwischen polirten Platten vorgenommen oder die Flächen mit dem Schabemesser geschlichtet sind, zuerst nass mit Holzkohlenpulver, feinem Bimsstein und geschlämtem Trippel, zuletzt mit diesen Pulvern im trockenem Zustande am schnellsten, indem man dieselben auf eine an der Drehbank umlaufende, mit Wollentuch überzogene Holzscheibe aufrägt. Alles Fett ist dabei zu vermeiden.

Aus Horn dargestellten Gegenständen sucht man das Ansehen von Schildpatt zu geben, indem man nur solche von hellem, blassem Horn wählt, und nachdem sie mit Bimsstein geschliffen, taucht man sie einige Augenblicke in warme verdünnte Salpetersäure, darauf ebenso lange in kaltes Wasser, trocknet sie sorgfältig ab und lässt austrocknen; dann bestreicht man sie, wenn die Färbung eine gleichmässige werden soll, ganz, wenn sie die braunen Flecken des Schildpatts nachahmen soll, stellenweise mit einem Brei, den man erhält, wenn man gleiche Theile gebrannten Kalk, Potasche, Coleothar und Graphit mit Wasser anrührt. Man lässt das Arbeitsstück ein bis zwei Stunden liegen, je nachdem eine dunklere oder hellere Farbe verlangt wird; darauf entfernt man die Farbe mit einem Holzspatel, wäscht gut in kaltem Wasser, lässt acht bis zwölf Stunden trocknen und polirt zuletzt mit zerfallenem Kalk.

Nach einer anderen Vorschrift vermischt man 5 Thle. Kalk, die man durch Besprengen mit Wasser zu Pulver zerfallen lässt, mit 2 Thln. Mennige und rührt diese Pulver mit nicht zu concentrirter Lauge zu einen Brei an, der, wie vorher beschrieben, benutzt wird.

Auch kann man durch Lösungen von salpetersaurem Quecksilberoxyd braune Flecken¹⁾, durch Goldchlorid rothbraune, durch nicht zu verdünnte Lösung von Höllenstein schwarze Flecken auf Horn hervorbringen, am besten, indem man ausgewaschenen Thon, der kalkfrei sein muss, oder sonst ein unwirksames Pulver damit zu einem Brei anrührt. Durch heissen Alkohol von Fett befreites Horn wird von starker Salzsäure violett und blau gefärbt, durch Ammoniak geht diese Farbe in Orange über.

F.
Schilfglaserz, Schilferz, Schilfglanzerz, Freieslebenit, Staurotyper Basitonglanz, Peritomer Antimonglanz, Sul-

¹⁾ Wagner, Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXX, S. 420.

phuret of Silver and Antimony, Argent sulfuré antimonifere et cupifere, klinorhombisch krystallisirend, vorherrschend schiffartige prismatische Krystalle bildend; auch derb und eingesprengt vorkommend; dunkelbleigrau ins Stahlgraue, stahlgrau anlaufend, metallisch glänzend, undurchsichtig; Strich grau, Härte = 2,0 bis 2,5, wenig spröde, specif. Gewicht = 6,19 bis 6,38. Nach den Analysen von Wöhler¹⁾ und Escosura²⁾ $5 \text{ RS} \cdot 2 \text{ SbS}_2$ (RS = PbS und AgS). Das specif. Gewicht des spanischen (von der Grube Santa-Cecilia bei Hiendelencina) wurde von Escosura = 5,6 bis 5,7 angegeben. Vor dem Löthrohre ist es auf Kohle schmelzbar, giebt Antimon- und Bleioxydbeschlag und zuletzt ein Silberkorn. Ausser in Spanien findet es sich bei Freiberg in Sachsen, angeblich auch bei Ratiborschitz in Böhmen und bei Kapnik in Siebenbürgen.

K.

Schillerfels wird als Gebirgsart das Gemenge des Serpentin mit Bastit von der Baste auf dem Brockengebirge genannt, welches durch den eingewachsenen Bastit schillernde Partien zeigt. Auch findet man den Hypersthenit und Gabbro bisweilen so genannt, wenn die augitischen Gemengtheile schillern.

K.

Schillerquarz, auch Katzenauge genannt, ist eine Varietät des Quarzes, welche einen schwachen, schillernden Lichtschein zeigt, der durch convexes Schleifen erhöht wird. Als Ursache des Schillerns finden sich zahlreiche eingewachsene parallele Krystallfasern von sogenanntem Asbest, doch kann auch faseriger Quarz an sich das Schillern zeigen.

K.

Schillerspath, Schillerstein s. Bastit (s. 2. Aufl. Bd. II. 1, S. 756). Hierbei ist zu bemerken, dass die Namen Schillerspath und Schillerstein, zunächst auf das Schillern auf den Spaltungsflächen hindeutend, öfterer gebraucht werden, um gewisse zum Theil veränderte Augite und Amphibole zu bezeichnen, welche durch beginnende chemische Umänderung und theilweise Umlagerung der kleinsten Theilchen auf den deutlichen Spaltungsflächen schillern, zum Theil mit eigenen grauen gelben oder braunen Farben, wie die Diallage und Diaklasit genannten Abänderungen des Augit, der Bronzit, der Hypersthen und Anthophyllit, so dass diese auf den Schiller hinweisenden Namen nicht als Speciesnamen gelten können, und auch oft nur gebraucht werden, um bei mangelhafter Kenntniss der Species das Mineral trivial zu bezeichnen.

K.

Schillerstoff, Polychrom nennt Raab wegen der dadurch hervorgebrachten Erscheinung den später als Aesculin bezeichneten Stoff (s. d. 1. Aufl. Bd. I, S. 196). Nach neueren Untersuchungen von Rochleder³⁾ ist die Formel des Aesculins nicht, wie er früher annahm, $\text{C}_{43}\text{H}_{24}\text{O}_{26}$, sondern $\text{C}_{60}\text{H}_{33}\text{O}_{37}$; er erhielt im Mittel bei der Zersetzung mit Säuren nur 52,4 Proc. Zucker, statt früher 70,7 Proc. Die Formel des Aesculetins ist auch jetzt zu $\text{C}_{15}\text{H}_6\text{O}_3$ gefunden.

Wird Aesculin mit Barytwasser gekocht, so spaltet es sich ähnlich

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. XLVI, S. 157. — ²⁾ Sillim Amer. Journ. T. XXIV, p. 119.

³⁾ Sitzungsber. der Wien. Akad. Bd. XX, S. 351; Journ. für prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 211; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 678.

wie durch Säure, nur wird der abgeschiedene Zucker natürlich sogleich weiter zersetzt, und das Aesculetin geht unter Aufnahme von Wasser in Aesculetinsäure, $\text{HO} \cdot \text{C}_{18}\text{H}_{11}\text{O}_{13}$, über, welche Säure nicht mit der Aesculinsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 200) verwechselt werden darf.

Schimmel¹⁾. Unter der Bezeichnung Schimmel versteht man bekanntlich Pflanzen auf der niedrigsten Stufe der Organisation aus der Familie der *Hyphomycetes* (Fadenpilze), welche auf in Zersetzung begriffenen organischen Substanzen der verschiedensten Art unter bestimmten Verhältnissen, namentlich gern an feuchten und dunkeln Orten erzeugt werden. Sie sind in etwa 500 Arten und 50 bis 60 Gattungen über die ganze Erde verbreitet, und stellen, auf einem meist flockigen Lager ihren Ursprung nehmend, einfache oder verästelte Fäden dar, welche aus einer oder mehreren aneinander gereihten Zellen bestehen. Ihre Fortpflanzung geschieht durch Sporen. An den Schimmelbildungen der Kartoffel ist es nachgewiesen, dass sie immer nur von aussen in das Gewebe gelangen und in selbem ihre Nahrung finden. Durch Jod und Schwefelsäure werden die Zellen der meisten Schimmelpilze nicht blau gefärbt. Viele Arten wachsen auf lebenden Pflanzen, einige aber auch auf animalischem Boden (*Favus* des Kopfgründes, *Tinea favosa*, Schönlein und Remak). Die verdünnten wässerigen Lösungen gewisser organischer Verbindungen sind zur Zersetzung unter Schimmelbildung besonders geneigt, so Lösungen organischer Säuren und ihrer Ammoniaksalze: Weinsäure, Citronensäure, Aepfelsäure u. s. w., Lösungen von Zucker oder Gummi, Stärkekleister und viele andere Stoffe.

Die sogenannte Essigmutter, *Mycoderma* (Pers.) oder *Hygrocrocis* ist eine Schimmelpflanze, die sich im Essig, aber namentlich dann besonders gerne bildet, wenn derselbe noch stickstoffhaltige Substanzen enthält; auch bildet sie sich in schwachem Essig leichter als in starkem. Es ist ferner ausgemacht, dass die Substanz der Essigmutter aus den Bestandtheilen der Essigsäure selbst entsteht, und dass dabei die Stärke des Essigs in dem Grade abnimmt, als sich die Quantität der Essigmutter vermehrt.

Vollständig gereinigt stellt sie eine geruch- und geschmacklose weisse dünne häutige Masse dar, die bei der trockenen Destillation ammoniakalische Producte giebt, und ohne Aschenrückstand verbrennt.

Starke Mineralsäuren bewirken in der Kälte keine Lösung, concentrirte Essigsäure und kaustisches Kali ziehen einen Körper aus, der stickstoffhaltig ist, während ein stickstofffreier zurückbleibt.

Mulder, von dem die Untersuchung der Essigmutter herrührt, hält ersteren für einen Proteinkörper, letzteren für Cellulose. Die gereinigte Substanz aus Weinessig, worin Johannisbeeren und Gurken eingemacht waren, gab Mulder bei der Elementaranalyse: Kohlenstoff 46,7 — 46,9, Wasserstoff 6,5 — 6,5, Stickstoff 3,9, Sauerstoff 42,1.

Nach Beobachtungen von H. Schröder und v. Dusch tritt bei den meisten organischen schimmelfähigen Substanzen, unter Anderem

¹⁾ Literatur: H. Schröder und v. Dusch, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXXXIX, S. 232. — H. Schröder *ibid.* Bd. CIX, S. 38. — Mulder, *Analyse von Schimmel*, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XLVI, S. 207.

bei Blut, Faserstoff, Albumin, Casein, Molken, Milchzucker, Krümelzucker und Rohrzucker, Stärkekleister und Harn, niemals Schimmelbildung ein, wenn man dieselben bis zum Kochen erhitzt und zwar in einem Kolben, und dann letzteren noch heiss mit Baumwolle lose verpfropft. Nach Monaten und Jahren waren dann obige Substanzen noch unverändert. Fleisch, Fleischbrühe, Eigelb und Milch machen eine Ausnahme, insofern sie sich nicht gut erhalten, aber auch hier tritt niemals Schimmelbildung ein. Durch diese Beobachtungen ist es ausser Zweifel gesetzt, dass Schimmelbildung überhaupt nur durch aus der Luft zugeführte Keime oder Sporen stattfindet, und dass diese durch Baumwolle zurückgehalten werden können. G.-B.

Schlacken, laitiers, scories, slags. Bei verschiedenen metallurgischen Processen werden die dem Metall beigemengten Unreinigkeiten und fremdartigen Substanzen in schmelzbare Verbindungen übergeführt, nöthigenfalls durch passende Zusätze oder „Zuschläge“, und die mehr oder weniger vollständig geschmolzenen Verbindungen, die sich von dem Metall oder den Metallverbindungen abscheiden, heissen dann Schlacken. Es sind sehr häufig Silicate, zum Theil amorph, zum Theil krystallinisch, von verschiedener Zusammensetzung, je nach dem stattfindenden Process, den in den Erzen enthaltenen Bestandtheilen u. s. w. (s. bei den einzelnen Metallen, Blei, Eisen u. s. w.).

Schlackenkobalt s. Erdkobalt.

Schlämmen. Wie man sich bei specifisch leichten Körpern, um die gröbereren Theile von den feineren zu scheiden, des Mittels bedient, die in der Luft am längsten schwebend bleibenden getrennt aufzufangen (s. Art. Pulverisiren, Bd. VI, S. 689), so suspendirt man in tropfbaren Flüssigkeiten, gewöhnlich in Wasser, die specifisch schwereren, lässt die trübe Flüssigkeit einige Zeit stehen, und nachdem die gröbereren Theile sich zu Boden gesenkt, trennt man davon die überstehende Flüssigkeit, in der die feinsten Theile noch schwimmen. Allmählig setzen sich bei völliger Ruhe auch diese in dem neuen Gefässe zu Boden, oder man sammelt sie durch Filtriren, was jedoch selten empfehlenswerth erscheint, da die trocknenden Massen fest an dem Filter hängen und eine Einmischung von Papierfasern nicht leicht vermieden wird. Die Flüssigkeit, welche zum Schlämmen dient, darf natürlich keine auflösende Wirkung auf das zu schlämmende Pulver äussern.

Das raschere Absetzen der gröbereren Theile hängt davon ab, dass die Geschwindigkeit, mit welcher ein Körper sich in einer Flüssigkeit senkt, bedingt wird durch die Grösse des Widerstandes, welche das darunter befindliche Wasser ihm entgegengesetzt, einerseits, und andererseits durch die Kraft, mit der er sich zu senken strebt. Wenn zwei kleine Kugeln in Wasser geworfen werden, wovon die grössere den doppelten Durchmesser wie die kleinere besitzt, so drückt die letztere, da die Querschnitte sich wie die Quadrate der Durchmesser verhalten, zwar auf viermal soviel Wassertheilchen, welche zur Seite geschoben werden müssen, um das Sinken der Kugel zu gestatten; aber die Gewichte beider Kugeln von gleicher Substanz, also von gleicher Dichtigkeit, verhalten sich wie die Cubikzahlen der Durchmesser; die grössere ist daher achtmal schwerer als die kleine und besitzt somit

verhältnissmässig mehr Kraft zur Ueberwindung des Widerstandes der Flüssigkeit als die kleinere Kugel, daher der raschere Fall der ersteren.

Für Analysen mancher Mineralien ist es unbedingt nothwendig, die möglichst feinste Vertheilung derselben zu erzielen, weil sie sonst durch die anzuwendenden Agentien nur unvollständig zersetzt werden. In solchen Fällen pflegt man das fein zerriebene Pulver in einem Becherglase, welches man nicht höher als soweit die Wände senkrecht sind anfüllen darf, mit Wasser anzurühren, eine kurze Zeit stehen zu lassen, den oberen Theil der Flüssigkeit abzugliessen und so lange der Ruhe zu überlassen, bis sich alle Theile des Minerals gesetzt haben. Man schüttet hierauf das klare Wasser weg und bringt den dicken Brei in eine flache Schale, um ihn leicht trocknen und dann im trocknen Zustande wieder zerreiben zu können. Letzteres ist meistens sehr leicht zu bewerkstelligen, bisweilen jedoch vereinigt sich das geschlämmte Pulver auch wieder so fest, dass es eines längeren Reibens bedarf, um die einzelnen Theilchen wieder von einander zu trennen. Man muss eine genügende Menge Flüssigkeit anwenden, so dass nicht nur ein dünner Brei entsteht, wo die Pulvertheilchen beim Niedersinken einander zu viel berühren, die grösseren aufgehoben, die kleineren mit niedergedrückt werden. Manche Pulver netzen sich schlecht durch Wasser, man wendet dann bisweilen Spiritus als Schlämfflüssigkeit an. Häufig rührt das unvollständige Nasswerden nur von anhängender Luft her. In solchen Fällen genügt es, wenn man den Körper nicht trocken, sondern nass zerreibt, wodurch man überdies gewöhnlich ein feineres Pulver erzielt. Den erhaltenen dicken Brei verdünnt man dann leicht mit genügend Wasser. Auch durch Kochen des Pulvers in Wasser gelingt es oft besser, alle Luft zu entfernen, welche sonst gröbere Pulvertheilchen suspendirt erhalten kann. Hüten muss man sich aber, mit Wasser, welches lange an der Luft gestanden oder Kohlensäure enthält, zu schlämmen. Die Luft entwickelt sich, sobald der pulverförmige Körper hineingebracht wird, und kann das Absetzen sehr erschweren und grobe Stückchen suspendirt erhalten. Für sehr sorgfältige Schlämmen ist daher nur frisch gekochtes, destillirtes Wasser anzuwenden. Einen merkwürdigen Einfluss übt in vielen Fällen selbst ein sehr geringer Gehalt an aufgelösten Substanzen. Es soll nicht geltend gemacht werden, dass Regenwasser und vieles Flusswasser im Sommer namentlich oft durch organische Substanzen eine schleimige Beschaffenheit annehmen und dann zum Schlämmen ganz ungeeignet sind, sondern dass klares, kalk- oder gipshaltiges Wasser häufig das Sinken der Pulvertheilchen viel rascher gestattet, als reines, destillirtes Wasser, dass aber die aus letzterem abgesetzten Pulvertheile sehr dicht zusammengelagert sind, eine steife Masse unter dem Wasser bilden, während die schnell aus Brunnenwasser niedergefallenen selbst nach viel längerer Zeit noch einen flüssigen Brei darstellen. Setzt man dem destillirten Wasser etwas Kalkwasser oder Gipslösung zu, so setzen sich die Pulvertheilchen schneller, aber nicht mehr so fest ab. Diese Erscheinung beobachtet man z. B. in Ultramarinfabriken, und kann sie mit etwas Ultramarin jeder Zeit zur Anschauung bringen. Der aus destillirtem Wasser sich absetzende Ultramarin setzt sich ausserordentlich langsam, aber so fest, dass man nach drei Stunden den Absatz mit einem Glasstab nur schwer aufrühren kann; in den Fabriken pflegt der

Absatz so fest zu werden, dass er sich mit der Schaufel nicht mehr wohl herausnehmen lässt, sondern erst losgestochen oder gehauen werden muss, während der Absatz aus mit $\frac{1}{4}$ seines Volumens Gips- oder Kalklösung versetztem Wasser dem Umrühren mit dem Glasstabe kaum einen fühlbaren Widerstand nach 6 Stunden entgegensetzt. Der feinste Ultramarin setzt sich fast vollständig in einer halben Stunde aus Kalkwasser ab, aus destillirtem viel unvollständiger, selbst nach Verlauf einer Stunde und mehr Zeit.

Sowohl das Ausgiessen der trüben Flüssigkeit, aus der sich die groben Theile abgesetzt haben, sowie die Methode, bei grösseren Gefässen in der Seitenwand in verschiedenen Höhen angebrachte Zapfen zu ziehen und dadurch die Flüssigkeit in die Gefässe ablaufen zu lassen, in denen sich die feinsten Theilchen absetzen sollen, ist sehr unvollkommen. Es ist dabei nicht zu vermeiden, dass etwas Aufrühren stattfindet. Ausserdem pflegen gröbere Pulvertheilchen an den Wandungen der Gefässe anzuhafte, selbst wenn jene senkrecht gestellt sind oder gar nach oben hin etwas konisch zusammenlaufen, was das Beste ist, jedoch leicht die Reinigung der Gefässe erschwert. Nicht umständlicher und weit besseren Erfolg sichernd ist die Anwendung geeigneter Heber von nicht zu grossen Dimensionen, damit durch die Schnelligkeit des Abflusses kein Aufrühren veranlasst wird, und die an den Wandungen haftenden Theilchen nicht abgerissen werden, sofern dies aber geschieht, Zeit behalten, sich zu senken. Dies wird Alles am besten erreicht, wenn man Heber von beistehender Form (Fig. 42 und 43) anwendet, welche von obenher saugen und keinen raschen

Fig. 42.



Fig. 43.

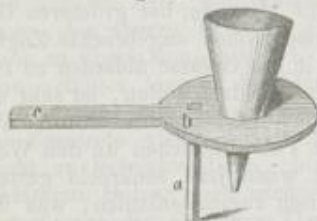


Strom veranlassen, wenn man das in die Flüssigkeit tauchende Ende nur in dem Maasse, als die Entfernung der Flüssigkeit es nöthig macht, tiefer in das Gefäss senkt. Diese Heber veranlassen nie ein Aufrühren des Bodensatzes, selbst, wenn man versäumt, sie zu senken, bevor die Flüssigkeit bis zu ihrer Oeffnung abgelaufen ist, weil keine Luft eintreten und daher keine Flüssigkeit zurücklaufen kann; sowie sie wieder tiefer tauchen, beginnen sie daher von Neuem zu laufen, ohne dass man nöthig hat, sie zu füllen oder anzusaugen. Aus Blei-, Kupfer-, Gutta-percharöhren lassen sie sich leicht herstellen. Holzrahmen können denselben bei grossen Dimensionen Steifigkeit ertheilen, selbst ganz aus Holz lassen sie sich mit quadratischem Querschnitt leicht herstellen. Man wärmt die zugeschnittenen Bretter an, bestreicht sie mit dickgekochtem Theer und heftet sie durch Holznagel zusammen. Dann bestreicht man sie auch äusserlich mit Theer und überzieht sie mit Leinwand, die man nochmals mit Theerpech be-

streicht. Solche Heber sind sehr haltbar, selbst in kupferhaltigen Lauge, wo kaum ein anderes Material anwendbar ist.

Um das Austrocknen der abgesetzten Schlammmassen zu befördern, pflegt man dieselben entweder auf feinem Papier oder Leinen zu sammeln und mit diesen auf poröse Thonplatten, Dachziegel, sogenannte Biberschwänze, gegossene, scharf getrocknete Gypsplatten zu legen oder man bringt sie wohl auch direct auf diese Körper, welche das Wasser auffangen, und schabt nach dem Abtrocknen die Berührungs-

Fig. 44.



fläche rein. Oder man setzt den dicken Brei in einen Trichter von beistehender Form (Fig. 44), welcher eine enge Oeffnung hat, und in einem Brett fest sitzt, was einen Aufsatzstift *a* hat. Durch sachttes Aufstossen desselben fällt jedesmal ein kleines kegelförmiges Häufchen heraus auf eine unterliegende Platte oder auf Papier u. s. w. Die

durch die Vertheilung in so viele kleine Häufchen sehr vergrößerte Oberfläche befördert das Trocknen ausserordentlich.

Die in der Technik üblichen Schlammverfahren sind bei den betreffenden Artikeln nachzusehen, so besonders für Thon u. s. w.

Schlagende Wetter oder feuriger Schwaden nennt der Bergmann das in den Steinkohlengruben vorkommende explosive Gemenge von Grubengas mit Luft, wegen der heftigen Zerstörung, welche es bei der Explosion hervorzubringen vermag.

Schlagloth, Soudure forte. Ein zum Löthen dienendes Gemenge von Kupfer und Zinn, häufig von Kupfer und Zink oder Messing und Zink (s. Bd. IV, S. 939).

Schlamm, Fluss- und Meeresschlamm. Nachdem man in neuerer Zeit auf die zum Theil schon seit den ältesten Zeiten in Anwendung stehende Düngung mit dem Schlamm von Flüssen oder Bächen u. s. w. aufmerksam geworden ist, hat man wiederholt solchen Schlamm untersucht, und zugleich ausgedehntere Anwendung von diesem Mittel bei der Bodenkultur gemacht. Das Nilthal, die Niederungen am Mississippi geben in ihrer Fruchtbarkeit hinreichende Beweise für die Wirkung des Flussschlammes.

Herapath¹⁾ hat den Seesand aus einer Bucht bei Ilfracombe (s. d. Tabelle S. 334, I.) untersucht, auch die sogenannten „Corallines“ (II.), der hauptsächlich zu Dünger benutzt wird. Die darin enthaltenen löslichen Salze sind Chlornatrium und die Sulfate von Natron, Magnesia und wenig Kali.

Pierre hat eine ausführliche Untersuchung gegeben über den Meerschamm, der sich in verschiedenen Buchten an den Küsten der Normandie sammelt, und der seit alten Zeiten hier als wichtiges Mittel zur Bodenverbesserung gebraucht wird; man bezeichnet ihn mit verschiedenen Namen: *tangu*, *tangu*, *endre de mer*, *sablon*, *charrée blanche* u. s. w.

¹⁾ Chem. Gaz. 1848, p. 342; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1848, S. 1072.

Die Gewinnung dieses Meerschlamms ist für die Landwirtschaft der Normandie von höchster Wichtigkeit, und man bringt ihn selbst 10 Stunden weit und mehr in das Land hinein. Pierre ¹⁾ hat solchen Schlamm von zwanzig verschiedenen Punkten untersucht, als Beispiel mögen nur zwei dienen: Tangué von St. Malo (III.), und Tangué von der Mündung der Orne (IV.), beide bei 110° C. zuerst getrocknet; die Kieselsäure ist in in Wasser löslicher Form vorhanden.

Der Schlamm des todtten Meeres ²⁾, nahe der Mitte aus einer Tiefe von 116 Faden entnommen, enthielt in 100 Thln.: 20,5 Proc. Lösliches (fast reines Kochsalz), 45,7 Proc. in Salzsäure Lösliches (74,7 Thle. Kohlensäuren Kalk, 0,4 Thle. Kohlensäure Magnesia, 12,6 Thle. Eisenoxyd und 12,1 Thle. Thonerde) und 34,8 Proc. darin Unlösliches (aus feinem Quarzsand und fein zerkleinertem Basalt bestehend).

Heller ³⁾ hat den Schlamm des Plattensees untersucht (V.); Zepherovich betrachtet ihn als Verwitterungsrückstand von Basalttuff, mit Sand und organischen Substanzen gemengt. Das lösliche Salz ist hier schwefelsaures Natron; die organische Substanz enthält Bitumen.

G. Bischof ⁴⁾ hat den Bodensatz untersucht, welchen Rheinwasser bei Bonn geschöpft, während fünfmonatlichen Stehens abgesetzt hatte; 100000 Thle. Wasser hatten 20,5 Proc. Bodensatz gegeben; dieser enthielt nur Spuren Kohlensäurer Erden, dagegen enthielt er organische Substanz, weshalb die Niederschläge bei der Analyse durch zersetzte organische Materie gefärbt erschienen. Nro. VI. giebt die Zusammensetzung des Niederschlags, wobei 3,31 Proc. Verlust erhalten wurde, meistens von organischen Beimengungen herrührend; 93,2 Thle. lösten sich in Salzsäure, 6,8 Thle. waren darin unlöslich; VII. giebt die Zusammensetzung der in Salzsäure löslichen Theile, VIII. die Zusammensetzung der in Salzsäure unlöslichen, durch Flusssäure aufgeschlossenen Theile.

Bischof ⁵⁾ hat später noch die schwebenden Theile des Wassers der Donau und der Weichsel untersucht. 100000 Thle. Donauwasser enthielten 14,14 aufgelöste und 9,237 schwebende Theile; letztere gaben die unter IX. stehende Zusammensetzung, sie enthielten 46,2 in Salzsäure lösliche und 53,8 darin unlösliche Theile; 100000 Thle. Wasser aus der Weichsel enthielten 20,05 Thle. gelöste Salze und 5,82 fremde suspendirte Theile, deren Bestandtheile unter X. angegeben sind, nur 5,8 Proc. davon waren in Salzsäure löslich, 93,9 Thle. darin unlöslich.

Bobierre ⁶⁾ fand in dem Schlamm, welchen die Loire bei der Ueberschwemmung im Juni 1856 bei Nantes zurückgelassen hatte, 86,0 Thle. eisenhaltenden Sand, 10,5 Thle. organische Substanz (darin 0,0043 Thle. Stickstoff), 1,5 Thle. Kalk-, Magnesia- und Natronsalze, 2,0 Thle. in Säuren lösliche Salze, Thonerde, Spuren von Kali und Phosphorsäure.

Herapath ⁷⁾ hat die Analyse des Schlamms gegeben, der sich in der Nähe der Niederung des Humber abgesetzt hatte (XI).

Der Nilschlamm ist von Horner ⁸⁾ (XII.) und von Payen und

¹⁾ Annal. d. chim. et de phys. [3.] T. XXXVII, p. 81; Compt. rend. T. XXXIV, p. 107; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 792. — ²⁾ Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 1020. — ³⁾ Berichte d. Wien. Akad. Bd. XIX, S. 362. — ⁴⁾ Jahrb. f. Mineral v. Leonh. u. Bronn. 1852, S. 385. — ⁵⁾ Lebr. d. chem. u. phys. Geol. Bd. II, S. 1587. — ⁶⁾ Compt. rend. T. XLIII, p. 403. — ⁷⁾ Journ. Royal. Agric. Soc. of Engl. Vol. XI, P. I. p. 93. — ⁸⁾ Philos. Mag. [4.] p. 465; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 1019.

Poinsot¹⁾ (XIII.) untersucht; diese fanden in dem Schlamm kleine Glimmertheilchen, er gab mit Wasser eine etwas plastische Masse.

Mangon²⁾ hat den Schlamm verschiedener Flüsse Frankreichs untersucht; der Schlamm enthält, nach ihm, meistens nur Spuren phosphorsaurer, dagegen merkbar salpetersaure Salze, und er nimmt an, dass im Durchschnitt an der Luft getrockneter Schlamm 0,4 bis 0,5 Proc. Stickstoff enthält, das ist so viel wie frischer Stalldünger (?), freilich ist der Stickstoff wohl meistens nicht so leicht assimilirbar wie der des Stalldüngers; bei der grossen Masse von Flussschlamm, den sich manche Gegenden verschaffen können, verdient er für den Landwirth alle Beachtung. Von den funfzehn Analysen Mangon's führen

| | I. | II. | III. | IV. |
|---|-------|-------|-------|-------|
| Wasser | 0,50 | 2,01 | — | — |
| Lösliche Salze | 0,30 | Spur | 1,06 | 0,03 |
| Organische Substanz | 2,42 | 9,04 | 6,90 | 3,31 |
| Kohlensaurer Kalk | 47,44 | 84,26 | 25,23 | 46,22 |
| Kohlensaure Magnesia | 0,10 | 1,37 | 0,87 | 0,27 |
| Schwefelsaurer Kalk | Spur | Spur | — | — |
| Phosphorsaurer Kalk | 0,02 | 0,10 | — | — |
| Eisenoxyd | 0,46 | 0,82 | 0,30 | 0,29 |
| Thonerde | | | | |
| Fluorcalcium | 18,76 | Spur | — | — |
| Kieselsäure | 18,76 | 2,40 | 0,51 | 0,09 |
| Sand | | | | |
| Stickstoff | 0,184 | 0,689 | 1,62 | 0,71 |
| Chlor | — | — | 0,55 | 0,05 |
| Schwefelsäure | — | — | 0,66 | Spur |
| Phosphorsäure | — | — | 0,57 | 0,08 |
| In Säuren unlösliche Substanz | — | — | 63,05 | 49,12 |
| Kalk | — | — | — | — |
| Magnesia | — | — | — | — |
| Kali und Natron | — | — | — | — |
| Glühverlust | — | — | — | — |

Schlangeneier³⁾. Unsere Kenntnisse über die chemische Natur der Schlangeneier sind sehr dürftig. v. Bibra untersuchte die Eier einer grösseren ausländischen Schlangenart. Die Eier hatten die Grösse von Hühnereiern und waren mit einer weichen aus einer Haut bestehenden Schale, welche sehr wenig kohlensauren Kalk enthielt, umgeben. Die Schale wurde durch Salpetersäure roth, und beim Erwärmen entwich Kohlensäure und Stickgas. Eiweiss und Eigelb verhielten sich ähnlich wie bei Hühnereiern, das Gelbe war aber ölreicher. Sowohl das Oel des Dotters wie auch das Albumin wurden durch Schwefelsäure roth. Valenciennes und Fremy untersuchten im Verlaufe ihrer grösseren Arbeit über die Zusammensetzung der Eier in verschiedenen Thierclassen auch die Eier von Nattern. Der Dotter der Eier von Nattern scheint Vitellin, Albumin und phosphor-

¹⁾ Journ. de pharm. T. XVII, p. 46; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1850, S. 646. — ²⁾ Compt. rend. T. XLV, p. 295; Dingl. polyt. Journ. Bd. CXLVI, S. 56.

³⁾ Literatur: E. v. Bibra, Journ. f. prakt. Chem. Bd. VIII, S. 378. — Valenciennes et Fremy, Journ. de pharm. [3.] T. XXVI, p. 5. — Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 376.

wir nur drei an: von Croy-sur-Oureq (XIV.), von Boulayes (XV.) und aus der Gironde bei Blayes (XVI.).

Die Wirkung des Schlammes bei der Düngung ist zweifellos eine chemische, wobei die Mineralsubstanzen Phosphorsäure, Salpetersäure, die Alkalien, das im Thon der Niederschläge enthaltene Ammoniak, zum Theil der Kalk und die organische Substanz zur Wirkung kommen. Neben der chemischen Wirkung findet aber zugleich unstreitig eine mechanische Wirkung statt; der Sand und Kalkstein machen den schweren Boden leichter, poröser und der Luft zugänglicher, hierzu hilft die zum Einmischen des Schlammes nöthige Arbeit.

| VI. | VII. | VIII. | IX. | X. | XI. | XII. | XIII. | XIV. | XV. | XVI. |
|------|-------|-------|-------|-------|--------|-------|--------|--------|--------|-------|
| — | — | — | — | — | 47,49 | — | 3,25 | — | — | — |
| — | — | — | — | — | 1,66 | — | 0,07 | — | — | — |
| 3,31 | 3,31 | — | 2,25 | — | 5,94 | 5,70 | 4,81 | 24,61* | 12,70* | 6,61* |
| — | — | 24,08 | — | — | 3,59 | 3,71 | 6,33 | 35,60 | 2,00 | 8,88 |
| — | — | 6,32 | — | — | 2,60 | — | 4,09 | — | — | — |
| — | — | — | — | — | Spur | 0,24 | 0,37 | — | — | — |
| — | — | — | — | — | 0,58 | — | — | — | — | — |
| 4,42 | 12,05 | 2,37 | 9,16 | 11,73 | 6,63 | 20,21 | 13,18) | — | — | — |
| 0,75 | 9,53 | 1,22 | 7,83 | 11,98 | — | 11,65 | 10,77) | 6,17 | 6,90 | 8,10 |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 7,63 | 57,63 | — | 45,02 | 49,67 | — | 54,58 | 54,27 | 33,62 | 78,40 | 76,41 |
| — | — | — | — | — | 29,15) | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | 0,54 | 0,67 | 0,21 |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| — | — | — | — | — | — | — | — | 3,55 | Spur | Spur |
| — | — | — | — | — | — | — | — | — | — | — |
| 2,73 | 0,77 | 1,96 | 0,34 | 0,88 | 0,39 | 1,91 | 2,86 | — | — | — |
| 0,24 | 0,24 | — | 0,42 | 0,27 | — | 0,76 | — | — | — | — |
| 1,28 | Spur | 1,28 | — | 1,98 | 0,18 | 1,12 | — | — | — | — |
| 0,64 | 9,64 | — | 4,58 | 23,21 | — | — | — | — | — | — |

) Organische Substanz und gebundenes Wasser.

Fe.

haltiges Fett zu enthalten; dagegen fanden sie in den Eiern der gemeinen Viper ein Eiweiss, das dem der Rochen ähnlich, gelatinös und aus durchsichtigen elastischen Häutchen gebildet ist, die ein schwach albuminhaltiges Wasser enthalten. Der Dotter stellt, wie bei der Natter, eine sehr albuminreiche Flüssigkeit dar, worin eine grosse Menge Fett schwimmt, bringt man ihn aber mit Wasser zusammen, so verdickt sich die Flüssigkeit mehr und mehr und wird endlich ganz und gar gallertartig. Valenciennes und Fremy sind der Ansicht, es komme dies daher, dass der Dotter eine dem Vitellin ähnliche Substanz enthalte, die anfangs in dem Albumin gelöst sei, dann aber durch die allmähliche Einwirkung von Wasser unlöslich werde, und so die Gallerte bilde.

Die Eischale vom Brillen-Kaiman, *Alligator sclerops*, wurde unter Wicke's Leitung von Brummerstädt analysirt. Das untersuchte Ei war zwei bis drei Zoll lang, der Querdurchmesser mochte $1\frac{1}{2}$ bis 2 Zoll betragen. Es war ausgezeichnet durch seine glatte, rein weisse porcellanartige Schale, die einen matten Glanz hatte. Seine Gestalt war oval und das Junge im Ei bereits vollständig ausgebildet. Es

war in einer ziemlich dicken lederartigen Membran eingeschlossen, und ausserdem noch die innere Fläche der Schale mit einer dünneren Haut ausgekleidet. Die Analyse der Eischale ergab: kohlen-sauren Kalk 91,10 Proc., kohlen-saure Magnesia 2,33 Proc., Erdphosphate 0,54 Proc., organische Substanz 5,09 Proc., Wasser 1,36 Proc. G.-B.

Schlangenexcremente. Die Verdauung der Schlangen geht bekanntlich äusserst langsam vor sich, ist aber so activ, dass nur sehr geringe Mengen von Horn-geweben der verschluckten und zur Nahrung der Schlangen dienenden Thiere durch den After entleert werden. Das was man gewöhnlich Schlangenkoth oder Schlangenexcremente nennt, ist der als halbweiche Masse entleerte Harn der Schlangen, der al-bald nach der Entleerung zu einer festen, weissen, kreibigen Masse erstarrt, und im Wesentlichen aus Harnsäure, sauren harnsauren Salzen von Kali, Natron und Ammoniak, nebst Spuren von phosphorsaurem Kalk besteht. Kochendes Wasser nimmt daraus harnsaure Alkalien auf, Alkohol wenig einer gelblichen extractartigen Materie, in der Harnstoff nicht aufgefunden werden konnte; kaustische Alkalien lösen beinahe Alles unter starker Ammoniakentwicklung. Aus der kalischen Lösung wird die Harnsäure durch Säuren gefällt.

Man benutzt die Schlangenexcremente mit Vortheil zur Darstellung der Harnsäure, und bezieht sie zu diesem Zwecke von Menage-rieen, aus welchen sie aber, seit man mit Murexid zu färben angefangen hat, nicht mehr so billig abgegeben werden, wie früher. G.-B.

Schlangenholz. Das Holz von *Strychnos colubrina*, einem auf den Molukken einheimischen Baume; es ist hellgelblichgrau, hart und schwer, geruchlos, aber von sehr bitterem Geschmack; nach Pelletier und Caventou enthält es etwas Strychnin, doch weniger als die Krähenaugen; es enthält viel Fett und soll früher als Mittel gegen den Biss giftiger Schlangen benutzt sein.

Schlangensteine. Unter diesem Namen kommen in Ostindien dreierlei Art harte Körper vor, denen die Kraft zugeschrieben wird, Gifte zu entdecken, und die von den Indianern als Mittel gegen den Schlangenbiss sehr hoch geschätzt werden. Die eine Art absorbirt leicht Feuchtigkeit und klebt stark an der Zunge, es sind abgebrannte Knochen. Eine andere Art saugt Feuchtigkeit nicht an, ist dunkel, fast schwarz, und scheint durch eine organische Substanz gefärbter kohlen-saurer Kalk zu sein. Die dritte Art bildet krumme grünliche Cylinder, bestehend aus concentrischen Lagen und hinterlässt beim Erhitzen neben kohlen-saurem und phosphorsaurem Kalk viel Kohle; es scheint eine Art Bezoar zu sein (John Davy¹⁾).

Schlangenzurzel. Die Wurzel von *Aristolochia Serpentaria* L. (s. 2. Aufl. Bd. II, Abthl. 1. S. 199), soll auch gegen den Biss giftiger Schlangen angewendet sein; sie enthält ein dünnflüssiges flüchtiges Oel, blassgelb, riecht nach Camphor und Baldrian, schmeckt bitterlich brennend, reducirt Goldchlorid und schwimmt auf Wasser.

¹⁾ Berzelius' Jahresber. IV, S. 248.

Schlehe. Die Früchte von *Prunus spinosa* enthalten freie Säure, nach Schreiner Aepfelsäure, Weinsäure und Gerbsäure, ausserdem 0,72 Proc. Asche, darin 34,8 Kali, 4,3 Natron, 9,6 Kalk, 6,2 Magnesia, 0,9 Eisenoxyd, 0,5 Thonerde, 0,3 Chlor, 1,8 Schwefelsäure, 10,5 Phosphorsäure, 7,0 Kieselsäure und 24,1 Kohlensäure. — Die Blüthen der Pflanzen geben bei der Destillation mit Wasser ein blausäurehaltendes Destillat.

Schleim von Pflanzen s. Pflanzenschleim.

Schleim von Thieren. Unter der Bezeichnung Schleim verstehen die Physiologen und Pathologen ihrer Abstammung nach sehr verschiedene Secrete, insofern selbe den Charakter des eigentlichen Schleims, des Secretes der wahren und drüsenlosen Schleimhäute, mehr oder weniger ausgesprochen zeigen. In diesem Sinne spricht man von Schleim der Synovialsäcke und anderer seröser Häute, sowie von pathologischem Schleim, dem Inhalt gewisser Balggeschwülste und Cysten.

Im Allgemeinen stellt er, so wie er von den Schleimhäuten secernirt wird, eine zähe, halbdurchsichtige weisse oder gelbliche Flüssigkeit dar, von im Uebrigen sehr verschiedenen Consistenzgraden. Im chemischen Sinne ist Schleim kein individualisirter Stoff, denn er ist ein Gemenge sehr verschiedener Materien, von denen die einen darin gelöst vorkommen, während die anderen nur suspendirt sind. Zu letzteren, zu seinen Formelementen, gehören die Epithelien der Membranen, von denen er secernirt wird, und die sogenannten Schleimkörperchen oder cytoiden Körperchen (Henle), zu ersteren vorzugsweise ein den Albuminaten verwandter Körper, Schleimstoff oder Mucin; dann die in thierischen Flüssigkeiten überhaupt vorkommenden anorganischen Salze und andere, theils zufällige, theils wesentliche, aber so gut wie nicht charakterisirte organische Stoffe. Da er übrigens meist auch noch mit anderen Secreten, wie z. B. mit Speichel, gemischt ist, so kann eine chemische Analyse des Schleims als Ganzes, wie sie von Berzelius¹⁾, Fourcroy und Vauquelin²⁾, Fr. Simon³⁾ u. A. angestellt wurde, ein wirkliches Interesse nicht beanspruchen, und es mag genügen, hier anzuführen, dass ausser Wasser im Schleim gefunden wurden: Schleimstoff, extractive Materien, Spuren von Fett, bei katarrhalischer Reizung Albumin, eine freie Säure(?), und anorganische Salze: Chloralkalimetalle, schwefelsaure und phosphorsaure Alkalien und phosphorsaure Erden, zuweilen auch kohlen-saures Alkali.

Der wesentlichste Bestandtheil des Schleims ist der Schleimstoff oder das Mucin, welcher dem Schleim seine charakteristischen Eigenschaften zu ertheilen scheint. Obgleich man auch unter dieser Bezeichnung früher sehr verschiedenartige Stoffe verstanden haben mag und vielleicht auch heute noch versteht, so kommt man doch so ziemlich darin überein, Schleimstoff einen den Albuminaten verwandten stickstoffhaltigen Körper zu nennen, der den Flüssigkeiten, worin er sich aufgelöst befindet, wenn auch in nur geringer Menge vorhanden, eine zähe, klebrige, stark fadenziehende Consistenz zu verleihen vermag.

Scherer⁴⁾ hat in dem dickflüssigen Inhalte einer Cyste zwischen

¹⁾ Berzelius, Thierchemie S. 534 (4. Aufl.) — ²⁾ Fourcroy et Vauquelin, Annal. de chim. et de phys. T. LXVII, p. 26. — ³⁾ Fr. Simon, Med. Chemie, Bd. II S. 303. — ⁴⁾ Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVII, S. 196.

Trachea und Oesophagus einen Körper aufgefunden und näher studirt, den er flüssigen Schleimstoff nennt und der nach ihm höchst wahrscheinlich das Cytoblastem der Epithelien darstellt. Seine Lösung zeigt beim Kochen weder Coagulation noch Trübung, wird dadurch im Gegentheil noch dünnflüssiger und leichter filtrirbar, Essigsäure erzeugt darin einen im Ueberschuss des Fällungsmittels in der Wärme und Kälte unlöslichen Niederschlag, Salpetersäure eine starke Fällung, die sich aber in einem geringen Ueberschuss der Säure leicht und vollständig schon in der Kälte auflöst; so wie Salpetersäure verhalten sich Salzsäure, Schwefelsäure und dreibasische Phosphorsäure. In den sauren Lösungen bewirkt Ferrocyankalium keinen Niederschlag. Quecksilberchlorid ist ohne Einwirkung, Bleizucker giebt schwache Trübung, Bleiessig dagegen starke Fällung, Alaun schwache, im Ueberschuss unlösliche Trübung, Gallustinctur bewirkt keine Veränderung, Alkohol einen Niederschlag, der sich in Wasser wieder löst. Wird die Lösung im Wasserbade abgedampft, so überzieht sich die Flüssigkeit während des Abdampfens mit einer Haut. Aus dem trockenen Rückstande kann der Schleimstoff nicht mehr durch Wasser ausgezogen werden.

Durch wiederholte Fällung der Lösung mit starkem Alkohol und Erschöpfung des getrockneten und gepulverten Präcipitats mit Alkohol und Aether hat Scherer diesen Stoff isolirt und der Elementaranalyse unterworfen. Er fand in 100 Thln. im Mittel aus drei Analysen: Kohlenstoff 52,17, Wasserstoff 7,01, Stickstoff 12,64, Sauerstoff 28,18. Schwefel konnte er darin nicht nachweisen. Letzteres erscheint insofern auffallend, als die Epithelien der Schleimhäute (s. oben) schwefelhaltig sind, sonach, wenn dieser Stoff wirklich das Cytoblastem der Epithelien sein soll, ein Austritt von Schwefel stattfinden müsste, der wenig wahrscheinlich ist.

Aehnliche Zahlen erhielten bei der Analyse des Gallenblasenschleims Kemp¹⁾ und Gorup-Besanez²⁾. Letzterer fand in 100 Thln. Kohlenstoff 51,68, Wasserstoff 7,06, Stickstoff 13,22, Sauerstoff 28,04. Ersterer erhielt die gleiche Menge Kohlenstoff, dagegen 7,6 bis 7,9 Wasserstoff und 14,5 Stickstoff. Der grössere Stickstoffgehalt scheint bei den Analysen durch eine Beimischung von Epithelien bedingt gewesen zu sein. Gorup-Besanez³⁾ beobachtete ferner in dem Inhalte einer Froschgeschwulst (*Banula*) ebenfalls einen Körper, dessen Reactionen mit denen des flüssigen Schleimstoffs von Scherer vollkommene Uebereinstimmung zeigten.

Scherer fand in der von ihm untersuchten Flüssigkeit 7,6 Proc. anorganische Salze. Die Asche reagirte alkalisch und brauste beim Uebergiessen mit Salzsäure. Auf den Albumingehalt des Schleims haben namentlich J. Vogel, Buchheim⁴⁾ und Tilanus⁵⁾ hingewiesen. Auch Schlossberger fand im Uterinschleim Albumin, und nach Virchow und Rokitansky enthält auch die Flüssigkeit der Colloideysten bald mehr bald weniger Albumin.

¹⁾ Kemp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIII, S. 115. — ²⁾ Gorup-Besanez, Untersuchungen über Galle, Erlangen 1846, S. 40, u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LIX, S. 129. — ³⁾ Gorup-Besanez, Arch. f. phys. u. path. Chem. 1845, S. 13. — ⁴⁾ Buchheim, Dissertat. inaug. Lipsiae 1845. — ⁵⁾ Tilanus, De saliva et muc. Spec. inaug. Amstelodam. 1849.

Städeler¹⁾ erhielt aus thierischem Schleim bei der Behandlung mit verdünnter Schwefelsäure viel Tyrosin und Lencin. Es schliesst sich daher in diesem Verhalten der Schleim dem Horngewebe an. Am Leichtesten erhält man ihn nach Städeler, wenn man Speicheldrüsen mit Glaspulver zerreibt, und einige Mal mit kaltem Wasser auszieht. Die erhaltenen Flüssigkeiten sind fadenziehend, lassen sich aber bei hinreichender Verdünnung filtriren. Durch Essigsäure scheidet sich der Schleimstoff in dicken Flocken ab, die durch Behandlung mit Weingeist und Aether von beigemengtem Fett getrennt werden. Dieser Schleimstoff ist dem Blutfibrin sehr ähnlich und elastisch. Eine wesentliche Verschiedenheit zwischen dem Schleim der Speicheldrüsen und jenem der Schleimhäute konnte Städeler nicht wahrnehmen. G.-B.

Schleimharze s. unter Harze.

Schleimhaut. Unter Schleimhäuten versteht man gefäss- und nervenlose häutige Ausbreitungen, bestimmt zur Auskleidung der im Inneren des Körpers gelegenen Höhlen und Canäle, welche durch eine oder mehrere Oeffnungen nach aussen communiciren. An jeder Schleimhaut kann man zwei Flächen unterscheiden, eine freie, dem Höhlenraum zugewandte, und eine angewachsene, vermittelt welcher die Schleimhaut mit den Wandungen der Höhle zusammenhängt. Die Hauptsysteme der Schleimhäute sind das über die Athmungs- und Verdauungsorgane, und jenes über die Harn- und Geschlechtsorgane sich erstreckende.

Die wesentlichsten histologischen Elemente der Schleimhäute sind 1) eine structurlose Haut als Grundlage, 2) eine Epithelialschicht, welche die freie Fläche der structurlosen Haut bedeckt, und 3) eine Lage von geformtem Bindegewebe. Hierzu kommt noch bei vielen Schleimhäuten eine Lage glatter Muskelfasern. Ausser diesen wesentlichen Elementen kommen in den Schleimhäuten noch Drüsen vor, theils eigentliche Schleimdrüsen, theils zu specifischen Secretionen bestimmt (Magensaft z. B.). Das Secret der Schleimhäute im Allgemeinen ist der Schleim (s. d. A.).

Ueber die Schleimhäute als Ganzes liegen chemische Untersuchungen nicht vor. Vom chemischen Standpunkte ist nur zu bemerken, dass Cl. Bernard gefunden haben will, dass die Schleimhäute durch Maceration mit Alkohol die Fähigkeit erlangen, Amylum in Zucker zu verwandeln. Derselbe Physiologe sucht den Grund, warum Curaregift, welches ins Blut direct gebracht, alsbald den Tod der Thiere nach sich zieht, während bei seiner Einverleibung durch den Mund dasselbe häufig wirkungslos bleibt, in einer eigenthümlichen Beschaffenheit der Schleimhäute. Er fand, dass von der Magen- und Darmschleimhaut der Säugethiere Curare als solches nicht resorbirt werde, wohl aber von jener der Frösche und Vögel. Die Schleimhaut des Magens und des Dünndarms der Säugethiere soll für Curare impermeabel sein, die des Dickdarms der Mammiferen und des ganzen Darms der Vögel und Frösche aber nicht. Darum sollen Kaninchen und Hunde erliegen, wenn ihnen das Gift *per anum* applicirt wird, und darum machen Vögel und Frösche davon eine Ausnahme, dass Curare, durch den Schlund eingebracht, nicht giftig wirkt²⁾. G.-B.

¹⁾ Städeler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 12. — ²⁾ Cl. Bernard Leçons sur les effets des substances toxiques et méd. Paris 1857. — Lehmann Zoochemie. Heidelberg 1858, S. 604.

Schleimhautepithelien. Unter Epithelien im Allgemeinen versteht man jene Gebilde, welche, aus verschiedenen gestalteten kernhaltigen Zellen bestehend, die oberste Gewebelage der freien Oberfläche von den verschiedenen Organtheilen des Thierkörpers ausmachen. Sie finden sich daher ebensowohl auf der äusseren Haut, der Epidermis, als auch auf den serösen und Schleimhäuten, dann aber auch auf der freien Oberfläche der Gefässe und den verzweigten Ausführungsgängen der secernirenden Drüsen. Man unterscheidet je nach dem Bau der Epithelienzellen Pflaster-, Cylinder- und Flimmerepithelien.

Die chemische Grundlage der Epithelien bildet der sogenannte Hornstoff oder das Keratin, der wesentliche Bestandtheil aller Horngewebe des Thierkörpers; obgleich derselbe noch nicht vollkommen reindargestellt ist, so steht doch so viel fest, dass er stickstoff- und schwefelhaltig ist und zu den Albuminaten in naher Beziehung steht.

Alle untersuchten Horngewebe: Epithelium, Epidermis, Nägel, Klauen, Horn, Haare, Wolle, Vogelfedern, Fischbein, Schildplatt sind ihrem grössten Theile nach unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, durch Kochen mit Wasser werden sie zum Theil weich, geben aber keinen Leim. Alkohol und Aether ziehen daraus geringe Mengen von Fett aus. Von concentrirter Schwefelsäure werden sie unter Bildung von Leucin und Tyrosin langsam gelöst, Salpetersäure färbt sie gelb, in sehr concentrirter Essigsäure quellen sie gallertig auf und lösen sich, mit Ausnahme der Haare, welche darin gänzlich unlöslich sind. In Alkalien lösen sie sich leicht auf, die alkalische Lösung giebt mit Essigsäure einen weissen Niederschlag, wobei Entwicklung von Schwefelwasserstoff wahrzunehmen ist.

Gorup-Besanez¹⁾ hatte Gelegenheit, das gereinigte Schleimhautepithelium eines Wallfisches, wie selbes aus den Barten dieses Thieres durch Abschaben gewonnen war, zu analysiren. Die Substanz war auf mechanische Weise gereinigt und in Weingeist aufbewahrt, in welchem sie in der Ruhe als ein weisses flockiges Pulver sedimentirte. Unter dem Mikroskop fand sie sich aus wohl ausgebildeten Pflasterepithelien bestehend, die sich durch ihre Structur in nichts von denen des Menschen unterschieden. Durch Auswaschen mit Wasser und Alkohol und Auskochen mit Alkohol und Aether noch weiter gereinigt, stellte sie getrocknet ein gelblich weisses Pulver dar, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether, löslich in Kalilauge. In der alkalischen Lösung bewirkte Essigsäure einen weissen, im Ueberschuss des Fällungsmittels löslichen Niederschlag. In der essigsaurigen Lösung erzeugte Ferrocyankalium einen Niederschlag. An und für sich war die Substanz in Essigsäure nur wenig löslich, in kochender Salzsäure löste sie sich aber mit dunkelblauer Farbe. Sie enthielt Stickstoff und Schwefel. Die Elementaranalysen des Epitheliums (I.), der Epidermis (II.) und des Schleimstoffs (III.) ergaben:

| | I. | II. | III. |
|-------------------|-----------------|-----------------|-------|
| Kohlenstoff . . . | 51,62 | 50,28 | 52,41 |
| Wasserstoff . . . | 7,11 | 6,76 | 6,97 |
| Stickstoff . . . | 16,64 | 17,21 | 12,82 |
| Schwefel | 2,48 | 0,74 | — |
| Sauerstoff . . . | 22,15 | 25,01 | 27,80 |

¹⁾ Gorup-Besanez, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXI, S. 49.

Danach enthält das Schleimhautepithelium mehr Stickstoff und Schwefel, aber weniger Kohlenstoff wie die eigentlichen Albuminate.
G.-B.

Schleimsäure¹⁾, Mucinsäure. Mit diesem wenig geeigneten Namen bezeichnet man eine organische zweibasische Säure, die durch Einwirkung von Salpetersäure auf Milchzucker und verschiedene Gummiarten, arabisches Gummi, Traganth, Bassoragummi, Pflanzenschleim (daher der Name), Weihrauch, Myrrhe, u. dergl. neben Oxalsäure und Kohlensäure gebildet wird, und von Scheele entdeckt wurde.

Ihre empirische Formel ist $C_{12}H_{10}O_{16}$, als zweibasische Säure aber kann sie geschrieben werden $2HO \cdot C_{12}H_8O_{14}$ oder typisch $C_{12}H_8O_{12} \left\{ \begin{matrix} O_4 \\ H_2 \end{matrix} \right.$.

Die beste Methode der Darstellung der Schleimsäure ist folgende: man erhitzt 1 Thl. Milchzucker mit 4 bis 5 Thln. einer Salpetersäure, die mit der Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnt ist, so lange als noch Aufbrausen stattfindet. Beim Erkalten scheidet sich die Schleimsäure aus. Man reinigt solche durch Auflösen in Kalilauge, in welcher der Milchzucker wenig löslich ist, und fällt die alkalische Auflösung mit Salzsäure. Es ist bei dieser Darstellung dahin zu sehen, das Erhitzen mit Salpetersäure nicht zu lange fortzusetzen, da sonst die Schleimsäure wieder zerstört würde. Die grösste Ausbeute an Schleimsäure erhält man bei Anwendung einer mässig concentrirten Salpetersäure. Eine zu concentrirte Säure liefert weniger Schleimsäure, eine sehr verdünnte fast nur Oxalsäure. 100 Thle. Milchzucker gaben Hagen als Maximum 35,9 Thle. Schleimsäure.

Statt des Milchzuckers kann man auch arabisches Gummi anwenden, in welchem Falle man von letzterem 3 Thle. nimmt. Der dabei sich bildende oxalsäure Kalk bleibt beim Auflösen der gebildeten Schleimsäure in heissem Wasser auf dem Filter; auch kann er durch wiederholte Behandlung mit schwacher Salpetersäure ausgezogen werden. Nach einer Angabe von Guckelberger²⁾ erhielt er beim Erhitzen von 1 Thl. Milchzucker mit 2 Thln. Salpetersäure von 1,42 specif. Gewicht bis zur anfangenden stürmischen Einwirkung 60 bis 65 Proc. Säure.

Die Mutterlange von der Bereitung der Schleimsäure aus Milchzucker enthält, wie Liebig gezeigt hat, merkwürdigerweise Weinsäure. Es wird also ein Theil des Milchzuckers in Weinsäure verwandelt.

Die Schleimsäure stellt ein weisses sandiges Krystallpulver dar, welches, auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, dieses röthet und einen schwach säuerlichen Geschmack besitzt. Die mikroskopischen Kry-

¹⁾ Literatur: Scheele, Opuscul. T. II, p. 111. — Hermbstädt, Crell, N. Entdeck. Bd. V, S. 31. — Crell, Annal. Bd. II, S. 509. — Trommsdorff, Journ. Bd. XVII, S. 59; N. Journ. Bd. VII, S. 13. — Laugier, Annal. de chim. T. LXXII, p. 81. — Malaguti, Annal. de chim. et de phys. [2] T. LX, p. 195; T. LXIII, p. 86. — Liebig, Pogg. Annal. Bd. XXXI, S. 344. — Liebig u. Pelouze, Annal. d. Pharm. Bd. XIX, S. 258. — Hagen, Pogg. Annal. Bd. LXXI, S. 531. — Johnson, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 157. — Derselbe, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 224. — Lies-Bodari, Compt. rend. T. XLIII, p. 391; u. Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 325. — Houton-Labillardière, Annal. de chim. et de phys. [2] T. IX, p. 365. — Boussingault, ibid. T. LVIII, p. 106. — Malaguti, ibid. T. LX, p. 200; T. LXIV, p. 279; T. LXX, p. 371. — Compt. rend. T. XXII, p. 857. — Stenhouse, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXXII, S. 262. — J. Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CXI, S. 256.

²⁾ Annal. d. Pharm. Bd. LXIV, S. 348.

stalle sind schiefe rhombische Säulen. In kaltem Wasser ist die Säure sehr schwer löslich, leichter in heissem, woraus sie aber beim Erkalten zum Theil wieder herausfällt. In Alkohol ist sie unlöslich.

Wenn man Schleimsäure längere Zeit mit Wasser kocht, die Lösung zur Trockne verdampft und den Rückstand mit Alkohol aufnimmt, so erhält man nach dem Verdunsten der alkoholischen Lösung krystallinische Krusten, in welchen leicht rechtseitige Tafeln zu erkennen sind (Laurent, Malaguti). Diese Krystalle scheinen eine isomere Modification der Schleimsäure zu sein, und wurden daher

Paraschleimsäure

genannt. Sie sind löslich in Wasser wie die Schleimsäure, und lösen sich auch in Alkohol. Auch die Salze dieser Modification der Schleimsäure sollen löslicher sein, wie die der gewöhnlichen. Werden aber die Krystalle der Paraschleimsäure getrocknet, so gehen sie wieder in gewöhnliche, schwer lösliche Schleimsäure über. Genauere Untersuchungen über dieses Verhalten wären nöthig.

Bei der trockenen Destillation liefert die Schleimsäure Wasser, Kohlensäure, Pyroschleimsäure, und verschiedene intermediäre Producte: $C_{12}H_{10}O_{16} = 6HO + 2CO_2 + C_{10}H_4O_6$. Schwefelsäure löst sie mit rother Farbe, wobei sich eine gepaarte Säure zu bilden scheint; fügt man zu dem Gemische Alkohol, so setzen sich Krystalle von Schleimsäureäther ab, Salpetersäure verwandelt die Schleimsäure in der Wärme in Oxalsäure; mit caustischem Kali geschmolzen, geht sie in ein Gemenge von oxalsaurem und essigsaurem Kali über.

Lies-Bodart hat durch Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schleimsäure eine krystallisirte chlorhaltige Säure von der Formel $2HO \cdot C_{12}H_4Cl_2O_6$ erhalten, deren Bildung sich durch die Gleichung: $C_{12}H_{10}O_6 + 2PCl_5 = 2PCl_3O_2 + 2HCl + 4HO + C_{12}H_4Cl_2O_6$ erklären lässt. Die Beschreibung ihrer Eigenschaften aber ist Lies-Bodart schuldig geblieben. Die Analyse des Silbersalzes bestätigte obige Formel, sie ergab $2AgO \cdot C_{12}H_2Cl_2O_6$. Lies-Bodart erhielt diese Säure, indem er ein Gemenge von 2 Aeq. Phosphorsuperchlorid und 1 Aeq. Schleimsäure im Oelbade auf $160^\circ C$. erhitzte. Bei $100^\circ C$. findet lebhaftere Einwirkung statt, es entwickelt sich reichlich Salzsäure, und der Retorteninhalte wird bräunlich. Man unterbricht dann die Operation, setzt nach dem Erkalten Wasser zu, um noch nicht verflüchtigtes Phosphorsuperchlorid zu zersetzen, wobei man die Retorte in kaltes Wasser stellt, giesst den Retorteninhalte in eine Schale, setzt Kalkwasser bis zur alkalischen Reaction zu, erhitzt zum Sieden, filtrirt, und lässt verdunsten. Nach einigen Tagen setzt sich das Kalksalz der Säure in warzenförmig gruppirten Krystallen ab. Ihr Gewicht beträgt etwa 5 Proc. vom Gewicht der angewandten Schleimsäure. Behandelt man das Kalksalz mit essigsaurem Bleioxyd, und das entstandene Bleisalz mit Schwefelwasserstoff, so erhält man die freie Säure.

G.-B.

Schleimsaure Salze. Die Schleimsäure ist eine zweibasische Säure, sie liefert daher zwei Arten von Salzen: neutrale und saure.

Neutrales schleimsaures Salz: $2MO, C_{12}H_8O_{14}$ oder $C_{12}H_8O_{12}(O_2)_{M_2}$.

Saure schleimsaure Salze: $\text{MO}, \text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14}$, oder $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_4 \\ \text{HM} \end{array} \right\}$
 worin $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{12}$ ein zweibasisches Radical.

Die schleimsauren Salze sind mit Ausnahme der schleimsauren Alkalien in Wasser wenig löslich, aus ihren wässerigen Lösungen wird die Säure durch andere Säuren niedergeschlagen. Die wässerige Auflösung der Schleimsäure giebt mit Baryt-, Strontian- und Kalkwasser Niederschläge, die sich in Säureüberschuss wieder lösen.

Schleimsaures Aethyloxyd: $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_4 \\ (\text{C}_4\text{H}_5)_2 \end{array} \right\}$ oder $2 \text{C}_4\text{H}_5\text{O}$.
 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14}$. Man erhält diesen Aether genau in derselben Weise wie den Schleimsäure-Methyläther. Er wird durch wiederholtes Umkrystallisiren aus Weingeist gereinigt, und stellt dann vollkommen durchsichtige, klare vierseitige Prismen dar. Anfänglich ohne Geschmack, erzeugt er auf der Zunge allmählig einen bitteren Nachgeschmack; er ist unlöslich in Aether, leicht löslich in siedendem Alkohol und kochendem Wasser, aber wenig löslich in kaltem Alkohol. Aus der kochendheiss filtrirten wässerigen Lösung scheidet er sich beim Erkalten in wohl ausgebildeten Krystallen aus. Bei 150°C . schmilzt er und erstarrt bei 135°C . zu einer krystallinischen Masse. Noch stärker erhitzt, zersetzt er sich in Alkohol, Wasser, Kohlensäure, Essigsäure, Sumpfgas, Pyroschleimsäure und Kohle.

Von den Hydraten der Alkalien wird er wie alle Aether umgesetzt in Alkohol und ein Alkalisalz der Säure.

Ammoniak verwandelt ihn in Mucamid.

Mucamid, Amid der Schleimsäure: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{12}$ oder typisch $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{N}_2 \\ \text{H}_4 \end{array} \right\}$.

Dieses Amid, welches die Elemente des schleimsauren Ammoniumoxyds minus 4 Aeq. Wasser enthält, bildet sich sogleich, wenn man Ammoniakliquor auf schleimsaures Aethyl einwirken lässt. Es stellt eine weisse, in kochendem Wasser leicht lösliche Masse dar, die aus der wässerigen Lösung sich beim Erkalten in mikroskopischen Rhombenocäedern ausscheidet. Das Mucamid ist ohne Geschmack und in Alkohol und Aether unlöslich. Sein specif. Gewicht wurde bei $13,8^\circ \text{C}$. = 1,589 gefunden. Mit Wasser geht es bei 136° bis 140°C . in schleimsaures Ammoniak über. Eine kochende Lösung von Mucamid, mit einer ammoniakalischen Lösung von Bleizucker vermischt, giebt einen Niederschlag von schleimsaurem Bleioxyd-Ammoniak: $2 \text{PbO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} \cdot \text{NH}_3 + 6 \text{aq}$. — mit Silberlösung und Ammoniak einen Silberspiegel.

Etwas über 200°C . erhitzt, bräunt sich das Mucamid und giebt bei der trockenen Destillation Wasser, Bi-Pyromucamid, Pyroschleimsäure, Kohlensäure und kohlen-saures Ammoniak. Der Rückstand besteht aus Kohle und Paracyan.

Aetherschleimsäure s. 2te Aufl. Bd. I, S. 234.

Neutrales schleimsaures Ammoniumoxyd: $2 \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14}$. Geschmacklose abgeplattete Prismen, die bei 200°C . weich werden, bei wenig höherer Temperatur sich aber zersetzen, wobei Kohlensäure, Wasser, kohlen-saures Ammoniak, Pyroschleimsäure, und ein Amid

der letzteren Säure gebildet werden. Der Rückstand ist ein Gemenge von Kohle und Paracyan. Man erhält das neutrale schleimsaure Ammoniumoxyd, indem man Krystalle von doppelt-kohlensaurem Ammoniak in eine heisse Auflösung von Schleimsäure wirft, und die Lösung sich selbst überlässt.

Saures schleimsaures Ammoniumoxyd: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14}$
 $+ 2 \text{ aq.}$ Dieses Salz wird, nach S. W. Johnson, erhalten, indem man Ammoniak mit Schleimsäure sättigt, und hierauf eine der zur Saturation verbrauchten gleich grosse Quantität von Schleimsäure hinzufügt. Aus der heissen Lösung scheidet es sich in farblosen Nadeln ab. Die Krystalle verlieren bei 100°C. Wasser. In Wasser ist das saure schleimsaure Ammoniak weit löslicher als wie das neutrale Salz.

Unter dem Namen Bi-Pyromucamid (*pyromucamide biamide*) hat Malaguti eine Substanz beschrieben, deren Formel $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_3$ ist, und die man betrachten kann als 1 Atom Pyroschleimsäure plus 2 At. Ammoniak minus 4 At. Wasser, oder mit anderen Worten als ein Amid der Pyroschleimsäure, diese zweibasisch gedacht. Man erhält diese Substanz neben anderen Producten bei der trockenen Destillation des schleimsauren Ammoniaks, oder des Mucamids. Da sie viel löslicher in Wasser ist, so kann man sie durch wiederholte Krystallisationen von anhängender Pyroschleimsäure befreien. Sie krystallisirt dann in 6 oder 8 seitigen sehr süßschmeckenden Blättchen, die in Alkohol und Aether löslich sind, und beim Kochen mit Alkalien Ammoniak entwickeln. Bei 180°C. schmelzen sie, bei 260°C. beginnen sie unter Zersetzung zu sieden.

Saures schleimsaures Amyloxyd, Amylschleimsäure,
 $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{12}$ } O_4 oder $\text{C}_{10}\text{H}_{11}\text{O} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14}$, bildet sich durch längere
 $\text{H} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{11}$ } Digestion einer Mischung von Schleimsäure, Schwefelsäure und Amylalkohol. Man wäscht die entstandene braune Masse mit Alkohol und krystallisirt aus Alkohol oder Wasser um. Farblose, fettig sich anfühlende Nadeln, löslich in Wasser und Weingeist, von saurer Reaction. Baryt- und Silbersalze bringen keinen Niederschlag hervor.

Schleimsaurer Baryt, neutraler: $2 \text{ Ba O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + \text{aq.}$
 Chlorbariumlösung fällt Schleimsäure nicht, wohl aber entsteht auf Zusatz von Ammoniak ein Niederschlag von neutralem schleimsaurem Baryt. Eine Lösung von Chlorbarium mit einer Lösung von schleimsaurem Ammoniak vermischt, setzt das Barytsalz allmähig ab, wenn man die Wände des Gefässes mit einem Glasstab reibt. Durch Aufkochen wird die Ausscheidung beschleunigt.

Schleimsaures Bleioxyd, neutrales: $2 \text{ Pb O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + 2 \text{ aq.}$ (bei 100°C.). Durch Fällung einer Auflösung von Schleimsäure mit Bleizucker erhalten stellt es ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver dar. Bei 150°C. wird es wasserfrei und nimmt eine zimmtbraune Farbe an.

Schleimsaures Chromoxyd. Durch Einwirkung von saurem chromsauren Kali auf Schleimsäure erhält man, nach Malaguti, ein Salz von der Formel: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot \text{KO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + 7 \text{ aq.}$

Schleimsaures Eisenoxydul, neutrales: $2 \text{ Fe O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + 4 \text{ aq.}$ (bei 100°C.). Weisser pulveriger, an der Luft unveränder-

licher Niederschlag, wird erhalten durch Vermischen der Lösungen von schwefelsaurem Eisenoxydul und schleimsaurem Natron oder Ammoniak.

Neutrales schleimsaures Kali, $2 \text{KO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + \text{aq.}$, stellt weisse krystallinische Körner dar. Bei 150°C. verliert es sein Krystallwasser. Wird durch Sättigung von Schleimsäure mit caustischem Kali dargestellt.

Saures schleimsaures Kali, $\text{KO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + 2 \text{aq.}$ (bei 100°C.). Feine farblose Nadeln. Wird wie das saure schleimsaure Ammoniak dargestellt.

Schleimsaurer Kalk, neutraler, $2 \text{CaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + 3 \text{aq.}$ (bei 100°C.). Eine Lösung von Chlorcalcium wird durch Schleimsäure nicht gefällt, wohl aber durch schleimsaures Ammoniak. Der niederfallende schleimsaure Kalk ist in Essigsäure löslich.

Schleimsaures Kupferoxyd, neutrales: $2 \text{CuO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + \text{aq.}$ (bei 100°C.). Dieses Salz stellt ein bläuliches, in Wasser unlösliches Pulver dar. Es wird erhalten durch Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd.

Schleimsaures Lithion. Sehr leicht in Wasser lösliche glänzende Nadeln.

Schleimsaure Magnesia, neutrale, $2 \text{MgO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + 4 \text{aq.}$ (bei 100°C.), wird erhalten durch Vermischen der Auflösungen von schleimsaurem Ammoniak und schwefelsaurer Bittererde. Freie Schleimsäure fällt schwefelsaure Bittererde nicht.

Schleimsaures Methoxyd: $2 \text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14}$ oder $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{12} \left\{ \begin{array}{l} \text{O}_4 \\ (\text{C}_2\text{H}_5)_2 \end{array} \right\}$. Man erhält das schleimsaure Methyl, indem man 1 Thl. Schleimsäure in 4 Thln. concentrirter Schwefelsäure bei gelinder Wärme auflöst; wenn das Gemenge schwarz zu werden anfängt, lässt man es erkalten, und fügt 4 Thle. reinen Methylalkohol hinzu. Der sich allmählig ausscheidende Aether ist fest, farb- und geschmacklos. Aus Alkohol oder Wasser kann man ihn in Blättchen oder sechsseitigen Prismen krystallisirt erhalten. In kochendem Wasser ist er ziemlich leicht, in kochendem Alkohol nur wenig löslich. Bei 163°C. beginnt er, ohne vorher zu schmelzen, sich zu zersetzen.

Neutrales schleimsaures Natron: $2 \text{NaO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + 9 \text{aq.}$ Durchsichtige Krystalle, die bei 100°C. getrocknet 8 Aeq. Wasser verlieren.

Saures schleimsaures Natron, $\text{NaO} \cdot \text{HO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14} + 7 \text{aq.}$, wird ebenso wie das saure Kalisalz dargestellt. Es krystallisirt in farblosen glänzenden Prismen, welche an der Luft undurchsichtig werden, indem sie Krystallwasser verlieren.

Schleimsaures Quecksilberoxydul. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt in Schleimsäurelösungen einen weissen Niederschlag.

Schleimsaures Silberoxyd, neutrales, $2 \text{AgO} \cdot \text{C}_{12}\text{H}_8\text{O}_{14}$, weisser, käsiger Niederschlag, erhalten beim Vermischen der Auflösungen von salpetersaurem Silber und schleimsaurem Ammoniak.

In dem Silbersalz der Paraschleimsäure fand Malaguti weniger Silber als in dem gewöhnlichen Silbersalz, was dafür zu sprechen scheint, dass sich die Paraschleimsäure von der gewöhnlichen durch Wassergehalt unterscheidet.

Schleimsaurer Strontian ist dem Barytsalz vollkommen ähnlich. Schleimsaure Thonerde. Schleimsäure und schleimsaures Kali fallen Alaunlösung nicht. In einer kochenden Lösung von Schleimsäure löst sich Thonerdehydrat allmählig auf, beim Erkalten der filtrirten Lösung scheidet sich neutrale schleimsaure Thonerde aus, welche in kochendem Wasser sehr wenig löslich ist. Die Mutterlauge giebt bei der Concentration ein saures Salz, in Gestalt von krystallinischen Krusten, die in kochendem Wasser leicht löslich und von adstringirendem Geschmacke sind. G.-B.

Schleimstoff s. unter Schleim, S. 347.

Schleimzucker. Mit diesem Namen bezeichnet man unkrystallisirbaren Zucker von sehr verschiedenem Ursprung. Berzelius¹⁾ nennt so den durch zu langes oder zu starkes Erhitzen unkrystallisirbar gewordenen Rohrzucker, und er unterscheidet diesen als „Syrup“ oder Schleimzucker von dem krystallisirbaren Rohrzucker. In anderen Lehrbüchern wird auch der unkrystallisirbare Zucker aus Honig, aus Früchten, Trauben, Aepfeln u. s. w. (Fruchtzucker), dann der aus den Wurzeln von *Daucus carota* u. s. w. als Schleimzucker bezeichnet. Es ist wohl nicht zweifelhaft, dass der Zucker oft erst durch die Darstellungsmethode unkrystallisirbar geworden ist und dass oft Gemenge verschiedener Stoffe als Schleimzucker bezeichnet werden. Wie weit die auf verschiedene Weise dargestellten unkrystallisirbaren Zuckerarten von einander sich unterscheiden und in wie weit sie einander ähnlich sind, bleibt zu untersuchen. Fe.

Schlempe heisst der nach dem Abdestilliren des Branntweins aus der weingaren Meische in der Blase bleibende Rückstand. Die Schlempe enthält daher die nicht flüchtigen Bestandtheile der Meische; ihre Zusammensetzung ist natürlich sehr verschieden je nach den Materialien, die zur Darstellung der Meische verwendet wurden, und dem angewandten Verhältniss, je nachdem die Meischwürze klar oder mit den Trebern gemengt war, ob die entstandene Hefe nach der mehr oder minder vollständigen Vergärung vor dem Brennen abgesondert wurde, nach der Art der Destillation u. s. w. (s. Spiritusfabrikation). Die Schlempe wird hauptsächlich als Viehfutter benutzt.

Schliech, Schlieg, Schlich, *mineral écrasé, stich*. So bezeichnet der Hüttenmann das bei den nassen Aufbereitungsprocessen durch Schlämmen erhaltene reichere Pochmehl, welches nach den Aufbereitungsapparaten als Grubenschliech, Schlämmschliech, Untergrenschliech u. s. w. bezeichnet wird. Die Schlieche wird, um das Wegblasen in den Schmelzöfen zu verhindern, oft zuerst mit Adhäsionsmitteln gemengt und zusammengeknetet, mit Thon, mit Kalkmilch u. s. w.

Schlippe'sches Salz heisst das krystallisirte Natrium-Antimonpersulfid (s. 2te Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 139).

Schmack s. Sumach.

¹⁾ Lehrbuch der Chemie 3. Aufl. Bd. VI, S. 423.

Schmalbier s. unter Bier, Bd. II, Abth. 1. S. 1037.

Schmalz wird vorzugsweise das weichere Thierfett genannt, namentlich wird das Fett von Menschen, von Gänsen und vom Schwein so bezeichnet.

Schmalzbutter u. Schmalzöl. Unter diesem Namen wurde vor einigen Jahren ein festes und ein flüssiges Fett ausbezogen, welches aus Rüböl dargestellt sein sollte, indem diesem Oele durch ein geheim gehaltenes Verfahren der unangenehme Geruch und Geschmack entzogen war. Nach Püscher¹⁾ soll dieser Zweck dadurch erreicht werden, dass man das Oel mit $\frac{1}{32}$ Stärkmehl versetzt einige Stunden stark erhitzt, wobei sich ein widrig riechendes Oel entwickeln soll, während die Stärke sich braun färbt. — Dieses Zerstören des unangenehmen Geruchs soll auch durch Erhitzen des Oels mit einer Rinde von Schwarzbrot und Zwiebel erreicht werden.

Schmalzöl s. Schmalzbutter.

Schmelz, syn. mit Email (s. d. Art.).

Schmelz der Zähne (s. d. Art.).

Schmelzen. Die Vorrichtungen, deren man sich in den Laboratorien und den technischen Werkstätten bedient, um durch Hitze feste Körper in den tropfbar flüssigen Zustand überzuführen, sie zu schmelzen, sind je nach der Menge der zu behandelnden Substanzen, je nach ihrer chemischen Beschaffenheit und je nach der Temperatur, die sie erlangen müssen, um in den tropfbar flüssigen Zustand überzugehen, sehr verschiedener Art (s. d. Art. Gebläse Bd. III, S. 411; Lampe Bd. IV, S. 756; Löthrohr und Löthrohrgebläse Bd. IV, S. 942 und 973; Oefen Bd. V, S. 629 und Tiegel).

Bei dem Schmelzen geringerer Mengen von Substanz für technische Zwecke pflegt man dieselbe meist in Gefässe, Tiegel, einzuschliessen, die im Stande sind, die erforderliche Hitze ohne Veränderung zu ertragen, und dieselben zwischen das Brennmaterial oder in den Bereich der Flamme zu stellen. Die Substanz der Tiegel darf dabei nicht auf die schmelzenden Körper einwirken können. Nicht allein die Substanz muss möglichst trocken angewandt werden, weil sonst bei rascher Verwandlung der Feuchtigkeit in Dampf, die Masse sehr leicht, indem sie sich aufbläht, übersteigt, sondern auch die Tiegel müssen, wenn sie aus porösen Stoffen, wie aus Thon (z. B. die hessischen Tiegel), Graphit u. s. w. bestehen, langsam und vollständig, unmittelbar vor der Anwendung getrocknet sein. Bei Benutzung grösserer Tiegel, die leicht Risse durch ungleichmässige Ausdehnung erhalten, thut man gut, nachdem dieselben auf einen Fuss in den Ofen gestellt und mit todten Holzkohlen umschüttet sind, das Feuer oben aufzulegen und allmählig von oben nach unten sich verbreiten zu lassen. Wenn alle Kohlen in Brand sind, schüttet man neue Kohlen oder Kohks auf und öffnet die Aschenfallthür sowie die Verbindung mit dem Rauchrohr. Das Brennmaterial muss in nicht zu groben und nicht zu feinen Stücken bestehen; gewöhnlich ist die Grösse von 1 bis 3 Cubikzoll, je nach der Grösse

¹⁾ Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXVI, S. 321.

der Ofen steigend, zu empfehlen. Es muss leicht zwischen Tiegel und Ofenwand niedersinken; deshalb darf der Durchmesser der Stücke in keiner Richtung mehr als höchstens $\frac{2}{3}$ dieses Abstandes betragen. Vor zu häufigem Anrühren und Zusammenstossen des Brennmaterials, namentlich bei Torf- und Holzkohlen, hat man sich sehr zu hüten, weil diese sich leicht so dicht lagern, dass der erforderliche Luftzug gehemmt wird; eben so sehr hat man aber darauf zu achten, dass das Feuer nicht hohl brennt, weil sonst der kalte Luftstrom, zwischen den Rosten eintretend, einzelne Theile des Tiegels erheblich abkühlt und fast mit Sicherheit das Zerspringen der besten Tiegel verursacht. Porcellantiegel, namentlich glasierte, sind so empfindlich gegen ungleichförmige Erhitzung, dass, wenn es der zu erreichenden Temperatur halber irgend angeht, man dieselben am besten in nicht viel grössere hessische Tiegel einsetzt und den Zwischenraum mit weissem Quarzsand ausfüllt. Wählt man statt des Quarzsandes Eisenfeile oder auch gepulverte Drehspähne, so erreicht man leichter eine hohe Temperatur im inneren Tiegel. Silbertiegel sollte man nicht allein, weil sie bei unerwarteter Zunahme der Lebhaftigkeit der Verbrennung der Holzkohlen leicht schmelzen, sondern auch weil sie bei mässigerer Hitze schon sehr spröde im Feuer werden, nie direct im Kohlenfeuer erhitzen, sondern eben so wie Platintiegel, die gar nicht in Kohlen gestellt werden dürfen wegen Bildung von Kohlenplatin und Anschmelzen der Asche, stets in dünne eiserne oder Thontiegel stellen, nachdem man vorher den Boden der letzteren mit gebrannter Magnesia bedeckt hat. Ehe man die Tiegel in dem Ofen auf den Fuss setzt, bedeckt man letzteren mit feinem weissen Quarzsand oder auch mit feinem Kohlenpulver um das sonst fast nie ausbleibende Zusammenschmelzen zu verhindern.

Bei dem Schmelzen von Metallen im Tiegel ist man, namentlich wenn dieselben in feinvertheiltem Zustande eingesetzt werden, häufig genöthigt einen »Fluss« (s. d. Art. Bd. III, S. 169) anzuwenden, um das Zusammenlaufen der einzelnen Partikel zu befördern. Ist das Metall ein leicht oxydirbares, so pflegt man schwarzen Fluss zu benutzen, der die oxydirte Oberfläche reducirt. So ist es z. B. nur mit Hilfe von schwarzem Fluss möglich, Bleischrot einzuschmelzen, weil sonst die oxydirte Oberfläche das Metall jedes Kornes von dem andern getrennt hält und selbst starkes Rühren nur eine sehr unvollständige Vereinigung des Metalls bewirkt. Häufig dient der Fluss auch zugleich als Decke, um die Einwirkung der Luft während des Schmelzens zu hindern, hierzu benutzt man oft Borax, Kochsalz oder Salmiak, Fette u. dergl. oder auch Holzkohlenpulver, sogenannte »Stübbe«, oder Pulver von nicht backenden Steinkohlen, wo man zu leichtes Wegbrennen der Holzkohle fürchtet. Bei der Anfertigung von Metalllegirungen befolgt man sehr verschiedene Vorschriften, um die Mischung möglichst gleichförmig zu machen und von den einzelnen Metallen möglichst wenig durch Abbrand zu verlieren. Als allgemeine Regel lässt sich nur aufstellen, dass man durch mehrmaliges Umschmelzen eine gleichmässiger Mischung der Bestandtheile erzielt und dass man kein Metall oder keine Legirung heisser ausgiessen soll, als eben erforderlich, damit es genügend flüssig während des Einlaufens in die Form bleibe. Der Guss in übermässiger Hitze veranlasst nicht allein ein übermässiges Schwinden und Einsinken bei der Abkühlung, er bewirkt nicht nur, dass die zuerst erstarrten Aussenflächen des Gussstücks dem spät erstarrenden inneren Theil nur unvoll-

ständig folgen können, wo durch starke Spannung oft ein Springen bei und nach der Abkühlung erfolgt und grosse Porosität der Masse veranlasst wird, sondern er begünstigt auch die Ausscheidung krystallinischer, schwerer schmelzbarer Legirungen in der leichter schmelzbaren, zuletzt erstarrenden Masse, welches in den meisten Fällen nicht wünschenswerth ist, beim Kanonenguss freilich gesucht wird. Das Zink verliert durch heissen Guss seine Dehnbarkeit so, dass es sehr schwierig zu walzen ist, und zugleich wird es weit weniger angreifbar durch Säuren (Bolley). Das Letternmetall zeigt nach dem Erstarren, wenn es zu heiss gegossen worden ist, einen feinkörnigen grauen Bruch und ist selbst bei Anwendung von viel Antimon ziemlich weich, in dünnen Lettern langsam biegsam, während möglichst kalt gegossen dasselbe einen grob krystallinen Bruch zeigt, nicht gebogen werden kann ohne kurz abzubrechen, und bei guter Composition mit dem Messer keine zusammenhängende Spähne zu schneiden gestattet und dabei einen knirschenden Ton hören lässt.

Bei den Legirungen von Kupfer mit Gold oder Silber zieht sich das edle Metall um so stärker nach der Mitte zusammen, je heisser man giesst und je langsamer die Erstarrung stattfindet. Hat man Metalle von sehr verschiedenem Schmelzpunkt zu legiren, so ist es am besten, erst eine Legirung der schwer schmelzbaren mit wenig von dem leicht schmelzbaren herzustellen, indem man das schwer schmelzbare Metall entweder zuerst allein schmilzt und dann allmählig das leichter schmelzbare zusetzt, mit der Vorsicht, dass dadurch keine Erstarrung erfolgt, oder man schmilzt das leichter schmelzbare und setzt allmählig das schwerer schmelzbare hinzu, welches sich dann in letzterem auflöst. Das letztere Verfahren ist jedoch seltener rathsam, weil dabei viel des leichter schmelzbaren Metalls oxydirt zu werden pflegt, aber bei Zusammenschmelzen der Legirung mit mehr von dem leichter schmelzbaren Metall ist diese Methode in der Regel brauchbar (s. Art. Neusilber, Bd. V, S. 534; Messing, Bd. V, S. 211; Geschützmetall, Bd. III, S. 466).

Die Scheidungsprocesse in der Metallurgie sind fast sämmtlich auf die Schmelzung, die chemische Einwirkung der schmelzenden Körper auf einander, oder auf Einwirkung des Kohlenstoffs, wie anderen Brennmaterials oder des Sauerstoffs der überschüssig zugeführten atmosphärischen Luft, auf die zu reducirenden oder zu oxydirenden Bestandtheile des Schmelzgutes und auf die endliche Scheidung der Producte durch ihre specifische Schwere im geschmolzenen Zustande basirt. Die meisten dieser Processe pflegen auch nicht in Tiegeln, sondern in Oefen, wo Brennmaterial und Erz gemengt verarbeitet wird, oder wo die Flamme direct das Erz in den Flammöfen umspült, vorgenommen zu werden.

Bei allen Erzschnmelzungen, deren Zweck stets die Gewinnung regulinischen Metalles ist, hat man in der Regel die aus Silicaten von Erden und Alkalien bestehende Gangart zu entfernen; sie wird, wo nöthig, mit Hülfe passenden Zuschlages zu glasartigen Massen, den Schlacken, zusammengeschmolzen. Der Schwefelgehalt der Erze ist sehr häufig, und die Schwefelmetalle pflegen leicht zu einer homogenen Masse zusammenzuschmelzen; diese wird Stein genannt. Ist mehr Metall vorhanden, als von dem Schwefel gebunden werden kann, so sammelt sich dies unter der Schlacke und dem Stein metallisch als *Regulus*. Ist viel Arsen und Antimon zugegen, so scheidet sich zwischen Stein und regulinischem

Metall noch eine, jene Metalle enthaltende Schicht ab, welche Speise heisst. In besonderen Fällen findet jedoch diese Scheidung nicht in der angegebenen Schürfe statt. So schmilzt z. B. Blei und Schwefelblei in allen Verhältnissen zusammen und manche Schlacken lösen Schwefelzink in grosser Menge.

Die Metallurgen theilen die üblichen Schmelzungen, je nach den chemischen Aenderungen, welche sie dabei erzielen, in vier Classen:

1. die oxydirende Schmelzung,
2. die reducirende,
3. die solvirende,
4. die präcipitirende.

Diesen kann man noch anreihen das Separationsschmelzen und das Umschmelzen, z. B. des Roheisens u. s. w.

Durch die oxydirende Schmelzung bezweckt man die Ueberführung der im Schmelzgut vorhandenen, am leichtesten oxydirbaren Stoffe, und dadurch ihre Trennung von den minder oxydablen Metallen. Ist der oxydirte Körper flüchtig, so entweicht er in Dampf- oder Gasform, z. B. die aus dem Schwefel sich bildende schweflige Säure, auch Antimon und Arsen werden auf dieselbe Weise entfernt. Wenn der oxydirte Körper bei der gegebenen Temperatur flüssig ist oder durch Zusatz einer anderen Substanz flüssig gemacht werden kann, schwimmt er auf dem darunter sich sammelnden weniger oxydablen Metall und kann davon im geschmolzenen Zustande abgezogen oder nach dem Erkalten abgesprengt werden. Sie pflegt sich wegen der convexen Oberfläche der geschmolzenen Metallmasse an den Rand zu ziehen, wozu der heftige, auf die geschmolzene Masse geleitete Luftstrom ebenfalls beiträgt. Das beste Beispiel einer solchen Schmelzung giebt das Abtreiben von silberhaltigem Blei (s. Art. Abtreiben 2. Aufl. Bd. I, S. 63). Ist die oxydirte Substanz unschmelzbar, so pflegt sie sich ebenfalls auf dem geschmolzenen Metall zu sammeln und muss abgezogen werden.

Man benutzt nicht nur die atmosphärische Luft, indem man dieselbe mittelst eines starken Gebläses auf das im Flammofen schmelzende Gut leitet, als Oxydationsmittel, sondern auch andere Substanzen, welche die Eigenschaft besitzen, im schmelzenden Zustande Sauerstoff an leicht oxydirbare Körper abzugeben, z. B. Bleioxyd, schwefelsaures Eisen und Kupferoxyd, basisch kieselensaures Eisenoxydul und Salpeter.

Im Allgemeinen kann man den Satz aufstellen, dass beim Zusammenschmelzen von Oxyden der schweren Metalle mit Metallen, mit Ausnahme derjenigen der edlen Metalle, stets wenigstens eine theilweise Oxydation des Metalles erfolgt, und dass die Menge des neugebildeten Oxydes von der relativen Menge des angewandten Oxydes und von dem Grade, in welchem sich das Metall elektropositiv zum Oxyd oder umgekehrt das Oxyd elektronegativer zum Metall verhält, abhängt (Scheerer¹⁾. Die Wirkung des Bleioxyds auf Schwefelmetalle haben wir genau durch Berthier's²⁾ Untersuchungen kennen gelernt.

Die schwefelsauren Salze des Kupfers und Eisens wirken ähnlich wie schwefelsaures Bleioxyd (Mitscherlich³⁾. Das basisch-kieselensaure Eisenoxydul, $6 \text{ Fe O} + \text{Si O}_2$ das Eisenoxydulsubsilicat der Metallurgen,

¹⁾ Dessen Metallurgie Bd. I, S. 18. — ²⁾ Pogg. Annal. d. Phys. Bd. XV, S. 278, aus Annal. de chim. T. XXXIX, p. 254. — ³⁾ Lebr. d. Chem. 2te Aufl. Bd. II, 2te Abth., S. 286.

dient bei dem Frischprocess des Gusseisens zu Stabeisen vorzüglich zur Oxydation von darin enthaltenem Schwefel, Silicium und Kohle (s. Art. Eisen).

Die reducirende Schmelzung bezweckt die Trennung des Sauerstoffs von oxydirten Metallverbindungen, und dienen als Reductionsmittel fast nur Kohle, Kohlenoxyd, Kohlenwasserstoff und Wasserstoffgas, ausserdem in Eisenhohöfen das sich bildende Cyankalium (s. Art. Gichtgase, Bd. III, S. 491). Die Desoxydation der Oxyde, des Bleies, Wismuths, Antimons, Nickels, Kobalts, Kupfers findet schon bei mehr oder minder starker Rothgluth, die der Mangan-, Chrom-, Zinn-, Zinkoxyde erst bei Weissgluth statt, und zwar ist eine höhere Temperatur erforderlich, wenn nur Kohle und Kohlenoxyd einwirken, als wenn gleichzeitig Kohlenwasserstoff und Wasserstoff mitwirken.

Bei der solvirenden Schmelzung bezweckt man, durch Zusatz von Bleioxyd, Kieselerde, Alkali- und Erdsalzen mancher kieselsaurer Verbindungen (Schlacken) oder von Schwefelmetallen gewisse Theile des Schmelzgutes in Gemeinschaft mit diesen in feurigen Fluss zu bringen.

Bleioxyd löst die meisten Oxyde mit Leichtigkeit auf (s. Art. Abtreiben). Kieselerde kann im reinen Zustande nützlich sein, um Erden und Metalloxyde in glasartige Massen zu verwandeln, auch kieselerdehaltige Gemenge wie Granit dienen oft zu demselben Zwecke, Flusspath macht kieselerdereiche Erze leichtflüssig. Borax ist in den meisten Fällen zu kostspielig, aber ein sehr wirksames Lösungsmittel. Die durch richtige Beschickung gebildeten glasartigen Schlacken, kieselsaure Verbindungen der Erden, Alkalien und Metalloxyde, vermögen häufig noch viel Oxyde zu lösen, und finden deshalb eine ausgedehnte Anwendung bei dem solvirenden Schmelzen.

Von den Metallen dient das Blei, um aus Schwefelmetallen Gold und Silber auszuziehen. Werden z. B. 11 Thle. Blei mit 3 Thln. gold- und silberhaltigem Schwefelkupfer zusammengeschmolzen, so bildet sich ein mechanisches Gemenge von zwei Legirungen, deren eine 1 Thl. Blei auf 3 Thle. Kupfer und nur sehr wenig Gold und Silber enthält, die andere besteht aus dem übrigen Blei mit fast allem Gold und Silber. Erwärmt man die Masse nach dem Erstarren vorsichtig, so fliesst das gold- und silberhaltige Blei ab, während die Kupferlegirung in Schwammform ungeschmolzen zurückbleibt (s. Art. Saigern, Bd. VII, S. 55.)

Durch Zusatz von Schwefeleisen zu Erzen, die nur wenig Silber und Gold und viel Bergart enthalten, kann man aus denselben das Gold und Silber ausziehen, welches sich mit dem schmelzenden Stein vereinigt und aus diesem durch Schmelzen mit Blei gewonnen werden kann.

Unter präcipitirender Schmelzung versteht man die Trennung eines Metalls von Schwefel durch Schmelzen mit einem anderen Metall, welches grössere Verwandtschaft zu dem Schwefel besitzt. So wird z. B. das Blei aus schmelzendem Schwefelblei durch Eisen präcipitirt.

Von den Metallen: Kupfer, Eisen, Zinn, Zink, Blei, Silber, Antimon, Arsen, hat das erste die stärkste, das letzte die schwächste Affinität zum Schwefel, die übrigen verhalten sich der Reihenfolge nach ähnlich. Je weiter zwei Metalle in dieser Reihe von einander abstehen, desto leichter, je näher sie einander stehen, desto weniger leicht entschweifeln, präcipitiren, die dem Kupfer am nächsten stehenden Metalle die dem Arsen zunächst gestellten Schwefelmetalle (Fournet).

Bei der praktischen Ausführung der metallurgischen Schmelzprocesse pflegen einige, bisweilen alle, hier neben einander erwähnten Schmelzungen gleichzeitig stattzufinden. Schmilzt man z. B. ein Erz, welches aus Schwefelblei mit eingemengter Gebirgsart besteht, mit Eisenoxyd und einer zweckmässig gewählten Schlacke, so solviren letztere die Gebirgsart, das Eisenoxyd wird zu Oxydul reducirt, wirkt oxydirend auf einen Theil des Schwefels des Schwefelbleies, der als schweflige Säure entweicht, und das sich bildende metallische Eisen präcipitirt das Blei aus dem noch übrigen Schwefelblei.

Separationsschmelzen nennt man das Aussaigern, die Bildung von Schwefelmetallen oder Arsenmetallen, um dadurch gleichsam ein neues Erz zu bilden, welches das zu gewinnende Metall in concentrirteren Zustande als das gebrochene Erz enthält. Man kann jedoch diese Schmelzen füglich den solvirenden Schmelzen in den meisten Fällen zurechnen.

Schmelzfarben, Emailfarben sind schmelzbare Farben zum Färben von Glas, Porzellan, Email u. dgl. (s. u. Email).

Schmelzöfen s. Oefen (Bd. V, S. 629).

Schmelzpulver, Schnellfluss, Baumé's Schnellfluss. Mit diesem Namen bezeichnet man ein Gemenge von 3 Thln. Salpeter, 1 Thl. Schwefel und 1 Thl. Sägespäne, welches sich leicht anzünden lässt und mit solcher intensiven Wärmeentwicklung verbrennt, dass ein darin befindliches Stückchen Kupfer oder Silber unter Bildung von Schwefelmetall augenblicklich schmilzt.

Schmelzpunkt ist die Temperatur, bei der ein starrer Körper durch Zuführung von Wärme in den flüssigen Zustand übergeführt, oder geschmolzen wird. Wird umgekehrt einer Flüssigkeit Wärme entzogen, so tritt bei manchen leicht, unter passenden Umständen wohl bei allen, ein Erstarren oder Festwerden ein. Die Temperatur, bei der dies geschieht, heisst Erstarrungspunkt oder Gefrierpunkt.

Die Erscheinungen, welche beim Schmelzen auftreten, sind keineswegs bei allen Körpern dieselben, manche bleiben vollkommen fest, elastisch, spröde bis zum Schmelzpunkte, wie z. B. das Eis, andere werden beim Erwärmen, ehe sie schmelzen, weich, verlieren ihre Elasticität, wenigstens grösstentheils, wie z. B. Glas, Eisen. Die meisten Körper dehnen sich im Momente des Schmelzens aus, d. h. sie haben bei der Temperatur des Schmelzpunktes als flüssige Körper ein grösseres Volumen oder eine geringere Dichte, als ihr Volumen oder ihre Dichte bei dieser Temperatur im festen Zustande ist; andere, wie namentlich das Eis, ziehen sich beim Flüssigwerden zusammen.

Wird ein starrer Körper bis zu seinem Schmelzpunkte erhitzt, und wird ihm noch ferner Wärme zugeführt, so sieht man jetzt die Temperatur nicht mehr steigen; die zugeführte Wärme wird dazu verwendet, die Cohäsion des festen Körpers zu überwinden, ihn flüssig zu machen oder zu schmelzen. Die zugeführte Wärme wird, wie man sagt, gebunden oder latent, durch das Thermometer nicht unmittelbar erkennbar.

Die Mittheilung dessen, was die Erfahrung über die aus diesen Erscheinungen sich ergebenden Fragen gelehrt hat, ist der Gegenstand dieses Artikels, wobei aber einentheils die durch chemische Zersetzung

herbeigeführte Schmelzung unter „Schmelzen“, und die Bestimmung der latenten Wärme dem Artikel Wärme vorbehalten bleibt.

Wir behandeln zuerst die Frage: ist der Schmelzpunkt eine bei derselben Substanz von äusseren Umständen unabhängige Temperatur, oder hängt er von solchen ab und wie?

Bis vor wenigen Jahren war man der Ansicht, der Schmelzpunkt sei von äusseren Umständen unabhängig, eine Constante für eine gegebene Substanz, bis James Thomson¹⁾ darauf aufmerksam machte, dass der Schmelzpunkt des Eises nach der sogenannten mechanischen Theorie der Wärme von dem Drucke, unter welchem das Eis steht, abhängig sein müsse, welches William Thomson²⁾ bald darauf experimentell bestätigte. Er füllte den Oerstedt'schen Wassercompressionsapparat mit Wasser und klaren Eisstücken, zwischen welche er ein empfindliches Aetherthermometer und ein Manometer brachte. Die Temperatur des Gemenges sank, als der Druck vermehrt wurde. Er fand:

| Beobachteter Druck | Temperaturerniedrigung | | Differenz |
|--------------------|------------------------|-----------|-----------|
| | beobachtet | berechnet | |
| 8,1 Atmosph. | 0,0106 F. | 0,0112 F. | + 0,006 |
| 16,8 „ | 0,0232 „ | 0,0238 „ | + 0,006 |

Die beobachteten Temperaturen sind hier die Schmelzpunkte, welche also bei Wasser tiefer sinken, wenn der Druck grösser wird.

Die Formel, welche die mechanische Wärmetheorie für die Temperaturveränderung dt bei einer Erhöhung des Drucks um dp giebt, ist nach Clausius:

$$dt = \frac{a + t}{A} \frac{\gamma - \lambda}{L} dp.$$

wo

t die Temperatur,

$a = 273^{\circ} \text{C.}$,

A das mechanische Aequivalent der Wärmeeinheit = 423,55 Kilogrammometer,

L die latente Wärme der Flüssigkeit,

γ das Volumen von einer Masseneinheit des flüssigen Körpers,

λ das Volumen von einer Masseneinheit des festen Körpers,

dp aber die Zunahme des Drucks auf die Flächeneinheit ist.

Man sieht, dass diese Formel für eine Erhöhung des Druckes eine Erhöhung der Temperatur, also ein Steigen des Schmelzpunktes giebt, wenn $\gamma > \lambda$, d. h. wenn der schmelzende Körper sich ausdehnt, dagegen eine Erniedrigung, wenn sich der betrachtete Körper beim Schmelzen zusammenzieht, wie dies beim Eis der Fall ist.

Für Wasser hat man, wenn man als Einheiten das Meter und das Kilogramm nimmt:

$$\gamma = 0,001000$$

$$\lambda = 0,001092$$

$$L = 80.$$

¹⁾ Edinb. Trans. T. XVI, Part. 5. 1850. — ²⁾ Phil. Mag. [3.] T. XXXVII, p. 128.

Will man endlich die Druckerhöhung in Atmosphären messen, so hat man für dp in obige Formel

$$10336 dp$$

zu setzen. Damit und mit $t = 0$ wird obige Formel

$$dt = - 0,00766 dp$$

in Celsius'schen Graden, oder für Fahrenheit'sche

$$dt = - 0,0138 dp.$$

Nach dieser Formel sind die oben berechneten Werthe bestimmt.

In neuester Zeit hat Mousson¹⁾ die obigen Versuche wiederholt und gefunden, dass der Schmelzpunkt des Eises für die Zunahme des Druckes um eine Atmosphäre um $0,00747^{\circ}$ C. sinkt, wofür die Theorie $0,00766^{\circ}$ C. giebt. Er brachte es aber auch noch dahin, durch Vergrößerung des Drucks den Schmelzpunkt soweit zu erniedrigen, dass er bis -18° C. sank, d. h. er brachte Eis bei dieser Temperatur durch erhöhten Druck zum Schmelzen. Die Grösse des Druckes, bei welchem dies eintrat, konnte nicht bestimmt werden.

Dass der Schmelzpunkt bei Körpern, welche sich beim Flüssigwerden ausdehnen, bei zunehmendem Drucke höher steigt, hat Bunsen²⁾ schon früher bei Wallrath und Paraffin nachgewiesen, dasselbe ist neuerdings von Hopkins für Wachs, Stearin und Schwefel gezeigt worden.

Aus diesem ergibt sich also, dass die Temperatur des Schmelzens eines Körpers von dem Drucke abhängt, unter welchem er steht, dass aber, so weit man die Sache untersucht hat, und wie aus obiger Formel hervorgeht, eine Vermehrung des Druckes um selbst mehrere Atmosphären diese Temperatur nur sehr wenig ändert, so dass man in der Regel von der Betrachtung dieses Druckes ganz absehen kann. Für die strenge Wissenschaft wird man aber als Schmelzpunkt eines Körpers die Temperatur definiren, bei welcher er unter dem Drucke einer Atmosphäre schmilzt.

Unmittelbar an die Frage nach dem Schmelzpunkte reiht sich die Frage nach dem Erstarrungspunkte, d. h. nach der Temperatur, bei welcher der flüssige Körper durch Entziehen von Wärme fest wird. Fahrenheit hat wohl zuerst beobachtet, dass man Wasser weit unter den Schmelzpunkt des Eises oder unter 0° abkühlen könne, ohne dass es gefriert. Er hatte Regenwasser in einer Glaskugel während des Kochens luftleer eingeschlossen, und fand dasselbe bei einer Kälte von ungefähr -10° C. noch flüssig. Als er die Spitze der angeschmolzenen Röhre abbrach, so dass Luft Zutreten konnte, füllte sich die Kugel plötzlich mit Eis. Dieser Versuch wurde später vielfach wiederholt und wird jetzt gewöhnlich so angestellt. Man bringt reines Wasser in eine Glasröhre, welche in eine feine Spitze ausgezogen ist, erhitzt dieses Wasser bis es siedet, und schmilzt während des Siedens die feine Spitze zu. Um die Temperatur beobachten zu können, ist zuvor ein Thermometer so in die Glasröhre eingeschmolzen worden, dass seine Kugel in das Wasser taucht. Diese Glasröhre mit Wasser setzt man in eine Kälte machende Mischung, und kann auf diese Weise das ruhig stehende Wasser bis zu -12° C. und -15° C. erkalten, ohne dass es gefriert. Eine Erschütterung reicht aber hin, um jetzt ein rasches Erstarren hervorzurufen, wobei die Temperatur schnell auf 0° steigt. Dasselbe gelingt in einer offenen Röhre, wenn man

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. CV, S. 161. — ²⁾ Pogg. Annal. Bd. LXXXI, S. 564.

das Wasser mit einer Schicht Oel bedeckt, wie Gay-Lussac gezeigt hat. Mousson zeigte, dass Wasser in ganz kleinen Kügelchen unter $\frac{1}{2}$ Millimeter Durchmesser auf Sammt, feinbestäubter Oberfläche und anderen von Wasser nicht benetzten Flächen weit unter 0° abgekühlt werden kann, ohne dass es gefriert. Berührung mit einer Nadel führt das Erstarren herbei. Wasser in Capillarröhren von Durchmessern unter 0,7 Millimeter erstarrte nicht bei einer Temperatur, die -5° C. bis -7° C. betrug, während es in Röhren von mehr als 0,9 Millimeter Durchmesser gefroren war. In den ersten Röhren brachten auch Erschütterungen kein Erstarren hervor.

Alle diese Erscheinungen zeigen, dass beim Wasser unter Null zwei Gleichgewichtszustände der Moleküle möglich sind; bei dem ersten ist es flüssig, bei dem zweiten ist es fest; der erste ist labil, und jede Bewegung der Wassertheilchen gegen einander führt dieselben in die zweite stabile Gleichgewichtslage, der des festen Eises.

Jede äussere Ursache, welche die Bewegung der Wassertheilchen hindert, ist eine Erschwerung des Gefrierens, des Ueberführens in den stabilen Gleichgewichtszustand. Ist Luft vorhanden, so wird diese zum Theil absorbirt, wenn die Temperatur sinkt, und verhindert so die Ueberschmelzung, d. h. das Flüssigbleiben unter Null. Bei kleinen Kügelchen oder dünnen Wasserfäden in Haarröhrchen ist die Oberfläche weniger beweglich als die inneren Theilchen, und die Theilchen der Oberfläche werden also die neue Anordnung der Theilchen im Inneren, welche das Erstarren erfordert, um so mehr verhindern, je grösser die Oberfläche gegen das Volumen ist, je kleiner die Durchmesser der Kügelchen oder der Haarröhrchen sind. Damit erklärt sich auch das Dasein von Dampfbläschen in der Atmosphäre dort, wo die Temperatur weit unter Null liegen muss, und wo das Vorhandensein solcher Dampfbläschen optische Erscheinungen als nothwendig verlangen.

Eine Ueberschmelzung, d. h. ein Flüssigbleiben bei Temperaturen unter dem Schmelzpunkte, hat man auch bei anderen Körpern beobachtet, so bei Schwefel, Phosphor, Zinn. Von dem erstgenannten hat Frankenheim mikroskopische Kügelchen, Wochen lang der Luft und dem Staube ausgesetzt, flüssig gesehen. Ueberall aber stellt sich beim Erstarren der Schmelzpunkt schnell wieder her, wenn nicht, wie man dies beim Stearin beobachtet hat, in der Nähe des Schmelzpunktes sich verschiedene isomere Zustände bilden. Abgesehen hiervon, ist also der Erstarrungspunkt und der Schmelzpunkt dieselbe Temperatur.

Bei Wasser, welches Salz in nicht zu grosser Menge aufgelöst enthält, liegt, nach Despretz¹⁾, der Erstarrungspunkt tiefer als bei reinem Wasser. Die Auflösung lässt sich selbst unter Umrühren ein und mehrere Grade unter den Erstarrungspunkt abkühlen; beim Erstarren scheidet sich Eis aus und die Temperatur steigt, aber nicht auf Null, sondern auf eine von der Art und Menge des aufgelösten Salzes abhängige Temperatur unter Null.

Das Weich- und Biegsamwerden vor dem Schmelzen kann bei den zusammengesetzten Körpern, wie z. B. beim Glas, vielleicht davon herrühren, dass der eine der Gemengtheile schmilzt und mit den andern, noch starren Theilen, mit welchen er innig gemengt ist, einen Körper bildet,

¹⁾ Compt. rend. 1837, T. II, p. 19; Pogg. Annal. Bd. XLI, S. 492.

dessen Eigenschaften zwischen denen der festen und der flüssigen Körper in der Mitte stehen. Diese Erklärung passt aber nicht mehr dort, wo man es mit einem einfachen Körper zu thun hat, wie beim Eisen oder Platin. Beim ersten hat man noch die Erklärung versucht, dass in den Poren eine theilweise Oxydation eingetreten, und dass so zwischen die festen Eisentheile in hoher Temperatur geschmolzene Eisenoxyduloxydtheile treten, welche die Bildfähigkeit des roth- oder weisswarmen Eisens bedingen; beim Platin wäre aber diese Erklärungsweise durchaus nicht zulässig, wie auch die grosse Ductilität mancher Metalle weit unter ihrem Schmelzpunkte dieser Anschauungsweise entgegtritt. Das Weichwerden vor dem Schmelzen zeigt sich häufig bei amorphen Körpern z. B. Harz u. dergl.

Die meisten Körper dehnen sich im Momente des Schmelzens aus, manche dagegen ziehen sich zusammen. So hat Eis von 0° ein grösseres Volumen als Wasser von 0°, und schwimmt daher auf diesem; eine bekannte Erfahrung. Für Eis beträgt die Ausdehnung beim Gefrieren nach Thomson 0,09, Pl. Heinrich 0,105, Osann 0,079, Le Royer und Dumas 0,053, Plücker 0,09195, Brunner 0,0893, Kopp 0,102 des Volumens des Wassers bei 0° C.

Die Eigenschaft, beim Erstarren sich auszudehnen, ist noch bei mehreren krystallinischen Körpern beobachtet worden, so beim Wismuth, Kupfer. Beim Wismuth hat Marx diese Ausdehnung zu $\frac{1}{32}$ des Volumens ungefähr berechnet. R. Schneider hat aber seitdem nachgewiesen, dass diese Bestimmung unrichtig und wahrscheinlich zu gross ist für reines Wismuth. Nur für wenige Körper hat man die Grösse der Volumveränderung genau bestimmt. Die genauesten und vielfältigsten Messungen hat man von Kopp¹⁾. Nach ihm beträgt die Ausdehnung beim Schmelzen:

| | | Schmelzpunkt. |
|---|---------|---------------|
| Phosphor | 0,0343 | 44° C. |
| Schwefel-Krystalle von Girgenti | 0,0500 | 115 " |
| Wachs | 0,00423 | 64 " |
| Stearinsäure | 0,1100 | 70 " |
| Stearin | 0,0496 | 60 " |
| Krystallisirtes Chlorcalcium (CaCl + 6 aq.) | 0,0965 | 29 " |
| Neutrales Phosphorsaures Natron (2 Na O . H O . P O ₅ + 24 aq.) | 0,0509 | 35 " |
| Unterschwefligsaures Natron (Na O . S ₂ O ₂ + 5 aq.) | 0,0510 | 45 " |
| Rose's leichtflüssige Metalllegirung (2 Thle. Wismuth, 1 Thl. Zinn und 1 Thl. Blei) | 0,0155 | 95 bis 98° C. |

Nach Billel soll die Ausdehnung des Jods beim Schmelzen 0,2025 betragen; der Schmelzpunkt 107° C.

Die Temperatur, bei welcher ein Körper schmilzt, kann man so bestimmen, dass man einen Theil des Körpers schmilzt und dann den ungeschmolzenen Körper dieser Art in die geschmolzene Masse einbringt, dabei eine langsame Zuführung von Wärme einleitet, und nun sieht, welche Temperatur das gehörig bewegte Gemenge von festem und

¹⁾ Liebig's Annal. Bd. XCIII, S. 129.

flüssigem Körper annimmt. Soll der Schmelzpunkt richtig erkannt werden, so muss die Temperatur längere Zeit constant bleiben. Dies ist die gewöhnlich bei der Bestimmung des sogenannten Eispunktes gebräuchliche Beobachtungsweise, welche man auch dort, wo man Material genug hat, anwenden kann.

Häufiger wird die Beobachtung des Erstarrungspunktes ausgeführt, welcher nach dem oben Angeführten mit dem Schmelzpunkte zusammenfällt. Man lässt hierzu ein nicht zu kleines Quantum des zu untersuchenden Körpers schmelzen und beobachtet die Temperatur, welche ein in diesen getauchtes Thermometer zeigt. Beim langsamen Abkühlen tritt bei der Erstarrung ein längeres Verweilen des Thermometers ein und die hierbei stattfindende Temperatur ist der Schmelzpunkt.

Dieses Verfahren ist nur dort anwendbar, wo man eine hinreichende Menge der Substanz hat und wo die Temperatur die durch das Quecksilberthermometer angebbare nicht übersteigt.

Hat man nur sehr kleine Quantitäten der zu untersuchenden Substanz, so bringt man diese wohl in sehr dünnwandige vor der Lampe ausgezogene ganz feine Glasröhren, erhitzt diese langsam in Wasser, wenn der zu bestimmende Schmelzpunkt zwischen 0° und 100° C. liegt, und beobachtet, wann die Glasröhre durchsichtig wird. Diese Methode setzt also voraus, dass der feste Körper undurchsichtig und der flüssige in dünnen Schichten durchsichtig sei. Es ist klar, dass diese Methode den Schmelzpunkt etwas zu hoch geben muss, um so mehr, je dickwandiger die Glasröhre ist und je schneller das Wasser erwärmt wird.

Eine andere Methode, den Schmelzpunkt zu bestimmen, hat Bouis¹⁾ angewandt, welche für in Wasser nicht lösliche Substanzen anwendbar ist. Er zieht eine dünnwandige Glasröhre in eine sehr enge Röhre aus, und füllt den engeren Theil, der nach unten gekehrt wird, mit der geschmolzenen Substanz aus. Nach dem Erstarren bringt er diesen Apparat in Wasser, welches langsam erwärmt wird. Im Momente des Schmelzens wird die theilweise geschmolzene Substanz durch den Druck des Wassers in die Höhe getrieben, wenn sie, wie dies vorausgesetzt wird und bei den Versuchen von Bouis der Fall war, leichter als Wasser ist. Man bestimmt die Temperatur des Wassers, bei welcher diese Erscheinung eintritt.

Pohl bestimmt den Schmelzpunkt in folgender Weise: er taucht die Kugel eines empfindlichen Thermometers momentan in die geschmolzene Masse; nach dem Herausziehen wird sie mit einer dünnen Schicht der zu prüfenden Substanz überzogen sein, die meistens mit vorstehenden scharfen Kanten und Ecken versehen ist. Dieses Thermometer wird nun mittelst eines Korkes in einer unten zugeschmolzenen Glasröhre befestigt, so dass die Kugel wenigstens 6 Millimeter von dem Boden und einige Millimeter von der Seitenwand des Glasrohrs entfernt ist. Beim Erhitzen des Rohrs beobachtet man durch eine Loupe an den scharfen Kanten und Ecken das Eintreten des Schmelzens, und nimmt die hierbei beobachtete Temperatur für den Schmelzpunkt.

Bei der Bestimmung des Schmelzpunktes hat man, wie bei jeder Bestimmung einer Temperatur, die Angabe des Thermometers wegen der

¹⁾ Annal. de chim. et phys. [8.] T. XLIV, p. 162.

Temperatur des nicht eingetauchten Theils des Thermometers zu corrigiren, was für das Quecksilberthermometer nach der Formel

$$+ \frac{n(t - t_0)}{\alpha - (n - t_0)}$$

geschieht. In dieser ist

n die Zahl der Grade, welches das Quecksilber ausserhalb des geschmolzenen Körpers einnimmt,

t die Angabe des Thermometers,

t_0 die Temperatur der Umgebung, gewöhnlich des Zimmers, und

$\frac{1}{\alpha}$ die scheinbare Ausdehnung des Quecksilbers gegen das Glas, aus

welchem das Thermometer besteht, wofür man 6400 annehmen kann, wenn die Grade 100theilige sind.

Es ist zu bemerken, dass die Correction, welche diese Formel giebt, nothwendig zu gross ist, weil die Ableitung derselben annimmt, Quecksilber und Glas haben, so weit sie nicht eingetaucht sind, dieselbe Temperatur wie die umgebende Luft. Beobachtungen des Siedepunktes des Wassers einmal mit ganz eingetauchtem Stiele des Thermometers, das andere Mal mit mehr oder weniger eingetauchtem Stiele, haben nun ergeben, dass die Fehler der Correctionen bei dem gebrauchten Thermometer ungefähr $\frac{1}{8}$ der Correction betragen, so dass man für dieses Thermometer die obige Formel mit $\frac{7}{8}$ zu multipliciren hätte. Bei dieser Unsicherheit wird man auch statt der obigen Formel die genäherte

$$\frac{1}{\alpha} n(t - t_0) \text{ oder etwa } 0,000154 n(t - t_0)$$

gebrauchen können, welche Kopp anwendet. Nach der obigen Bemerkung würde aber die Correction noch genauer durch die Formel

$$0,000135 n(t - t_0)$$

gegeben, wo aber der Coefficient in etwas von der Dicke des Glases im Stiele des Thermometers abhängt.

Man darf diese Correction nicht als unbedeutend vernachlässigen, wie dies so häufig geschieht; sie beträgt z. B. bei der Bestimmung des Schmelzpunktes des salpetersauren Natrons bei Person nach seiner Rechnung $13^{\circ},9$, nach der zuletzt mitgetheilten Formel immer noch $11^{\circ},3$ C. Die erste Rechnung setzt den Schmelzpunkt auf $298 + 13,9 = 311^{\circ},9$, die zweite auf $309^{\circ},3$ C..

Für höher liegende Schmelzpunkte sollten die Angaben des gebrauchten Thermometers auf die des Luftthermometers reducirt werden, was wohl in den wenigsten Fällen geschehen ist, und in der Regel wird allerdings diese Correction ganz in die Fehler der Beobachtung und die Unsicherheit der ersten Correction fallen. So beträgt diese Correction für die Bestimmung des Schmelzpunktes des salpetersauren Natrons, welche Person gegeben hat, $1^{\circ},4$ C., wonach er den Schmelzpunkt auf $311,9 - 1,4 = 310^{\circ},5$ C. setzt, während die zweite Rechnung $309,3 - 1,4 = 307^{\circ},9$ C. giebt.

Für die Bestimmung solcher Körper, bei welchen wegen der hohen Temperatur das Quecksilberthermometer nicht mehr angewendet werden kann, hat man die verschiedenen pyrometrischen Methoden anzuwenden gesucht.

Die Angaben, welche man aus den älteren Versuchen mit dem

Wedgwood'schen Pyrometer reducirt hat auf die gewöhnliche Temperaturscale, haben keinen Werth; sie sind so weit weg von den später gefundenen Schmelzpunkten, wie z. B. 12000°C . für Eisen von 1500° bis 1600° , dass man diese Angaben nicht zu berücksichtigen hat. Den meisten Werth haben die Bestimmungen von Daniell, welcher die ungleiche Ausdehnung des Platins oder Eisens und des Graphits beobachtete, und die Bestimmungen von Pouillet, welche mit Hilfe eines Luftthermometers mit Platingefäß, und andere, wohl die meisten, welche mit einer thermoelektrischen Kette aus Eisen und Platin erhalten worden sind.

Auch die spezifische Wärme der Körper hat man benutzt, um mit Hilfe der Mischungsmethode die Temperatur eines Raumes zu bestimmen, in welchem ein Körper schmilzt; ebenso hat man auch den geschmolzenen Körper unmittelbar in Wasser gebracht und aus der Temperaturerhöhung die Schmelztemperatur zu bestimmen gesucht. Dass hier unsere nur mangelhafte Kenntniss der spezifischen Wärme bei höheren Temperaturen und die meist völlige Unkenntniss der latenten Wärme des geschmolzenen Körpers nur sehr unsichere Resultate erwarten lassen, ist klar.

Die Schmelzpunkte der Körper sind von den verschiedenen Beobachtern oft sehr verschieden angegeben, so z. B. für das Blei zu 282°C . (Newton), 262°C . (Biot), 326°C . (Person), 312°C . (Morveau), 332°C . (Dalton), 325°C . (Rudberg), 334°C . (Kupffer); die Angabe von Biot ist wahrscheinlich nach Graden Réaumur's, $262^{\circ}\text{R} = 328^{\circ}\text{C}$., was nahe mit Person's Angabe übereinstimmt.

Der Schmelzpunkt der Elemente ist sehr verschieden, vom Chlor, das noch nicht bei -110°C . fest wird, bis zum Bor und Kohlenstoff, die selbst vor dem Knallgasgebläse nicht haben geschmolzen werden können.

Auch bei den Metallen liegen die Schmelzpunkte zum Theil sehr niedrig (Quecksilber $-40,5^{\circ}\text{C}$., Kalium $+55^{\circ}\text{C}$., Natrium 90°C ., Lithium 180°C ., Zinn 230°C ., Blei 326°C ., Zink 415°C ., Silber 1000°C ., Gold 1200°C ., Eisen 1600°C .; noch höher die Schmelzpunkte von Nickel, Platin, Iridium u. a.). Bemerkenswerth ist das Verhalten der Metalllegirungen, die oft einen niedrigeren Schmelzpunkt haben als jedes der Metalle für sich; solche Legirungen zeigen oft zwei Erstarrungspunkte, nach Rudberg, indem sich Verbindungen nach bestimmten chemischen Proportionen abcheiden, so namentlich die Legirungen von Wismuth, Zinn, Blei, Zink, theils zu 2, zu 3 oder zu 4 vereinigt (s. die betreffenden Metalle und d. Art. Legirung Bd. IV, S. 811).

Wie bei den Elementen, liegen auch die Schmelzpunkte ihrer Verbindungen sehr verschieden (Schwefelwasserstoff -85° , Kohlensäure -56° , Zinnchlorid -45° , Einfach-Schwefelsäurehydrat $+10^{\circ}$, krystallisirtes Chlorkalcium 29° , krystallisirtes neutrales phosphorsaures Natron 35° , schwefelsaures Ammoniak 140° , essigsaures Kali 202° , salpetersaures Kali 339° , essigsaures Natron 319° , salpetersaures Natron 313°C .). Auch hier findet sich zuweilen bei Gemengen ein niedrigerer Schmelzpunkt als bei den einzelnen Salzen, z. B. bei Kali- und Natronsalzen (s. Bd. VII, S. 124 u. 163). Ein Zusammenhang zwischen Schmelzpunkt und Zusammensetzung ist noch nicht nachgewiesen. Kremers¹⁾ hat sich in neuerer Zeit mit Versuchen dieser Art beschäftigt; bei Vergleichung

¹⁾ Poggend. Annal. Bd. C, S. 261; Bd. CI, S. 277.

des Schmelzpunktes solcher Elemente und Verbindungen, welche nach ihrem chemischen Verhalten der gleichen Gruppe oder Triade angehören, fand er, dass die Schmelzpunkte von einem Körper zum andern mit sehr wenigen Ausnahmen sich in gleicher Richtung ändern. Die Resultate dieser Untersuchung sind aber noch nicht so weit gediehen, um einfache Schlüsse zu erlauben.

Bei den organischen Verbindungen liegen die Schmelzpunkte auch sehr verschieden; abgesehen von den bei gewöhnlicher Temperatur gasförmigen Körpern, haben einzelne Flüssigkeiten, z. B. Alkohol, einen noch unter -100°C . liegenden Schmelzpunkt; andere starre organische Körper zersetzen sich schon unterhalb des Schmelzpunktes, der deshalb hier unbekannt ist, so Holz, Stärkmehl u. a. Der Gedanke liegt nahe, ob bei homologen Verbindungen sich nicht auch constante Unterschiede im Schmelzpunkte zeigen, wie dies hinsichtlich des Siedepunktes (s. d. A.) der Fall ist. Dumas machte zuerst bei den fetten Säuren $\text{C}_n\text{H}_{2n}\text{O}_4$ darauf aufmerksam, dass mit dem Werth von n auch der Schmelzpunkt steige; aber das ist nicht einmal immer der Fall, und dann ist die Differenz oft eine sehr verschiedene, wie aus nachstehender Reihe hervorgeht.

| | Schmelzpunkt |
|---|-----------------------------|
| Ameisensäure $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ | unter 0°C . |
| Essigsäure $\text{C}_4\text{H}_4\text{O}_4$ | + 16 " |
| Buttersäure $\text{C}_8\text{H}_8\text{O}_4$ | nicht bei -20 " |
| Valeriansäure $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_4$ | nicht bei -15 " |
| Capronsäure $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{O}_4$ | nicht bei -19 " |
| Oenanthylsäure $\text{C}_{14}\text{H}_{14}\text{O}_4$ | nicht bei -17 " |
| Pelargonsäure $\text{C}_{18}\text{H}_{18}\text{O}_4$ | + 31 " |
| Caprinsäure $\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{O}_4$ | + 27 " |
| Coccinsäure $\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{O}_4$ | 35 " |
| Laurostearinsäure $\text{C}_{24}\text{H}_{24}\text{O}_4$ | 43 " |
| Myristinsäure $\text{C}_{28}\text{H}_{28}\text{O}_4$ | 54 " |
| Behenmargarinsäure $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4$ | 55 " |
| Stilistearinsäure $\text{C}_{30}\text{H}_{30}\text{O}_4$ | 61 " |
| Palmitinsäure $\text{C}_{32}\text{H}_{32}\text{O}_4$ | 62 " |
| Stearinsäure $\text{C}_{36}\text{H}_{36}\text{O}_4$ | 69 " |
| Arachinsäure $\text{C}_{40}\text{H}_{40}\text{O}_4$ | 75 " |
| Behensäure $\text{C}_{44}\text{H}_{44}\text{O}_4$ | 76 " |
| Cerotinsäure $\text{C}_{54}\text{H}_{54}\text{O}_4$ | 79 " |
| Melissinsäure $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{O}_4$ | 88 " |

Man sieht, dass hier die kohlenstoffreichere Säure oft selbst einen niedrigeren Schmelzpunkt hat, das zeigt sich namentlich bei den unteren Gliedern der Reihe; aber auch bei den späteren Gliedern steigt der Schmelzpunkt für C_2H_2 ganz verschieden: um 8°C . (Caprinsäure, Coccinsäure und Laurostearinsäure), bei anderen um 6° bis 7°C . (Palmitin-, Stearin-, und Arachinsäure); bei Cerotin- und Melissinsäure um 3°C , während er wieder bei anderen sich kaum um 1°C . verändert (Arachin- und Behensäure). Bei den unteren Gliedern zeigen sich ja noch grössere Abweichungen, selbst eine Abnahme des Schmelzpunktes bei steigendem Atomgewicht, so zwischen Essigsäure und Buttersäure um mehr als 36°C . u. a. m. Selbst wenn man annimmt, dass die Schmelzpunkte zum Theil sehr wenig genau bestimmt sind, lässt sich hier keine constante Differenz herausfinden; möglich, dass manche Fettsäuren Gemenge sind, deren Schmelzpunkt nicht das Mittel der Bestandtheile ist (s. unten).

Dasselbe negative Resultat wie bei den fetten Säuren ergibt sich bei anderen homologen Reihen:

| | | | |
|---------------|-------------------|-----------|--------|
| Angelikasäure | $C_{10}H_{18}O_4$ | | 45° C. |
| Hypogäasäure | $C_{32}H_{30}O_4$ | | 35 " |
| Oelsäure | $C_{36}H_{34}O_4$ | | 14 " |
| Elaidinsäure | $C_{36}H_{34}O_4$ | | 48 " |
| Döglingsäure | $C_{38}H_{36}O_4$ | | 16 " |
| Erucasäure | $C_{44}H_{42}O_4$ | | 34 " |

Hier zeigt sich bei steigendem Atomgewicht zum Theil ein starkes Fallen des Schmelzpunktes; und dieser ist bei der Oelsäure und der damit isomeren Elaidinsäure sogar um 31° C. verschieden.

Ebensowenig lässt sich bei der Oxalsäurereihe ein Zusammenhang zwischen Zusammensetzung und Schmelzpunkt finden:

| | | | |
|----------------|-------------------|-----------|---------|
| Oxalsäure | $C_4H_2O_8$ | | 212° C. |
| Bernsteinsäure | $C_8H_6O_8$ | | 180 " |
| Brenzölsäure | $C_{10}H_8O_8$ | | 100 " |
| Adipinsäure | $C_{12}H_{10}O_8$ | | 130 " |
| Pimelinsäure | $C_{14}H_{12}O_8$ | | 114 " |
| Korksäure | $C_{16}H_{14}O_8$ | | 125 " |
| Lepargylsäure | $C_{18}H_{16}O_8$ | | 115 " |
| Sebacylsäure | $C_{20}H_{18}O_8$ | | 127 " |

Man kann hier wohl annehmen, dass die Säuren zum Theil nicht ganz rein waren, und dass geringe Mengen fremder Substanzen wesentlich verändernd auf den Schmelzpunkt einwirken können, wie dies namentlich aus den Versuchen über den Schmelzpunkt von gemengten Fettsäuren (s. unten) hervorgeht; einstweilen lässt sich aber auch hier keine Regelmässigkeit erkennen.

Auch bei neutralen homologen Körpern zeigt sich keine constante Differenz im Schmelzpunkt:

| | | | |
|---------------|--------------------|-----------|--------|
| Acetamid | $C_4H_5NO_2$ | | 78° C. |
| Butyramid | $C_8H_9NO_2$ | | 115 " |
| Valeramid | $C_{10}H_{11}NO_2$ | über | 100 " |
| Oenanthylamid | $C_{14}H_{15}NO_2$ | | 95 " |
| Palmitinamid | $C_{32}H_{33}NO_2$ | | 78 " |

Hanhart¹⁾ hat in neuester Zeit die Schmelzpunkte von Margarinsäure- und Stearinsäureverbindungen untersucht:

| | | |
|-------------------------------------|-----------|---------------|
| Margarinsäure ($C_{34}H_{34}O_4$) | | + 60° C. |
| Margarinsaures Methyloxyd | | 27,5 " |
| Margarinsaures Aethyloxyd | | 22 " |
| Margarinsaures Amyloxyd | | 14 " |
| Margarinsaures Capryloxyd | | + 8,5 " |
| Stearinsäure ($C_{36}H_{36}O_4$) | | + 70 (69° C.) |
| Stearinsaures Methyloxyd | | 38 " |
| Stearinsaures Aethyloxyd | | 31 " |
| Stearinsaures Amyloxyd | | 25 " |
| Stearinsaures Capryloxyd | | - 4,5 " |

Die Stearinsäureäther schmelzen also um etwa 9° bis 13° C. höher als die analogen Margarinsäureverbindungen; das erstere ist die gleiche Differenz wie im Schmelzpunkt der freien Säuren. Dagegen erniedrigt sich

der Schmelzpunkt der einzelnen Verbindungen einer und derselben Säure mit verschiedenen Alkoholradicalen; hier zeigt sich aber durchaus keine Regelmässigkeit. Es wären diese Versuche fortzusetzen; bei der leichten Veränderlichkeit des Schmelzpunktes durch Beimengungen muss aber hierbei auf vollständige Reinheit der Substanzen gesehen werden. Wie weit bei den Versuchen von Hanhart der Umstand von Einfluss ist, dass die Margarinsäure keine einfache Säure ist, sondern ein Gemenge von Palmitin- und Stearinsäure, bliebe auch zu ermitteln.

Bei Vergleichung des Schmelzpunktes verschiedener Substanzen kommt namentlich in Betracht, dass derselbe Körper mehrere Schmelzpunkte zeigen kann, wie Heintz das bei dem Tristearin nachgewiesen hat, welches bei 55° C. schmilzt, bei weiterem Erwärmen wieder trübe wird und bei 71,6° C. bleibend schmilzt. Hier sind weitere Beobachtungen anzustellen; dagegen ist es nicht zweifelhaft, dass die Körper im amorphen Zustande einen niedrigeren Schmelzpunkt haben, als wenn sie krystallisirt sind; Wöhler hat folgende Angaben zusammengestellt:

| | | | | | |
|--------------|----------------------------|---------|---|------------|-----------------|
| Amygdalin | schmilzt krystallisirt bei | 160° C. | ; | amorph bei | 90° bis 100° C. |
| Lithofellin- | | | | | |
| säure | " | " | " | 205 | " " 105 " 110 " |
| Sylvinsäure | " | " | " | 140 | " " 90 " 100 " |
| Zucker | " | " | " | 160 | " " 90 " 100 " |

Wie bei den Metalllegirungen zeigen auch hier Gemenge von Fettsäuren einen niedrigeren als den mittleren Schmelzpunkt, oft fällt dieser sogar unter den Schmelzpunkt der leichter schmelzbaren Säure. Gottlieb machte zuerst hierauf aufmerksam; Heintz¹⁾ hat darüber ausführliche Versuche angestellt.

Ein Gemenge von

| | | |
|--------------------------------------|--------------|----------|
| 90 Stearinsäure und 10 Palmitinsäure | schmilzt bei | 67,2° C. |
| 80 " " 20 " | " | 65,3 " |
| 70 " " 30 " | " | 62,9 " |
| 60 " " 40 " | " | 60,3 " |
| 50 " " 50 " | " | 56,6 " |
| 40 " " 60 " | " | 56,3 " |
| 35 " " 65 " | " | 55,6 " |
| 30 " " 70 " | " | 55,1 " |
| 20 " " 80 " | " | 57,5 " |
| 10 " " 90 " | " | 60,1 " |

Ein Gemenge von

| | | |
|---------------------------------------|--------------|----------|
| 90 Palmitinsäure auf 10 Myristinsäure | schmilzt bei | 60,1° C. |
| 80 " " 20 " | " | 58,0 " |
| 70 " " 30 " | " | 54,9 " |
| 60 " " 40 " | " | 51,5 " |
| 50 " " 50 " | " | 47,8 " |
| 40 " " 60 " | " | 47,0 " |
| 30 " " 70 " | " | 46,2 " |
| 20 " " 80 " | " | 49,5 " |
| 10 " " 90 " | " | 51,8 " |

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 388; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 295.

Ein Gemenge von

| | | | | | | |
|----|---------------|-----|----|-------------------|--------------|----------|
| 90 | Myristinsäure | und | 10 | Laurostearinsäure | schmilzt bei | 51,8° C. |
| 80 | " | " | 20 | " | " | 49,6 " |
| 70 | " | " | 30 | " | " | 46,7 " |
| 60 | " | " | 40 | " | " | 43,0 " |
| 50 | " | " | 50 | " | " | 37,4 " |
| 40 | " | " | 60 | " | " | 36,7 " |
| 30 | " | " | 70 | " | " | 35,1 " |
| 20 | " | " | 80 | " | " | 38,5 " |
| 10 | " | " | 90 | " | " | 41,3 " |

Ein Gemenge, bestehend aus

| | | | | | | |
|----|---------------|-----|----|-------------------|--------------|----------|
| 90 | Palmitinsäure | und | 10 | Laurostearinsäure | schmilzt bei | 59,8° C. |
| 80 | " | " | 20 | " | " | 57,4 " |
| 70 | " | " | 30 | " | " | 51,5 " |
| 60 | " | " | 40 | " | " | 51,2 " |
| 50 | " | " | 50 | " | " | 47,0 " |
| 40 | " | " | 60 | " | " | 40,0 " |
| 30 | " | " | 70 | " | " | 38,3 " |
| 20 | " | " | 80 | " | " | 37,1 " |
| 10 | " | " | 90 | " | " | 41,5 " |

Fettsäure, gemengt aus

| | | | | | | |
|----|--------------|-----|----|---------------|--------------|----------|
| 90 | Stearinsäure | und | 10 | Myristinsäure | schmilzt bei | 67,1° C. |
| 80 | " | " | 20 | " | " | 65,0 " |
| 70 | " | " | 30 | " | " | 62,8 " |
| 60 | " | " | 40 | " | " | 59,8 " |
| 50 | " | " | 50 | " | " | 55,5 " |
| 40 | " | " | 60 | " | " | 54,4 " |
| 30 | " | " | 70 | " | " | 48,2 " |
| 20 | " | " | 80 | " | " | 47,8 " |
| 10 | " | " | 90 | " | " | 51,7 " |

Ein Gemenge aus

| | | | | | | |
|----|--------------|-----|----|-------------------|--------------|----------|
| 90 | Stearinsäure | mit | 10 | Laurostearinsäure | schmilzt bei | 67,0° C. |
| 80 | " | " | 20 | " | " | 64,7 " |
| 70 | " | " | 30 | " | " | 62,0 " |
| 60 | " | " | 40 | " | " | 59,0 " |
| 50 | " | " | 50 | " | " | 55,8 " |
| 40 | " | " | 60 | " | " | 50,8 " |
| 30 | " | " | 70 | " | " | 43,4 " |
| 20 | " | " | 80 | " | " | 38,5 " |
| 10 | " | " | 90 | " | " | 41,5 " |

Noch tiefer sinkt der Schmelzpunkt in einem Gemenge von drei Fettsäuren; ein Gemenge von 30 Palmitinsäure und 70 Myristinsäure (Schmelzpunkt 46,2° C.)

mit 5 Stearinsäure schmilzt bei 45,2° C.

| | | | | | |
|---|----|---|---|---|--------|
| " | 10 | " | " | " | 44,5 " |
| " | 15 | " | " | " | 44,0 " |
| " | 20 | " | " | " | 43,8 " |
| " | 25 | " | " | " | 44,6 " |
| " | 30 | " | " | " | 45,4 " |
| " | 35 | " | " | " | 46,0 " |
| " | 40 | " | " | " | 46,5 " |

| | | | | |
|---|---|---|---|--------------------|
| 70 Laurostearinsäure und 30 Myristinsäure (Schmelzpunkt 35,1° C.) | | | | |
| mit 5 Palmitinsäure gemengt schmilzt bei 33,9° C. | | | | |
| „ 10 | „ | „ | „ | „ 33,1 „ |
| „ 15 | „ | „ | „ | „ 32,2 „ |
| „ 20 | „ | „ | „ | „ 32,7 „ |
| „ 25 | „ | „ | „ | „ 33,7 „ |
| „ 30 | „ | „ | „ | „ 34,6 „ |
| „ 35 | „ | „ | „ | „ 35,3 „ |
| „ 40 | „ | „ | „ | „ 36,0 „ |
| „ 45 | „ | „ | „ | „ 37,3 „ |
| „ 50 | „ | „ | „ | „ 38,8 „ (Hz.) Fa. |

Schmelzstein s. Wernerit und Dipyr.

Schmelztiegel s. Tiegel.

Schmelzwärme s. bei Wärme.

Schmerstein s. Steatit.

Schmierseife s. unter Seife.

Schminckblätter, Schminckläppchen s. Bezetta (2. Aufl. Bd. II, 1, S. 1029)

Schminckbohne, *Phaseolus vulgaris*, s. unter Bohnen (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 257).

Schmincke. Als rothe Schmincke dient hauptsächlich Carmin oder Carminlack, zuweilen Gemenge mit Zinnober, welche letztere aber vielleicht weniger ungefährlich sind, als erstere, obgleich der Zinnober selbst wegen seiner Unlöslichkeit kaum giftig wirken kann. Als weisse Schmincke soll das basische Chlorwismuth (*blanc d'Espagne*¹⁾ zuweilen genannt) dienen, und das basisch-salpetersaure Wismuthoxyd, *blanc de fard* genannt; diese Wismuthpräparate sollen aber die Haut verderben und runzlich machen, und haben namentlich den Nachtheil, dass sie durch die geringste Menge Schwefelwasserstoff sich färben.

Schminckläppchen syn. Schminckblätter.

Schminckweiss s. unter Schmincke.

Schnecken²⁾. Ueber die chemischen Bestandtheile der Schnecken (*Mollusca, Cephalophora*) besitzen wir nur wenige Untersuchungen. Der

¹⁾ Mit *blanc d'Espagne* bezeichnet man in Frankreich eigentlich nur die feine geschlämmte weisse Kreide.

²⁾ Literatur: Braconnot, *Annal. de chim.* [3.] T. XVI, p. 313. — Figuier, *Journ. de pharm.* 1840, Fevr. p. 113. — Valenciennes et Fremy, *Journ. de pharm.* [3.] T. XXVIII, p. 401. — Harless und Bibra, *Müller's Archiv* 1847, S. 148. — A. Genth, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXXXI, S. 68. — Schlossberger, daselbst Bd. CII, S. 86. — Bizio, *Journ. de chim. et méd.* T. X, p. 99. — Schneckenschalen: Joy, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. LXXXII, S. 365. — Daselbst W. Wicke, Bd. LXXXVII, S. 224. — Schlossberger, *vergl. Thierchem.* S. 210. — Schneckenähne: Göbel, *Schweigg. Journ.* Bd. XXXIX, S. 443.

Schleim der Schnecken und Mollusken überhaupt, den alle diese Thiere in reichlicher Menge absondern und der meist farblos und glasartig, zuweilen aber auch milchig und gelblich ist, wurde von Braconnot und später von Figuier untersucht. Den Schleim der nackten Ackerschnecken (*Limax agrestis*) fand Braconnot durchsichtig, farblos, bei Zusatz von wenig Wasser gallertig, bei starker Verdünnung einer Albuminlösung ähnlich, schwach alkalisch. Mit Wasser verdünnt, lässt er sich filtriren und wird durch Säuren, Gallustinctur, so wie durch Metallsalze niedergeschlagen. Bei gelinder Wärme getrocknet, quillt er in Wasser wieder auf und erhält seine früheren Eigenschaften wieder. Bei 100° C. getrocknet, ist dies nicht mehr der Fall, obgleich er beim Kochen nicht gerinnt. Erhitzt verbrennt er mit starker Flamme und hinterlässt viel weisse Asche, aus kohlen-saurem und basisch-phosphorsaurem Kalk, Chlorkalium, schwefelsaurem und kohlen-saurem Kali bestehend. Bei der trockenen Destillation giebt er ammoniakalische Producte. Der Schneckenschleim löst sich leicht in schwach alkalischem Wasser, und verwandelt sich dann beim Kochen in eine durchsichtige, dem Glaskörper des Auges vergleichbare Masse. Bleibt die alkalische Lösung oder auch der ursprüngliche Schleim in reinem Wasser längere Zeit stehen, so wird sie durch Säuren dann nicht mehr oder nur wenig gefällt. Bringt man die Schnecken in Kalkwasser, so erhält man eine dicke, fadenziehende Flüssigkeit, welche von Säuren zu einer Gallerte coagulirt wird, die beim Filtriren als durchsichtige Masse zurückbleibt (Kalk wirkt auf Schnecken als Gift). Lässt man Schnecken, welche mit alkalischem Wasser behandelt sind, hernach in reinem Wasser liegen, so lösen sie sich allmählig zu einem Schleim auf, welcher demjenigen ähnlich ist, welchen sie selbst absondern. Kochen der alkalischen Lösung bewirkt dasselbe. Ammoniak verhält sich wie fixes Alkali. Von diesem Schleim unterscheidet Braconnot das Limacin. Dasselbe wurde erhalten, indem eine Abkochung der nackten Schnecken verdampft, der Rückstand mit wenig Wasser gewaschen, dann mit viel Wasser gekocht wurde. Das kochendheisse Filtrat schied beim Erkalten weisse Flocken, das Limacin, ab. Dasselbe ist weiss, leicht zu pulvern, fühlt sich erdig an, löst sich etwas in kaltem Wasser, mehr in kochendem, aus dem es beim Erkalten herausfällt. Durch Gerbsäure, Quecksilberchlorid, essigsaures Bleioxyd, essigsaures Kupferoxyd und andere Metallsalze werden seine Lösungen gefällt, nicht aber durch oxalsaures Ammoniak. Es reagirt alkalisch, löst sich leicht in alkalischem Wasser, in der alkalischen Lösung erzeugen Säuren in Säureüberschuss lösliche Niederschläge. Durch Kochen mit Salzsäure wird es klar, in kochendem Weingeist löst es sich zu einer fast farblosen Flüssigkeit, nach deren Verdunsten es unverändert zurückbleibt. Es ist stickstoffhaltig und fault bei längerem Stehen seiner wässerigen Lösung an der Luft. Verbrannt lässt es sehr wenig kohlen-sauren Kalk haltende Asche. Aus *Helix pomatia* erhielt Schlossberger diesen Körper nicht. Der Schleim von *Helix pomatia* wurde von Figuier untersucht. Er ist getrocknet gelblich weiss, quillt in Wasser auf, ohne sich zu lösen, ist unlöslich in Säuren, löslich in Alkali. Ein von Figuier Helicin getaufter Stoff ist ein durch Aether extrahirbares, wie er glaubt, schwefelhaltiges fettes Oel.

Valenciennes und Fremy haben die Muskeln einiger Mollusken, Cephalopoden und Acephalen, untersucht und darin wenig saures

phosphorsaures Kali, Oleophosphorsäure, Kreatin und Kreatinin, dagegen merkwürdiger Weise Taurin gefunden. Sie erhielten selbes aus der Muskelfaser der Tintenfische und der Austern; es wäre von Interesse, die Schnecken nach dieser Richtung zu untersuchen. Ueber das Blut von *Helix pomatia* haben Harless und Bibra Untersuchungen angestellt. Dasselbe wird beim Stehen an der Luft schön himmelblau. Alkohol giebt ein farbloses Coagulum, Ammoniak hebt die blaue Farbe auf, Neutralisation mit Salpetersäure bringt sie wieder hervor. Es gab bei der Analyse 8,393 Proc. organische und 6,12 anorganische Substanz, unter letzterer fanden sie 0,033 Kupferoxyd, aber kein Eisen. Von Nägelsbach und Lochner wurde in Gorup's Laboratorium die Gegenwart von Kupfer in der Asche des Blutes von *Helix pomatia* wiederholt constatirt, aber zugleich auch Eisen gefunden. Auch im Blute von Cephalopoden fanden Bibra und Harless Kupfer und kein Eisen. Im Blute von *Limulus cyclops*, welches an der Luft ebenfalls blau wird, fand A. Genth ebenfalls Kupfer. Die Blutmasse zweier weiblichen Individuen, die vor dem Eierlegen gefangen wurden, bestand aus 79,2 Proc. Chlornatrium, 4,6 Proc. Chlorkalium, 3,8 Chlormagnesium, 3,2 schwefelsaurem Kali, 2,1 schwefelsaurem Kalk, 2,9 kohlen-saurem Kalk, 1,7 phosphorsaurem Magnesia, 1,9 Magnesia, Spuren von Eisenoxyd und 0,29 bis 0,34 Proc. Kupferoxyd. Wenige Secunden nach der Entleerung bildete dieses Blut ein gelblich weisses Coagulum. Die blaue Farbe verschwand erst mit der Zersetzung des Blutes. Beim Kochen der blauen Flüssigkeit schied sich Eiweiss aus, und verschwand die blaue Färbung. Das Blut eines männlichen nach der Laichzeit gefangenen Thieres gab 3,32 Proc. Asche. Letztere enthielt 0,08 Proc. Eisenoxyd und 0,08 Proc. Kupferoxyd. Die Thatsache, dass H. Müller und Schlossberger auch im Blute von Sepien und Octopus Kupfer fanden, scheint für eine allgemeine Verbreitung dieses Metalls bei niederen Thieren zu sprechen.

Ueber den rothen Farbstoff der Purpurschnecke, den Purpur der Alten dessen sie sich zum Rothfärben von Zeugen bedienten, hat Bizio Versuche angestellt. Ueber die Species, welche den Purpur liefert, ist viel gestritten. Wahrscheinlich giebt es mehrere brauchbare Arten aus den Gattungen *Murex* und *Buccinum*. Auch über das den Purpursaft absondernde Organ ist man nicht ganz einig. Das Organ, welches bei *Murex*, *Buccinum*, *Purpura* das Chromogen des Purpurs enthält, ist nach Montagu, ein Längsgefäss, welches gerade unter der Haut des Rückens hinter dem Kopfe verläuft und durch seine weisse Färbung erkenntlich ist. Nach Grimant de Caux und Gruby ist der Behälter der Purpurflüssigkeit bei *Murex brandaris* eine trichterförmige Tasche, zwischen Kopf und Leber gelegen und zwischen Mantelsaum und Körper des Thieres mündend. Nach von Siebold endlich vertritt die hinter den Kiemen zwischen dem Herzen und der Leber verborgene, bei gewissen Seeschnecken den Purpursaft absondernde Drüse die Stelle einer Niere.

Nach Bizio ist der Purpursaft ein farbloses Liquidum, welches sich am Lichte zuerst citronengelb, dann hellgrün, smaragdgrün, himmelblau, roth und nach etwa 48 Stunden schön purpurroth färbt. Darin, dass der Saft anfänglich farblos, somit ein Chromogen sei, stimmen auch alle anderen Beobachter, und schon die Alten, Aristoteles und Plinius, überein. Wird er dagegen rasch eingetrocknet, so zeigt er

die Farbenveränderung am Lichte, nach Bizio, erst dann, wenn er in Wasser gelöst wird. Die purpurn gewordene Flüssigkeit hinterlässt beim Eintrocknen eine fast schwarze Masse, deren Pulver aber hochroth ist. Dieselbe ist in Wasser, Alkohol, Aether, Ammoniak und fixen Alkalien unlöslich, ebenso in verdünnten Mineralsäuren. Verdünnte Salpetersäure soll sie scharlachroth färben, concentrirte dagegen hochgelb. Von concentrirter Schwefelsäure werde die Farbe nicht zerstört, wohl aber von Chlor. Auch Bizio will einen geringen Kupfergehalt in der Purpurschnecke gefunden haben. Das Chromogen des Purpurs scheint eine durchaus subjective Farbe zu erzeugen. Für die Annahme, der Purpur sei Murexid, fehlen vorläufig bestimmte Anhaltspunkte. Zeitungsnachrichten zu Folge hat der seither verstorbene Professor Dr. Roth auf seiner wissenschaftlichen Reise, deren Opfer er wurde, die Purpurschnecke aufgefunden, untersucht und den Saft derselben für eine chemische Untersuchung gesammelt. Weiteres ist seither nicht bekannt geworden.

G.-B.

Schneckenschalen. Die Kalkgehäuse der Cephalophoren besitzen, nach von Siebold, einen structurlos häutigen Bau. Die organische Grundsubstanz der Schneckengehäuse stellt nach Ablagerung des Kalks eine durchaus homogene dicht gefaltete Membran dar, deren Falten in Form und Zahl überaus variiren. Sie wird vom Mantel als zäher Schleim abgesondert, der mit Kalk und Pigmentmolekülen imprägnirt ist und schichtenweise zur Schalensubstanz erhärtet. Auf dem Hintertheile des Fusses vieler Gasteropoden sitzt noch ein abgesondertes Supplement des äusseren Skelets auf, der Deckel. Bei *Helix* scheint er bloss aus erhärtetem Schleim mit Erdsalzen zu bestehen und fällt nach dem Winter ab. Bei den Pectinibranchen ist er organisirt, theils mehr hornartig, theils kalkig. Die organische Grundlage der Kalkgehäuse der Cephalophoren ist chemisch noch nicht näher untersucht. Dagegen besitzen wir verschiedene Analysen der Mineralbestandtheile der Schneckenschalen. Das Gehäuse von *Helix pomatia* enthält, nach Joy, 98,5 Proc. kohlensauren Kalk und 1,5 Proc. organische Materie. Der gereinigte Deckel derselben *Helixart* bestand, nach Wicke, aus 94,4 Proc. kohlensaurem Kalk, 5,73 Proc. basisch-phosphorsaurem Kalk und Spuren von Eisenoxyd und phosphorsaurer Magnesia. Die organische Substanz war vorher durch Digestion mit verdünnter Kalilauge entfernt worden. Die Analyse eines Trochus-Deckels ergab Wicke 98,72 Proc. kohlensauren Kalk, 1,28 Proc. organische Substanz und Spuren von phosphorsaurer Magnesia.

Schlossberger fand im Deckel von *Helix pomatia* 95 bis 95,5 Proc. kohlensauren Kalk, im Deckel von *Turbo rugosus* 96,5 Proc. Der Deckel von *Helix pomatia* ist, nach Wicke, auf der inneren und äusseren Fläche mit Wäzchen besetzt, die beim Uebergiessen mit Essigsäure sich in der Form von Körnchen ausscheiden. Wenn alles kohlensaure Salz gelöst ist, verschwinden auch sie; sie sind daher wohl aus phosphorsaurem Kalk bestehend.

G.-B.

Schneckenzähne. Zahnähnliche Gebilde kommen im ganzen Thierreich bis zu den Infusorien hinab vor, scheinen aber bei den Wirbellosen ausnahmslos hornartiger Natur zu sein. Göbel fand in den Schneckenzähnen kohlensauren Kalk, phosphorsaurer Kalk, phos-

phorsaure Magnesia, eine Spur von Eisen und organische Substanz. Es fehlt übrigens jede Garantie dafür, dass das, was Göbel analysirte, wirklich die Zähne oder ihnen analoge Organe waren. G.-B.

Schnee, Schneewasser s. Wasser.

Schneiderit nannte Meneghini ein im toskanischen Gabbro (im Gabbro rosso) mit Datolith vorkommendes Mineral, welches verworren strahlig-blättrig, weiss und undurchsichtig ist. Die Härte ist = 3,0. In Säuren, selbst in kalten, ist es löslich, Kieselgallerte abscheidend, giebt im Kolben erhitzt Wasser, und schmilzt vor dem Löthrohre unter Aufschäumen zu blauem Email. Bechi¹⁾ fand darin 16,7 Kalk, 11,0 Talkerde, 1,6 Kali und Natron, 19,4 Thonerde, 47,8 Kieselsäure und 3,4 Wasser. Ob das letztere wesentlicher Bestandtheil, oder ob das Mineral bereits im Zustande der Verwitterung sei, lässt sich nicht ersehen. K.

Schneidestein s. Topfstein.

Schnellessigfabrikation s. unter Essig.

Schnellgerberei s. bei Leder (Bd. IV, S. 801).

Schnellfluss s. Schmelzpulver.

Schnellloth, Weichloth. Ein leicht schmelzbares Loth aus Zinn und Blei (s. Bd. IV, S. 936).

Schnupftaback s. unter Taback.

Schobelt'scher Liquor, kaum noch gebräuchliches Arzneimittel, eine Auflösung von neutralem schwefelsauren Eisenoxyd in wässriger Phosphorsäure.

Schöllkraut, das Kraut von *Chelidonium majus*. Als kleines Schöllkraut wird auch das Kraut von *Ficaria ranunculoides* bezeichnet.

Schöllsäure, die im Schöllkraut enthaltene Säure, s. Chelidonsäure.

Schönen, syn. Aviviren, s. unter Rothfärberei (Bd. VI, S. 905).

Schönen heisst die Operation, welche dient trübes Bier oder trüben Wein zu klären. Man wendet hier hauptsächlich Lösungen von Hausenblase oder auch von reinem Leim (sogenannte Gelatine) an. Die Lösungen werden mit der zu klärenden Flüssigkeit sorgfältig gemengt, durch den Einfluss des im Bier oder Wein enthaltenen Gerbstoffs wird der Leim unlöslich und indem er sich allmählig abscheidet, nimmt er auch die trübenden Theile fort. Enthält der Wein keine merkbare Menge Gerbstoff, so setzt man zuerst etwas davon zu, entweder reinen Gerbstoff oder einen Auszug von Galläpfeln u. dergl.

¹⁾ Sillin. Americ. Journ. T. XIV, p. 64.

Schörl s. Turmalin.

Schörlfels s. Turmalinfels.

Schörlit s. Topas.

Schörlschiefer s. Turmalinschiefer.

Schoharit, Shoharit s. Baryt.

Schorlamit nannte Shepard ein zu Magnet-Cove, Hot-Springs-Cty, in Arkansas, in den vereinigten Staaten, in Nordamerika vorkommendes Mineral, welches, von C. Rammelsberg ¹⁾, Whitney ²⁾ und von R. Crossley ³⁾ analysirt, wesentlich Kieselsäure, Titansäure, Kalk und Eisenoxyd oder Eisenoxydul enthält, und für welche der Erstere die Formel $2(2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2) + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{TiO}_2$ aufstellte. Nach Shepard soll es anorthisch krystallisiren und undeutlich spaltbar sein, jedoch scheint es öfterer derb mit muscheligen Bruche vorzukommen. Neuerdings gab Derselbe ⁴⁾ tesserale Formen an. Es ist schwarz, unvollkommen glasartig glänzend, undurchsichtig, die Härte = 7,0 bis 7,5; das specif. Gewicht = 3,783 bis 3,862. In der Platinzange vor dem Löthrohre erhitzt schmilzt es an den Kanten schwer zu einer schwarzen glasartigen Masse, zeigt mit Borax und Phosphorsalz Titanreaction und wird durch Säuren unvollständig zersetzt, Kieselgallerte bildend. Nach Shepard soll es leicht schmelzbar vor dem Löthrohre sein und beim Erhitzen etwas Wasser verlieren, beim Schmelzen 3 Proc. Gewichtsverlust geben ⁵⁾.

K.

Schreibersit wird eine eigenthümliche Verbindung von Eisen, Nickel und Phosphor genannt, welche in verschiedenen Meteor-eisenmassen vorkommt, silberweisse bis stahlgraue, undurchsichtige, metallisch glänzende, biegsame, magnetische Blättchen bis Schüppchen bildend. Die Härte ist = 6,5, und das specifische Gewicht nach mehrfachen Bestimmungen um 7 herum. J. L. Smith ⁶⁾ gab für den Schreibersit aus amerikanischem Meteor-eisen die Formel $\text{Fe}_4\text{Ni}_2\text{P}$, mit 55,36 Eisen, 29,17 Nickel, und 15,47 Phosphor, denen annähernde Zahlen fand N. W. Fischer ⁷⁾ für den Schreibersit aus dem Meteor-eisen von Braunau, während A. Patera ⁸⁾ für den aus dem Meteor-eisen von Arva 87,20 Eisen, 4,24 Nickel und 7,26 Phosphor fand. Es scheint überhaupt, wie auch C. Bergemann ⁹⁾ bemerkte, dass die Verhältnisse dieser Verbindung nicht bestimmte sind, oder vielmehr, dass in verschiedenen Meteor-eisenmassen verschiedene ähnliche Substanzen dieser Art vorkommen mögen, ohne dass es zur Zeit zweckdienlich sein möchte, nach gefundenen Unterschieden verschiedene Species zu schaffen. Verwandt diesen ist auch die von C. U. Shepard ¹⁰⁾ in einem Meteor-eisen vom Senecafusse gefundene und Partschit genannte, angeblich klinorhombisch krystallisirte Substanz, die ausser Eisen, Nickel und Phosphor noch Magnesium enthält.

K.

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. LXXVII, S. 123, Bd. LXXXV, S. 301. — ²⁾ Journ. Bost. Nat. Hist. Soc. T. VI, p. 46. — ³⁾ Liebig u. Kopp's Jahresber. 1850, S. 748. — ⁴⁾ Sillim. Americ. Journ. T. XXIV, p. 127. — ⁵⁾ Sillim. Americ. Journ. T. II, p. 251. — ⁶⁾ Americ. Journ. T. XVIII, p. 880. — ⁷⁾ Pogg. Annal. Bd. LXXIII, S. 590. — ⁸⁾ Kennigott's Uebersicht, 1844 bis 1849, S. 236. — ⁹⁾ Pogg. Annal. Bd. C, S. 245. — ¹⁰⁾ Liebig u. Kopp's Jahresber. 1852, S. 992.

Schreibkies ist das mulmige Markasit genannt worden, welches in stalaktitischen Gestalten derb, als Ueberzug und Anflug vorkommt, wegen lockeren Zusammenhanges der kleinsten Theilchen stark abfärbt und schreibt. K.

Schrifterz, Schriftglanz, Schriftgold s. Sylvanit.

Schriftgranit heisst eine besondere Varietät des Granites, welche als glimmerfreie oder glimmerarme vorherrschend aus grossen Feldspathindividuen zusammengesetzt ist, in welchen eingewachsene lineare, unvollständig ausgebildete Quarzkrystalle durch gewisse parallele Anordnung auf den Bruchflächen der Stücke und auf den Spaltungsflächen der Feldspatkrystalle Systeme paralleler Streifen, einfache und sich durchschneidende darstellen, und deshalb mit arabischen Schriften verglichen worden sind.

Schriftmetall s. unter Legirungen (1. Aufl. Bd. IV, S. 817), Antimonlegirungen (2. Aufl. Bd. I, S. 76) und Bleilegirungen (2. Aufl. Bd. II, 2, S. 37 u. 92).

Schrifttellur, Schrifttellurerz s. Sylvanit.

Schrötterit wurde von E. F. Glocker ein dem Allophan verwandtes amorphes Mineral genannt, welches in Nestern zwischen körnigem Kalkstein und Thonschiefer am Dollingerberge bei Freienstein im Bruckerkreise in Steiermark gefunden worden ist und nach Schrötter's¹⁾ Analysen der Formel $4(\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{HO}) + 6\text{HO} \cdot \text{SiO}_2$ entspricht. Der Schrötterit ist im Bruche flachmuschelartig, mehr oder weniger glänzend, von Glasglanz, der sich in Wachsglanz neigt, halbdurchsichtig bis an die Kanten durchscheinend, grün bis graulichgrün und graulichweiss, zum Theil auch gelblichbraun, spröde; Härte = 3,0 bis 3,5; specif. Gewicht = 1,98 bis 2,02. Vor dem Löthrohre unschmelzbar, wird er undurchsichtig und weiss, in Salzsäure ist er löslich, Kieselgallerte abscheidend. K.

Schrot. Man versteht unter Schrot oder Bleischrot kleine Kügelchen von arsenhaltendem Blei (s. Bd. II, Abth. 1, S. 27). Bei den Münzen bedeutet derselbe das absolute Gewicht der ganzen fertigen Münze ohne Rücksicht auf ihren Gehalt an edlem Metall, während Korn das Gewicht des darin enthaltenen edlen Metalls bedeutet. Endlich wird als „Schrot“ auch das gröblich zerkleinerte („geschrotete“) oder gebrochene Malz oder Getreide verstanden, wie es zum Bierbrauen und Branntweinbrennen verbraucht wird (s. Bd. II, Abth. 1, S. 1040). F.

Schüttgelb. Eine gelbe Lackfarbe, welche Thonerde und Kreide verbunden mit verschiedenen gelben Pflanzenpigmenten enthält. Das eigentliche Schüttgelb wird aus der Abkochung von Kreuzbeeren, Gelbbeeren (s. d. Art. Bd. III, S. 428) dargestellt. Eine Abkochung von 5 Thln. Gelbbeeren mit 20 bis 30 Thln. Wasser und 1 Thl.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 380.

Alaun wird nach längerem Kochen abgeseiht, und mit 2 bis 3 Thln. Kreide versetzt; man rührt um und lässt an der Luft stehen, worauf man abgiesst, den Niederschlag auswäscht und nach dem Formen trocknet. Statt der Gelbbeeren oder Avignonkörner nimmt man häufig ein Gemenge derselben mit Wau und Quercitronrinde und Curcuma.

Das Schüttgelb kommt meistens in kugelförmigen Stücken im Handel vor; es ist hellgelb bis goldgelb. Man benutzt es als Anstrichfarbe, für Conditorewaaren, zum Färben von Leder u. dgl.

Neuerdings kommen unter dem Namen Schüttgelb sehr verschiedenartige Farblacke vor.

Schützit s. Cölestin.

Schulzit wurde ein zu Meredo in der spanischen Provinz Galicien mit Bleiglanz vorkommendes derbes, körniges, bleigraues, undurchsichtiges, metallisch glänzendes Mineral genannt, dessen Härte = 2,5 bis 3,0 und dessen specif. Gewicht = 6,43 ist. Sauvage¹⁾ fand darin 64,9 Blei, 1,6 Kupfer, 16,0 Antimon, 16,9 Schwefel, wonach es mit dem gleichzeitig Arsen enthaltenden Geokronit verwandt zu sein scheint. Vor dem Löthrohre ist es leicht schmelzbar. K.

Schuppen der Fische und Amphibien²⁾. Die Fischschuppen, welche man früher zu den Epithelialgebilden zählte, sind in neuerer Zeit als integrirende Theile der *Cutis* der beschuppten Fische erkannt. Sie liegen in besonderen Taschen der Lederhaut. Die Schuppe selbst ist gefässlos, dagegen befindet sich auf und unter ihr ein sehr engmaschiges Capillargefässnetz. Durch Essigsäure spaltet sie sich in starre Fasern. An der Unterfläche der Schuppen befinden sich eigenthümliche Körperchen, die bei Behandlung mit Säuren unter Blasswerden ein geschichtetes Ansehen erhalten und endlich verschwinden. Die den Schuppen häufig aufgesetzten Rinnen und Halbcanäle sind wirkliche Knochenbildungen mit Knochenkörperchen. Leydig unterscheidet: 1) Schuppen von homogener Beschaffenheit, durch Verschmelzung von Concretionen entstanden; 2) knöcherne Bildungen der Lederhaut; hieher gehören die Schuppen der *Ganoiden*, Stacheln des *Cottus*, der Rochen, der Haie, endlich die Stützen der sogenannten Schleimcanäle.

Die ersten chemischen Untersuchungen über die Fischschuppen rühren von Chevreul her. Sie bestehen, nach ihm, aus einer eigenen, in kochendem Wasser unlöslichen Materie und aus anorganischen Stoffen. Chevreul fand in 100 Theilen von

| | <i>Lepisosteus</i> | <i>Parca labrax</i> | <i>Chetodon</i> |
|-----------------------------------|--------------------|---------------------|-----------------|
| Thierische Materie . . . | 41,16 | 55,00 | 51,42 |
| Basisch-phosphorsauren Kalk . . . | 46,20 | 37,80 | 42,00 |
| Kohlensauren Kalk . . . | 10,00 | 3,06 | 3,68 |
| Phosphorsaure Magnesia . . . | 2,20 | 0,90 | 0,90 |
| Fett | 0,40 | 0,40 | 1,00 |
| Kohlensaures Natron . . . | 0,10 | 0,90 | 1,00 |
| Verlust | — | 1,94 | — |

¹⁾ Annal. d. min. [3.] T. XVII, p. 525. — ²⁾ Leydig, Zeitschr. f. wissensch. Zoologie. 1854. — Chevreul, Berzelius Lehrb. 3. Aufl. 1840. Bd. IX, S. 753. — Fremy, Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XLIII, p. 47 u. Pharm. Centralbl. 1855, S. 129. — Wicke, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 375.

ausserdem Spuren von Kochsalz, schwefelsaurem Natron und Eisenoxyd. Beim Trocknen bei 100° C. verlieren sie 11 bis 16 Proc. Wasser. — Auch nach Fremy sind die Schuppen den Knochen ähnlich zusammengesetzt, enthalten aber mehr organische Substanz als die letzteren. Die organische Substanz hat, nach Fremy, dieselbe Zusammensetzung wie jene der Knochen, und wird auch beim Kochen zu Leim, was übrigens schon Berzelius angiebt. Fremy fand in den

| | Asche | Bas.-phosphors. Kalk | Phosphors. Magnesia | Kohlens. Kalk |
|----------------------------------|-------|----------------------|---------------------|---------------|
| Schuppen einer Lepisosteia . . . | 59,3 | 51,8 | 7,6 | 4,0 |
| „ vom Coffrefisch . . . | 51,0 | 44,6 | „ | 5,2 |
| „ „ Umberfisch . . . | 41,9 | 36,4 | 0,7 | 2,0 |
| „ „ Hecht . . . | 43,4 | 42,5 | Spuren | 1,3 |
| „ „ Karpfen . . . | 34,2 | 33,7 | „ | 1,1 |

Brummerstädt hat unter Wicke's Anleitung die Analyse der Asche der Hechtschuppen ausgeführt. Die Fischschuppen geben in der Hitze eine noch die Form der Schuppen zeigende Kohle. Die qualitative Analyse wies dieselben Bestandtheile nach wie bei der Knochenerde. Kieselerde und schwefelsaure Salze fehlten, dagegen wurde Fluor nachgewiesen. In 100 Thln. waren enthalten:

| | |
|--------------------------------------|---------|
| Phosphorsaurer Kalk | 34,074 |
| Kohlensaurer Kalk | 3,777 |
| Kohlensaure Magnesia | 1,060 |
| Phosphorsaure Magnesia | 0,557 |
| Anorganische Stoffe | 39,468 |
| Knorpelsubstanz (Chondrin) | 60,532. |

Die Farbe der Fischschuppen scheinen Interferenzfarben zu sein. Der Silberglanz der Bauchhaut gewisser Fische rührt, nach Ehrenberg, von mikroskopischen Krystallen her, nach H. Rose dagegen von einem organischen Stoffe, der in Alkohol, Säuren und Alkalien löslich ist. Vom silberglänzenden Ueberzug der Schuppen von *Cyprinus alburnus* hat man eine technische Anwendung gemacht. Man schüttelt die Fischchen mit Wasser, und giesst dann den abgelösten Ueberzug mit dem Wasser ab. Man lässt absetzen, übergiesst die sedimentirte glänzende Substanz mit Ammoniak, und bewahrt sie in einer gut verkorkten Flasche auf, wodurch sich ein Theil in Ammoniak auflöst, während ein anderer darin aufgeschlämmt bleibt. Diese Flüssigkeit wird *Essence d'Orient* genannt, und zur Verfertigung künstlicher Perlen benutzt. Man giebt in Glasperlen etwas von der umgeschüttelten Flüssigkeit, befeuchtet damit ihre innere Oberfläche genau, und giesst sie wieder heraus. Indem das Ammoniak verdunstet, bleibt die innere Seite des Glases mit der glänzenden Materie überzogen, und macht sie perlengleich. Man füllt hierauf diese Perlen mit weissem Wachs an.

Die Schuppen der Amphibien sind von denen der Fische wesentlich verschieden, sie gehören histologisch zu den Epithelialgebilden und bestehen vorzugsweise aus Keratin oder ähnlichen Derivaten der Albuminate, sie nähern sich mit einem Worte ebenso sehr der Hornsubstanz, wie die Fischschuppen der Knochensubstanz. Auch das Schildpatt gehört hierher. Die Schuppen verschiedener Schlangen gaben Fremy nur eine geringe Menge alkalischer Asche, und be-

stehen, nach ihm, fast ausschliesslich aus einer ähnlichen Substanz, wie die der Epidermis.

G.-B.

Schuppenkohle, eine zu Häring in Tirol vorgekommene, durch schalige Absonderung ausgezeichnete Varietät der Braunkohle ¹⁾.

Schwaden, feuriger, schlagendes Wetter, *feu terrou ou grisou, firedamp*, wird von den Grubenleuten wohl das explosible Gemenge von Grubengas und Luft genannt, wegen der, bei der Explosion sich zeigenden Erscheinung.

Schwämme, Schwammalgen, Badeschwämme, *Spongioidae* ²⁾. Im Wasser lebende Organismen mit polypenstammartig geformtem faserigen Gewebe, von dem Einen wegen ihrer Zusammensetzung zum Thierreiche, von dem Anderen zum Pflanzenreiche gestellt. Ihre Fortpflanzung geschieht, indem sich einige Bläschen von der inneren Substanz trennen und zu neuen Organismen umbilden. Die wichtigeren sind *Spongia communis*, gemeiner Waschwamm, *Spongia usitatissima*, gemeiner Badeschwamm, *Spongilla fluviatilis*, Flussschwamm. Die Hauptschubstanz des Badeschwammes hat man früher für Hornsubstanz gehalten, nach neueren Untersuchungen aber von Crookewit und Posselt hielten diese Chemiker sie mit einer in der Seide und den Herbstfäden vorkommenden eigenthümlichen thierischen Substanz, dem Fibroin, identisch, und im Badeschwamm mit Jod, Schwefel und Phosphor verbunden. Die Schwammsubstanz zeigte, nach Crookewit, folgendes Verhalten: Kali löst sie unter Ammoniakentwicklung, sonach unter theilweiser Zersetzung auf, die alkalische Lösung giebt, mit Säuren neutralisirt, zuweilen einen Niederschlag, auch durch essigsäures Kupferoxyd wird sie gefällt. Ammoniak ist ohne Einwirkung auf die Substanz der Schwämme, concentrirte Schwefelsäure löst sie mit brauner Farbe, die Auflösung wird weder durch Wasser noch durch Alkalien getrübt, wohl aber durch Gallustinctur; Salpetersäure und Salzsäure bewirken ebenfalls Lösung, nicht aber Essigsäure. Leitet man Chlor in die alkalische Auflösung, welche zuvor mit Salzsäure beinahe neutralisirt ist, so erleidet die Flüssigkeit eine Reihe von Farbenveränderungen, und es scheidet sich endlich eine weisse, käseartige Materie ab, welche, bei 30° C. getrocknet, goldgelb wird. Ihre Zusammensetzung ist wechselnd. Barytwasser greift in der Kälte den Badeschwamm nicht an, löst ihn aber beim Kochen vollständig auf. Wird der überschüssige Baryt durch Kohlensäure entfernt, so erzeugt Bleizucker in der Lösung einen geringen Niederschlag, und das davon Abfiltrirte hinterlässt nach dem Ausfällen des Baryts und Bleioxyds durch Schwefelsäure beim Verdunsten eine braune, leicht lösliche, zerfliessliche Masse, welche sich nur theilweise in Alkohol löst. Der in Alkohol lösliche Theil giebt mit Galläpfeltinctur eine reichliche Fällung, während Quecksilberchlorid und Ferrocyankalium die Lösung nicht trüben. Bei der

¹⁾ Akad. d. Wissensch. z. München 1813, S. 127.

²⁾ Literatur: Hornemann, Berl. Jahresber. f. Pharm. 1823, Bd. II, S. 199. — Bley, Trommsd. Journ. Bd. XXVI, [2.] S. 287. — Sommer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 338. — Crookewit, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLV, S. 192. — Posselt, ibid. Bd. XLVIII, S. 43. — Vogel jun. Buchn. Repert. [3.] Bd. II, S. 118. — Heyl, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 85. — Schlossberger, ibid. Bd. CVIII, S. 62. — Städeler, ibid. Bd. CXI, S. 12 u. ff.

Analyse des in Alkohol löslichen Theils erhielt Posselt die unter a, aus dem in Alkohol löslichen Theil die unter b angegebenen Resultate. Die Elementaranalyse der gesammten Schwammsubstanz ergab unter c und d stehende Zahlen:

| | Posselt. | | Crookewit. | Posselt. |
|-----------------|----------|------|------------|-----------------|
| | a | b | c | d |
| Kohlenstoff . . | 46,5 | 46,7 | 47,2 | 48 bis 49 |
| Wasserstoff . . | 6,4 | 6,3 | 6,3 | 6,3 |
| Stickstoff . . | 14,8 | 5,8 | 16,1 | 15,9 bis 16,4 |
| Sauerstoff . . | 32,2 | 41,2 | 26,9 | } 28,5 bis 28,7 |
| Schwefel . . | — | — | 0,49 | |
| Jod | — | — | 1,91 | |
| Phosphor . . | — | — | 1,10 | |

Diese Zahlen stimmen allerdings mit jenen, die Mulder bei der Analyse des Fibroins aus Seide erhielt, ziemlich überein, allein es ist andererseits hervorgehoben, dass es bisher noch nicht gelungen ist, aus Badeschwamm reines Fibroin darzustellen, dass letzteres, wie es in der Seide vorkommt, nicht organisirt ist, während die Substanz des Badeschwamms organisirt erscheint, und dass endlich letztere auch in ihren Reactionen mehrfach vom Fibroin abweicht. In neuester Zeit ist gegen die Identität beider Stoffe von Schlossberger auch noch der Umstand geltend gemacht, dass, wie dieser Chemiker gefunden hat, rohe wie ausgekochte Seide durch Kupferoxydammoniak und Nickeloxydulammoniak sehr rasch vollständig gelöst werden, während roher ebensowohl wie tüchtig mit Salzsäure und Wasser ausgewaschener Badeschwamm sich gegen obige Lösungsmittel völlig indifferent zeigte. Schlossberger konnte sich auch überzeugen, dass der Badeschwamm in der That Jod, Schwefel und Phosphor enthält, doch fand er ebenso wenig wie Crookewit das von früheren Beobachtern: Winckler, Ragazzini, Herberger und Preuss als Bestandtheil des Badeschwamms angegebene Brom. Die Unlöslichkeit des mit Salzsäure ausgewaschenen Badeschwamms in Kupferoxyd-Ammoniak fand Städeler zwar nicht bestätigt, allein auch dieser Chemiker kam auf anderem Wege zu dem Resultate, dass die Substanz des Badeschwamms, die er Spongin nennt, vom Fibroin verschieden sei. Während nämlich letzteres bei der Behandlung mit Schwefelsäure, Tyrosin und Leucin Zerzeugungsproducte liefert, giebt der gereinigte Badeschwamm Leucin und Glycin. Das Spongin schliesst sich demnach dem leimgebenden Gewebe in derselben Weise an, wie das Fibroin dem Schleim und dem Horngebe (s. d. Art. Spongin). Ueber die Form, in welcher das Jod im Badeschwamm enthalten ist, sind die Acten noch keineswegs geschlossen. Crookewit betrachtet die Substanz des Badeschwamms als eine organische Verbindung des Fibroins mit Jod, Schwefel und Phosphor, und zwar nach der Formel $20(C_{39}H_{31}N_6O_{17}) + 1S_3P_5$ zusammengesetzt. Ueber eine derartige Formel ein Wort weiter zu verlieren, erscheint unnöthig. Nach Sommer liefert der Schwamm bei der Destillation ein von Jod freies Destillat, während das Wasser in der Retorte ein auflösliches Jodmetall enthält. Wird der so behandelte Schwamm ausgewaschen und verkohlt, so erhält man eine andere Quantität Jodür, welches wahrscheinlich erst bei dem Verkohlen aus einer unlöslichen Verbindung durch Austausch des Metalles entsteht. Aus 12 Unzen schwach gerösteten Schwammes erhielt Som-

mer 14 Gran Jod, und aus derselben Menge verkohlten Schwammes 19 Gran. Nach den Beobachtungen von A. Vogel jun. befände sich das Jod im Badeschwamm grösstentheils in einer in Wasser unlöslichen Verbindung, indem Wasser daraus nur eine Spur Jodnatrium auszieht; wird ferner, nach Vogel jun., der Meerschwamm geröstet oder gefinde verkohlt, und dann die verkohlte Masse mit Wasser ausgezogen, so findet man eine grössere Masse Jod in diesem Auszuge, als in dem wässerigen Auszuge des rohen Schwammes, was mit den Beobachtungen Sommer's übereinstimmt. Ausserdem hat Vogel gefunden, dass durch das Verkohlen des Schwammes immer etwas Jod verloren geht. Im gereinigten Badeschwamm fand Vogel 16 Proc. Asche, im rohen 22 Proc. Posselt dagegen erhielt 3,59 Proc. und Crookewit 5,5 Proc. Die in verschiedenen *Spongiën*, *Gorgonien* und *Tethyen* meist vorkommenden sogenannten *Spiculæ* bestehen fast nur aus Kieselerde, und nicht aus phosphorsaurem Kalk, wie man früher glaubte.

Der verkohlte Badeschwamm wird schon seit langer Zeit in der Medicin unter dem officinellen Namen *Spongia usta* angewendet, dass seine seit lange gekannten Wirkungen grösstentheils von seinem Jodgehalte abhängen, ist nun wohl nicht zu bezweifeln. Die Schwammkohle, *Carbo Spongiae*, *Spongia usta*, wurde von mehreren Chemikern untersucht, so namentlich von Winckler, Ragazzini, Herberger, Preuss und neuerlich von Heyl. Herberger fand darin 1,16 Proc. Jodkalium, 0,702 Proc. Bromkalium und Spuren von Kupferoxyd. Preuss fand 2,14 Proc. Jodnatrium und 0,76 Bromnatrium. Auch Ragazzini fand darin eine Spur von Kupfer, dagegen haben neuere Beobachter das Brom nicht nachweisen können.

Die von Heyl zur Analyse verwendete Schwammkohle entwickelte mit Säuren Schwefelwasserstoff, von einer Reduction schwefelsaurer Salze herrührend, und der wässerige alkalisch reagirende Auszug derselben enthielt Spuren eines löslichen Cyanmetalls; auch die mit Wasser ausgelaugte Kohle entwickelte beim Schmelzen mit Kalihydrat noch Ammoniak, diesen Stickstoff nimmt Heyl in der Kohle als Paracyan an. 100 Thle. Schwammkohle gaben Heyl: Kohle 10,47, Cyan 3,27, Jodmagnesium 0,24, Chlorkalium 0,16, Chlornatrium 6,15, Schwefelcalcium 0,47, schwefelsauren Kalk 8,88, kohlen-sauren Kalk 27,87, phosphorsauren Kalk 1,88, Eisenoxydul 6,85, kieselsaure Thonerde 26,18, Sand 4,01. Auch Heyl bestätigt, dass der Jodgehalt der Schwammkohle mit der zunehmenden Temperatur und der Dauer des Röstens abnimmt. Um diesem Verluste vorzubeugen, rath A. Vogel jun., den Badeschwamm vor der Verkohlung mit gepulvertem Marmor zu versetzen, oder auch wohl ungereinigten Badeschwamm anzuwenden, da, wenn solcher vorher mit Säuren gereinigt wurde, das in organischer Verbindung vorhandene Jod nicht mehr genug Basen vorfindet, um an sie zu treten.

Feinere Schwämme werden zum Toilettegebrauch gebleicht, nachdem zuerst mit verdünnter Salzsäure die eingemengten Kalksteine gelöst und entfernt sind; häufig werden sie zu dem Ende geschwefelt, d. h. den Dämpfen von verbranntem Schwefel ausgesetzt; Kressler¹⁾ wendet zum Bleichen ein Gemenge von verdünnter Salzsäure mit Chlorkalk

¹⁾ Polyt. Centralbl. 1855, S. 817.

an; Wagner¹⁾ behandelt die Schwämme nach einander mit Salzsäure, kohlen saurem Natron und Oxalsäure; Böttger²⁾ bringt die mit Säure behandelten Schwämme in verdünnte Salzsäure, die mit 6 Proc. unterschwefligsaurem Natron versetzt ist, und lässt sie 24 Stunden liegen. Vollständiges Entfernen der Säure nach dem Bleichen ist natürlich unerlässlich.

G.-B.

Schwämme, Schwampilze, *Fungi*³⁾. Die Schwämme, von welchen einige, namentlich aus der Familie der Hutpilze, *Hymenomyces*, essbar, als Leckerbissen mehr oder weniger geschätzt sind (*Amanita vaginata* und *caesarea*, *Lepiota procera*, *Tricholoma russula*, *Galorheus prunulus* und *deliciosus*, *Clitopilus prunulus*, *Psalleota campestris*, *Cantharellus cibarius*, *Boletus edulis* und *luteus*, *Hydnum coraloides*, *Clavaria coralloides*, *Sparassia crispa*, *Morchella esculenta* und *patula*, *Helvella crispa* und *esculenta*, *Tuber cibarium*) während andere zu den gefährlichsten Pflanzengiften zählen (*Amanita muscaria*, *Galorheus vellereus*, *pyrogalus*, *terminosus*, *Pleurotus stypticus*, *Russula emetica*, *Cantharellus aurantiacus*, *Boletus luridus*, *satanas*, *Merulius lacrymans*, *Phallus impudicus*, *Scleroderma vulgare*, *Spermaedia clavus*), sind häufig Gegenstand chemischer Untersuchungen gewesen, ohne dass jedoch die Wichtigkeit der erhaltenen Resultate zur Zahl dieser Untersuchungen in einem richtigen Verhältnisse stände. Die älteren Untersuchungen, von welchen die Braconnot's die ausführlichsten sind, ergaben als allgemeinere Bestandtheile der Schwämme ein krystallinisches Fett, ein butterartig halbflüssiges Oel, Albumin, Schwammzucker (Pilzzucker), Pilzsäure, Boletsäure, Fungin, zwei stickstoffhaltige Materien, von denen die eine in Wasser und in Alkohol, die andere nur in Wasser löslich ist, Salze von Alkalien und Ammoniak, Phosphorsäure, Essigsäure, Gummi, Pflanzenschleim und Wasser.

Von diesen Stoffen sind einige seither als nicht eigenthümlich erkannt. So ist der Pilzstoff oder das Fungin ein Gemenge von Cellulose mit einer stickstoff- und schwefelhaltigen Materie, die schwierig davon zu trennen ist (vergl. d. Art. Fungin), die Identität von Pilz- oder Schwammzucker mit Mannit haben Liebig und Pelouze nachgewiesen, und ebenso wenig sind die Pilz- und Boletsäure

¹⁾ Jahresber. d. chem. Techn. 1856, S. 303.

²⁾ Polyt. Notizbl. 1859, Nr. 1; Diagl. polyt. Journ. Bd. CLI, S. 77.

³⁾ Literatur: Parmentier, Crell's Annal. Bd. II, S. 174. — Bouillon-Lagrange, Annal. de chim. T. XLVI, p. 191; T. LI, p. 75. — Letellier, Journ. de pharm. T. XXIII, p. 369; T. XVI, p. 109. — Braconnot, Annal. de chim. T. LXIX, p. 424; Annal. de chim. T. LXXIX, p. 265; T. LXXX, p. 272; T. LXXXVII, p. 237. — Vauquelin, Annal. de chim. T. LXXXV, p. 5. — H. Kind, Trommsd. Journ. Bd. IV, S. 124; Peschier, Trommsd. N. Journ. Bd. IX, p. 1. — Bley, Trommsd. N. Journ. Bd. XXV, [2.] S. 119. — Bucholz, Berl. Jahrb. Bd. XIV, S. 111. — A. Buchner u. Wittstein, Repertor. f. Pharm. Bd. LXI, S. 40. — Schlesinger ibid. Bd. LXIV, S. 298. — Schrader, Schweigg. Journ. Bd. XXXIII, S. 389. — Schlossberger u. Döpping, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 106. — Apoiger, Buchner's Repert. [3.] Bd. VII, S. 289. — Bolley, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 44 u. Pharm. Centralbl. 1853, S. 385. — Schönbein, Phil. Mag. [4.] Bd. XI, S. 137; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 496. — Lefort, Compt. rend. T. XLII, p. 90; Instit. 1856, S. 53; Chem. Centralbl. 1856, S. 613. Gobley, Journ. de pharm. [3.], T. XXIX, p. 81. — Schlossberger, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 90. — Wiggers, Canstatt's Jahresber. 1851, S. 23. — Dessaignes, Compt. rend. T. XXXVII, p. 782; Pharm. Centralbl. 1854, S. 1. — Just. Wolff, Vierteljahrschrift f. prakt. Pharm. Bd. III, S. 1.

(s. d. Art.) eigenthümliche Säuren. Nach den Untersuchungen von Bolley ist in *Clavaria flava* Oxalsäure die vorwaltende Säure, in *Agaricus piperatus* fand er Fumarsäure, und zeigte, dass die Eigenschaften der Boletsäure Braconnot's mit denen der Fumarsäure vollständig übereinstimmen. Aus *Agaricus muscarius* erhielt Bolley eine Säure, die nach ihren Eigenschaften Lichenstearinsäure sein konnte, und er hält es für möglich, dass Fumar- und Lichenstearinsäure wie in dem isländischen Moose so auch in Pilzen zusammen vorkommen können. Auch Dessaignes erkannte, dass die aus *Boletus pseudoignarius* dargestellte Boletsäure, welche er auch in kleiner Menge in *Amanita muscaria* und *Agaricus tormentosus* fand, mit der Fumarsäure identisch sei. Die aus den genannten Schwammarten erhaltene rohe Säure, aus welcher die Fumarsäure durch Concentriren und Krystallisiren abgeschieden war, ergab noch Phosphorsäure, Citronensäure und Aepfelsäure, und Dessaignes hält die sogenannte Schwamm- oder Pilzsäure für ein Gemenge von Citronensäure, Aepfelsäure und Phosphorsäure.

Nach Schlossberger und Döpping enthalten die Schwämme sehr viel Wasser, im Durchschnitt 90 Proc., und beinahe alle neben Mannit auch gährungsfähigen Zucker. Sie enthalten verhältnissmässig viel von stickstoffhaltigen Materien und eine grosse Menge phosphorsaurer Salze, und einige auch viel Pflanzenschleim. Auch diese Forscher bestätigen die Angaben Payen's und Fromberg's, dass die gereinigte Faser der Schwämme, Braconnot's Fungin, Cellulose sei, bei der Analyse dieser gereinigten Faser aus verschiedenen Schwämmen erhielten sie Zahlen, welche mit der Zusammensetzung der Cellulose übereinstimmen. Die von den Pilzen ausgehauchten Gase fanden sie vorzugsweise aus Kohlensäure und Kohlenwasserstoffgas bestehend. Freier Wasserstoff konnte aber, entgegen der Angabe Marcet's, nicht nachgewiesen werden.

Lefort untersuchte den essbaren Champignon, *Agaricus campestris*, und fand darin: Cellulose, Mannit, Pflanzeneiweiss, gährungsfähigen Zucker, stickstoffhaltiges Fett (schmelzbar bei 35° C., unangenehm riechend, nicht verseifbar von der Zusammensetzung: Kohlenstoff 56,6, Wasserstoff 10,8, Stickstoff 0,6, Sauerstoff 32,0). Fumar-, Citron- und Aepfelsäure, einen Farbstoff, und ein aromatisches Princip (?). Der Stickstoffgehalt des ganzen Schwamms betrug 2,8 bis 2,9 Proc. — Goblej dagegen fand im essbaren Champignon keinen gährungsfähigen Zucker, das darin enthaltene Fett ist endlich, nach Goblej, ein Gemenge von Olein, Margarin, und einer besonderen als Agaricin bezeichneten Fettart, die bei 148° bis 150° C. schmilzt, durch Alkalien nicht verseift werden soll, und von ihm analysirt wurde. Er fand Kohlenstoff 78,4, Wasserstoff 11,1, Sauerstoff 10,5. Nach Goblej ist die mittlere Zusammensetzung der Champignons 90,5 Proc. Wasser, 0,6 Pflanzeneiweiss, 3,2 Cellulose, 0,25 Olein, Margarin und Agaricin, 0,35 Mannit, 3,8 durch Wasser und Alkohol ausziehbare Extractivstoffe, 0,85 Chlornatrium, Chlorkalium, phosphorsaures, äpfelsaures, citronensaures und fumarsaures Kali, 0,45 Chlorammonium, phosphorsaurer und kohlensaurer Kalk. Just. Wolff untersuchte einen Birkenchwamm, *Boletus sceleri* (vergl. 2. Aufl. Bd. II. Abth. 1, S. 1103).

Mit der chemischen Untersuchung des Fliegenchwamms, *Agaricus muscarius* s. *Amanita muscaria* haben sich vorzugsweise Letellier und Apoiger beschäftigt. Die beräuschende, ja tödtliche Wirkung,

welche der Genuss dieses Schwammes und des *Agaricus bulbosus* hervorbringt, rührt, nach Letellier, von einer eigenthümlichen Substanz, dem Amanitin her (s. d. Art. 2. Aufl. Bd. I, S. 663). Spätere Untersuchungen des Fliegenschwammes sind von Apoiger angestellt. Nach seinen Untersuchungen enthält der Fliegenschwamm eine in Aether leicht, in Wasser schwer lösliche Säure von stark giftiger Wirkung, eine nicht giftige flüchtige Pflanzenbase und ein flüchtiges nach Champignon riechendes Oel. Für die Basis hat Wiggers ebenfalls den Namen Amanitin vorgeschlagen, was aber nur verwirrend wirken kann. Die Säure, Muscarsäure von Wiggers genannt, ist in den Bleiniederschlägen enthalten. Säure wie Basis verdienen eine eingehendere Untersuchung.

Eine sehr merkwürdige Eigenschaft gewisser Pilze, namentlich des *Boletus luridus* und *Agaricus sanguineus*, hat Schönbein entdeckt. Er fand nämlich, dass diese Pilze eine in Alkohol lösliche Substanz enthalten, welche sich gegen Ozon wie Guajakinctur verhält, und dadurch blau gefärbt wird, während der ausgepresste Saft der Pilze eine Substanz enthält, welche den inactiven Sauerstoff der Luft in Ozon umzuwandeln und zu binden vermag. Der alkoholische Auszug wird durch inactiven Sauerstoff nicht gebläut, sogleich aber nach dem Vermischen mit dem ausgepressten Saft des Pilzes, welcher letzterer sein Ozon auch an andere oxydirbare Körper abgibt und sich nachher, der Luft ausgesetzt, wieder mit Ozon beladet. Beim Erhitzen verliert der ausgepresste Saft das Vermögen Sauerstoff zu ozonisiren.

Die allgemeinen Kennzeichen giftiger Pilze sind nicht immer leicht festzustellen. Im Allgemeinen hält man alle Pilze für schädlich, welche 1) beim Durchschneiden schnell ihre Farbe ändern, z. B. blau anlaufen, 2) beim Zerschneiden einen milchigen Saft aussickern, 3) wenn sie alt sind, in eine schwarze Jauche zerfliessen, 4) unangenehmen Geruch und Geschmack besitzen, 5) grell gefärbt sind. Manche Arten sind roh genossen giftig, verlieren aber in Salzwasser, oder wenn sie gekocht werden, ihre schädlichen Eigenschaften. G.-B.

Schwärze, Druckerschwärze. Alle gewöhnlich zum Druck von Büchern, Lithographien, Kupferstichen u. s. w. verwendeten schwarzen Farben bestehen wesentlich aus einem stark gekochten trocknenden Oele, dem man Russ oder Kohle von möglichst feiner Vertheilung und intensivster Schwärze beigemischt hat. Seife und verschiedene Harze dienen bisweilen, dem gekochten Oel die geeignete Consistenz zu geben, Zusatz von blauer und rother Farbe, um das Lüstre der Farbe zu erhöhen. Man hat statt gekochtem Oel Copaivabalsam empfohlen, der aber seines intensiven Geruches wegen kaum benutzt werden kann, canadischer Balsam trocknet zu schnell an der Luft. Delarue's Vorschlag, Glycerin statt Oel anzuwenden, giebt einen der grössten Vorzüge der bisherigen Druckerfarbe, ihre Unlöslichkeit in Wasser, auf, ohne wesentliche Vortheile zu bieten.

Die Bereitung eines guten Firniss zur Druckerschwärze erfordert viel Uebung und Aufmerksamkeit, und ist hauptsächlich wohl deshalb die Farbenbereitung das Geschäft grosser Fabriken geworden, welche die genauen Methoden und Gemengtheile, welche sie benutzen, sehr geheim halten. Die meisten derselben bereiten sich die verschiedenen Sorten Russ und Kohle ebenfalls selbst und besitzen mechanische

Vorrichtungen um dieselben dem Oele aufs Innigste und Gleichmässigste zu incorporiren.

Am meisten bedient man sich des Leinöls zum Firnisskochen; wo Nussöl billig zu haben ist, findet auch dieses häufige Verwendung, jedoch, wie es scheint, ohne besonderen Vortheil, denn es ist schwer, ihm eine ebenso grosse Consistenz wie dem Leinöl zu ertheilen, und jedenfalls verliert es dabei mehr an Gewicht. Vor allem ist darauf zu sehen, dass man altes, gut abgelagertes, von Schleimtheilen möglichst freies Oel verwende. Wenn solches nicht zu erhalten ist, soll man es zweckmässig mit einigen Procenten englischer Schwefelsäure läutern, die Säure durch öfteres Waschen mit Wasser vollständig entfernen, ehe man es zum Firnissieden benutzt, man wird aber nicht leicht daraus guten Firniss erhalten.

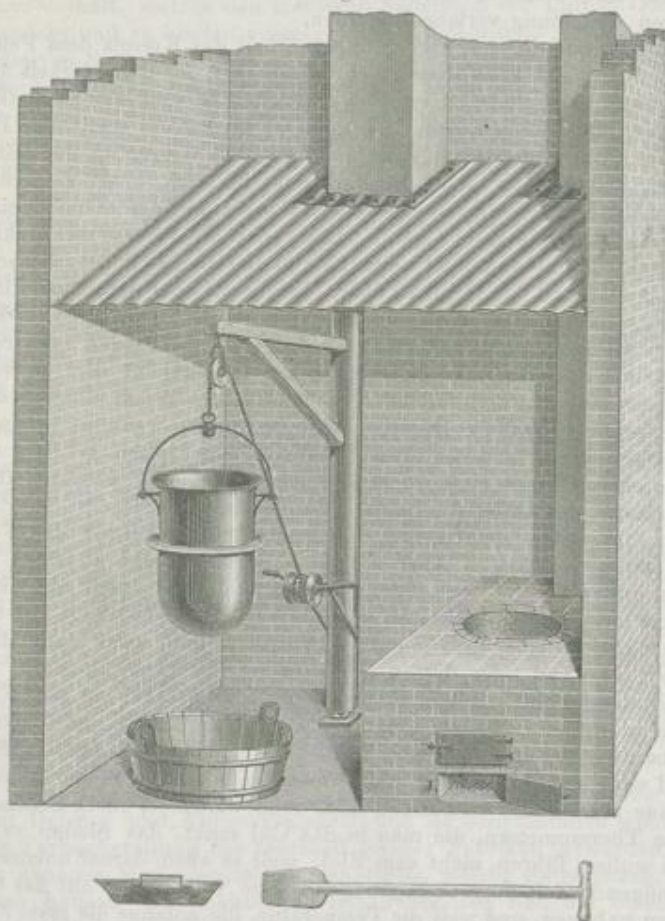
Ein geübter Firnissieder bedarf nur eines mehr hohen als weiten kupfernen Kessels und gutes altes Leinöl, um in der möglichst kurzen Zeit auf einem gut regulirten Feuer einen untadelhaften Firniss von jeder beliebigen Consistenz zu sieden; der zu beobachtenden Vorsichtsmassregeln sind wenige, müssen aber genau erkannt und sorgfältig nach deren Andeutung verfahren werden.

Man darf nur den mit Oel gefüllten Theil des Kessels dem Feuer aussetzen. Anfangs kann man rasch heizen, bis die Feuchtigkeit aus dem Oel unter prasselndem Geräusch entwichen ist und leichter gelber Schaum sich darauf zeigt, während das Oel in leichter wallender Bewegung ist. Man muss auch dann noch mit der Steigerung der Hitze fortfahren, jedoch unter steter Beobachtung, bis sich scharf riechende Dämpfe in Menge zu entwickeln beginnen. Von nun an beginnt die Firnissbildung, aber auch die erste Gefahr. Lässt man die Temperatur sinken, so geht die Firnissbildung nicht weiter; steigt dieselbe, so findet zu rasche Zersetzung statt und das Oel läuft über. Es kommt aber darauf an, diese Temperatur zu erhalten und ganz allmählig wenig zu steigern. Wer hier übereilt, wird entweder plötzlich das Oel übersteigen und trotz aller Vorsicht dasselbe sich entzünden sehen; oft genügt dies zu veranlassen ein auf das Oel fallender Sonnenstrahl. Wenn allmählig das Oel gar keine scharfen Dämpfe mehr ausstösst, wenn es in ganz feinen Blasen kocht und die Oberfläche wie aus Platten gebildet erscheint, dickerer Rauch sich erhebt und schwer abzieht, während über der Oberfläche des Oeles die Schicht durchsichtiger erscheint, so darf die Hitze um etwas steigen, und es schreitet nun gefahrlos die Verdickung rasch vorwärts. Aber hat man diesen Punkt zu rasch zu erreichen gestrebt, sind noch Theile in dem Oele, die durch die Hitze noch nicht soweit als die übrigen verändert worden, so pflegt fast unfehlbar plötzlich eine Entzündung einzutreten, und zwar ohne dass Feuer mit dem Oel oder dessen Dämpfen in Berührung kommt. In diesem Zustande hilft es dann nichts mehr einen Deckel auf den Kessel legen zu wollen, das Oel entzündet sich, brennt trotz des Deckels, steigt über, auch wenn der Kessel nicht zum dritten Theil damit gefüllt war, und von Centnern von Oel bleiben nur einige Pfunde in dem Kessel, die in eine zähe Masse verwandelt sind. Alle Versuche, durch Beobachtung von Thermometern, die man in das Oel senkt, das Sieden reguliren zu wollen, führen nicht zum Ziel, weil es eben darauf ankommt, eine genügende Zeit lang eine genügend hohe Temperatur auf das Oel einwirken zu lassen, und weil die Temperatur, die anfangs die erste Zer-

setzung des Oels einzuleiten genügt, nicht mehr hinreicht, um dieselbe Zersetzung zu Ende zu führen, die Wärme auch nicht eine bestimmte Grenze überschreiten darf, ehe dieser Theil der Veränderung durch die Hitze vollständig erreicht ist, da sonst die Einwirkung eine nicht mehr zu mässige Heftigkeit annimmt. Die rasche Verdickung des Oels findet aber erst statt, wenn sofort nach vollendeter Zersetzung des Glycerins die geeignete Temperaturerhöhung bewirkt und erhalten wird, bis man Firniss von der verlangten Consistenz erzielt hat. Sollte während dem Sieden unerwartet die Temperatur zu hoch werden, so giebt es nur ein genügendes Mittel sie zu mässigen. Es besteht dies darin, dass man alten kalten Firniss zur Hand hat und mit einer grossen Kelle einige Pfunde zusetzt. Es genügt oft $\frac{1}{2}$ Pfund, um die Ueberhitzung von 2 Centnern Firniss zu mässigen, wenn man den Fortgang der Operation aufmerksam beobachtet. Auch wird hierdurch der Firnissprocess nicht gestört. Für minder Geübte ist eine sehr zweckmässige Einrichtung zum Firnissieden folgende (Fig. 45).

In der einen Ecke eines aus Backsteinen gebauten, nach vorn of-

Fig. 45.



fenen, mit gewelltem Eisenblech gedeckten Schuppens steht ein aus Backsteinen gemauerter, mit Heizthüre, Rost, Aschenfall und einem das Dach überragenden Schornstein versehener Herdofen, in den sich das zum Firnissieden bestimmte Gefäss bis zu seiner halben Höhe einsetzt, wo es mit einem eisernen Kranz auf der Herdplatte ruht. Das Gefäss ist oben mit einem Paar weit abstehender eiserner Ohren versehen, in welche ein grosser eiserner Bügel greift, an den mittelst einer Kette das Gefäss aufgehängt ist. Die Kette geht über eine Rolle, welche von einem Krahn getragen wird. Eine daran befestigte Winde gestattet, das Gefäss leicht zu heben oder zu senken, und durch Drehung des Krahns kann man dies sowohl über dem Ofen, wie über einem Wassergefäss, welches in der anderen Ecke des Schuppens steht, vornehmen. Das Wassergefäss ist nur halb so tief als der Firnisskessel, derselbe ist am oberen Rand auf etwa 2 Zoll etwas erweitert, dadurch ist es leicht, indem man durch das Henk desselben eine eiserne Stange steckt, den passenden Deckel einzusetzen und herauszunehmen, ohne Gefahr zu laufen sich zu verbrennen, auch wenn das Oel mit starker Flamme brennt. Die Form des Deckels bedingt, dass condensirte Dämpfe in das Gefäss zurücklaufen. Der höchstens bis zur Hälfte mit altem Leinöl gefüllte Kessel wird in den Ofen niedergelassen und ein lebhaftes Feuer darunter angezündet. Alsbald bilden sich Blasen und das Oel scheint kochen zu wollen, es rührt dies jedoch nur von Feuchtigkeit her die das Oel enthält, und hört diese Entwicklung von kleinen Blasen alsbald auf, wenn das Oel heisser wird. Das Oel fliesst dann zuerst ruhig, bald beginnt es aber zu rauchen und einen scharfen Geruch auszustossen. Bald darauf kocht es wirklich. Man darf nun das Feuer zwar nicht soviel schwächen, dass das Kochen abnimmt, muss aber es auch nicht vermehren, damit das Oel nicht zu rasch eine zu hohe Temperatur annehme, denn in letzterem Fall läuft man Gefahr, dass das Oel übersteigt. Vermindert man aber das Feuer, so dass das Kochen nachlässt, so schreitet der Process der Firnissbildung und der Verdickung des Oels nicht weiter fort oder doch so langsam, dass man viele Stunden Zeit verlieren kann. Wenn man in dem beschriebenen Apparate kocht und ein Feuer erhält, über dem im Laufe einer Stunde $1\frac{1}{2}$ bis 2 Centner Oel bis zum Kochen erhitzt wurden, so wird es in der Regel genügen, die Aschenthüre zu schliessen, um etwa eine halbe Stunde lang die richtige Temperatur zu erhalten, dann giebt man wieder allmählig neues Brennmaterial auf, jedoch nicht zu viel auf einmal. Das beste Mittel, um zu sehen, ob man das Oel in der richtigen Hitze erhält, besteht darin, zu versuchen, ob man den entweichenden Dampf am Rande des Gefässes mit brennendem Papier entzünden kann. Es wird dies bei hinreichendem Feuer etwa $\frac{1}{2}$ Stunde, nachdem das Oel zu kochen begonnen hat, möglich sein. Bei dieser Temperatur muss es erhalten werden, so dass der Rauch sich zwar entzündet und mit bläulicher Flamme brennt, aber auch von selbst wieder erlöscht, oder doch leicht erstickt, wenn der Deckel einen Augenblick aufgesetzt wird. Wenn zu dieser Zeit gelbbrennende Flammen sich zeigen und nicht erlöschen, wenn der Deckel einen Moment aufgesetzt wird, so ist die Hitze zu gross, dann muss man rasch den Kessel abheben, und abkühlen, besonders wenn diese sehr hohe Temperatur rasch erreicht wurde, sonst kann es leicht so heiss werden, dass jene nicht mehr zu mässige Zersetzung und Brennen eintritt. Viele behaupten, es lasse

sich kein guter Firniss kochen, wenn man das Oel nicht brennen lasse. Dies ist nicht der Fall, nur ist es viel leichter zu beurtheilen, ob man einen zähen Firniss erhalten wird, wenn man denselben, sobald die Flamme des angezündeten Rauches nicht mehr von selbst erlischt, das Gefäss vom Feuer abhebt, etwa 3 bis 5 Minuten brennen lässt, dann die Flamme durch Auflegen des Deckels erstickt, nach etwa 5 bis 10 Minuten Abkühlung in der Luft etwas Firniss heraus nimmt, diesen bis auf die gewöhnliche Temperatur durch Aufröpfeln auf einen kalten Körper abkühlt und zusieht, ob er sich zwischen den Fingern zu 1 bis $1\frac{1}{2}$ Zoll langen Fäden auszieht ohne abzureissen. Hat der Firniss noch nicht die gehörige Steife und Zähigkeit erlangt, so setzt man ihn wieder aufs Feuer, erhitzt bis zum Brennen, zündet an, und wiederholt dies, bis man die genügende Consistenz erzielt hat, wozu vom Beginn des Rauchens an 2 bis 3 Stunden mindestens erforderlich bleiben. Man darf den Firniss nie längere Zeit brennen lassen, um sofort die gewünschte Zähigkeit mit einem Male zu erreichen, noch weniger ihn während des Brennens auf dem Feuer lassen, weil er im letzteren Falle fast sicher sich so stark erhitzt, dass er übersteigt, in ersterem aber die Wände des Kessels so heiss werden, dass an denselben Verkohlung eintritt, wodurch harte schwarze Kohle in den Firniss gelangt, die sich nicht leicht absetzt und die Farbe sehr verschlechtert. Wegen der Erhitzung der nicht von Oel berührten Stellen des Kessels kann man auch nicht gut flache Kessel zum Firnissieden anwenden. Der entzündete Firniss kann, wenn er spät vom Feuer gehoben wird, oder wenn man nicht sorgfältig und oft geprüft hat, um den Moment zu finden, wo die Dämpfe eben anfangen dauernd zu brennen, wenn man sie entzündet, so heiss sein, dass er auch nach dem Abheben vom Feuer überzusteigen droht. Deshalb stellt man ein flaches Gefäss mit Wasser auf, und taucht den Boden des Firnisskessels hinein, wenn man ein heftiges Steigen wahrnimmt. Das Einsenken muss mit Ruhe geschehen, damit kein Spritzen des Wassers stattfinde, und das Wasser nicht höher als $\frac{1}{3}$ der Höhe des Kessels reichen kann. Um keine Ueberhitzung zu bewirken, ist es eben am besten, recht häufig die Entzündlichkeit der Dämpfe zu prüfen. Der Deckel hat einen breiten Henk, in den man eine spatelförmige Eisenstange von $3\frac{1}{2}$ Fuss Länge einschiebt, welche an dem freien Ende Krückenform hat. Hiermit ist man im Stande, den Deckel jederzeit sicher und kräftig zu hantiren. Die Neigung des Randes des Deckels ist etwas weniger steil als die Neigung des Randes des Gefässes. Ganz zweckmässig sind auch hölzerne Deckel, deren Unterseite mit Packleinwand dick beschlagen ist. Die letztere wird angefeuchtet, darf aber nicht so nass sein, dass beim Aufsetzen auf das Gefäss Tropfen Wasser in das Oel fallen können, weil dadurch Uebersteigen oder sogar Umherschleudern des siedenden Oeles veranlasst würde.

Wenn man einen möglichst farblosen Firniss darstellen will was übrigens nur für bunte Farben von Werth ist, so muss man ganz besonders darauf sehen, dass der Kessel vollkommen blank und frei von Oxyd sei, darf den Firniss aber auch nicht brennen lassen. In dem oben beschriebenen Apparate, wo die Dämpfe gar keine Gelegenheit finden an das Feuer zu gelangen, hat dies keine Schwierigkeit, nur dauert das Kochen, auch wenn man die Temperatur stets über 300°C . erhält, was unbedingt erforderlich, doch mindestens um die halbe

Zeit länger als beim Brennen, wobei freilich der Materialverlust etwas grösser und nicht unter 10 Procent beträgt. Man hat vorgeschlagen, in völlig verschliessbaren Blasen den Firniss zu siedeln, und wenn er hinreichend erhitzt, dieselben mit Gewalt zu dichten. Es ist dies ohne Nutzen, und mit der aller grössten Gefahr verbunden. In der Seidel'schen Druckerei zu Salzburg sprang z. B. einmal eine solche luftdicht geschlossene Blase; über zwanzig Arbeiter wurden stark verletzt, und fast die Hälfte starb an den erhaltenen Wunden.

Anders verhält es sich mit Gehlen's¹⁾ Vorschlag auf das bis zur Entzündungstemperatur erhitzte Oel Wasser mittelst einer Bürste in sehr feinen Tropfen zu spritzen. Es ist nicht zu leugnen, dass dies Verfahren unter übrigens gleichen Bedingungen die Firnissbildung sehr beschleunigt und hellen Firniss liefert, es muss aber auch zugegeben werden, dass es nur von sehr geschickter Hand ausgeführt werden darf, und doch leicht zu explosionsartigem Umherschleudern des Oeles führen kann, wenn durch Zufall einmal ein etwas grösserer Wassertropfen in das Oel fällt. Man hat vielfach sich gegen das in der Praxis sehr allgemein übliche Eintauchen von altbackenen Brotschnitten, Zwiebeln und dergleichen ausgesprochen, als nutzlos oder höchstens als ein ungenaues Maass für die Temperatur des Oeles liefernd. Bei richtiger Anwendung und genauer Beobachtung wird man sich jedoch hier wie in vielen Fällen überzeugen, dass, wenn die Praktiker ein Verfahren mit Zähigkeit festhalten, sie dazu guten Grund haben, wenn sie auch keine Erklärung davon zu geben wissen, und dass das Eintauchen von Substanzen, die Wasser so gebunden und vertheilt enthalten, dass dasselbe nur allmählig von dem siedenden Oele ausgetrieben wird, ähnlich aber gefahrlos dieselbe Wirkung hervorbringt, wie das gefahrvolle Aufspritzen von Wassertröpfchen. Man muss mit dem Eintauchen der Zwiebeln erst beginnen, wenn das Oel schon kocht, vorher entweicht aus denselben nutzlos ihr Feuchtigkeitsgehalt. Man thut gut, sie an eine eiserne Gabel gespiesst oder an Drähte gehängt einzuführen, um sie zu entfernen, wenn sie bis in das Innere gebraten sind, weil dieselben sonst den Firniss nutzlos dunkler färben, und harte verbrannte Stücke sich ablösen, die den Firniss verunreinigen. Man soll nach vielen Angaben zweierlei Firniss vorräthig halten, einen dickeren in der warmen Jahreszeit zu verbrauchen, einen weniger consistenten für den Winter. Man hat alle Ursache, vorsichtig mit Anwendung von schwach gekochtem Firniss zu sein, weil derselbe sich zu sehr in das Papier einzieht, gelb durchschlägt oder Ränder erzeugt, und auf der Farbenplatte sitzen bleibt, während die Farbkörper an die Walze anhängen, und dann der Druck grau und matt erscheint, mit der Zeit vergilbend. In der Regel wird man keinen zu steifen Firniss haben, und sollte die Farbe ja zu zäh erscheinen, so ist durch Zusatz von etwas Firniss oder von etwas mit Seife versetztem Firniss stets zu helfen. Es steht aber in der That bei jedem, dem Firniss die erforderliche Consistenz durch längeres Kochen und öfteres Brennen zu geben, die er für seine Farbe bedarf; wie denn z. B. der für die Kupferdruckfarbe geeignete Firniss allerdings viel zu stark gekocht ist, um für Buchdruckerfarbe verwandt zu werden. Es soll nur davor gewarnt werden, dass man nicht eine mit sehr consistentem Firniss bereitete Farbe mit

¹⁾ Dessen Journ. f. Phys. u. Chem. Bd. I, S. 470.

einem sehr wenig gekochten Oel zu verdünnen versuche, weil dadurch alle oben beschriebenen Fehler im höchsten Grade hervorgerufen werden.

Diejenigen, welche minder zähe Firnisse kochen und dieselben durch Zusatz von Colophonium verdicken, lassen den Firniss etwas abkühlen, und rühren dann das in einem eisernen Topf geschmolzene Colophon, in langsamen Strahl eingiessend, sorgfältig ein. Wenn der Firniss noch sehr heiss ist, so hat man sich in Acht zu nehmen, dass durch die Verflüchtigung von in dem Colophon befindlichem Terpentinöl nicht ein so heftiges Aufkochen entstehe, dass die Masse übersteigt. Noch leichter hat man dies zu fürchten, wenn man das Colophon in gröblichem Pulver einschüttet, wo man nur eine Handvoll nach der anderen zuwerfen darf, und warten muss, bis Schmelzung und Lösung stattgefunden hat und das Schäumen vorüber ist.

Für die Buchdruckerfarbe ist Seife ein unerlässlicher Zusatz, um derselben die Eigenschaft zu ertheilen, von gefeuchtetem Papier rein von den Lettern weggenommen zu werden, wodurch das lästige Verschmieren vermieden wird. Die Seife, welche man zusetzt, ist gelbe englische Harzseife, welche man in feine Blätter geschabt und an einem warmen Orte so vollständig als thunlich getrocknet hat. Man rührt das gröbliche Seifenpulver nur in kleinen Portionen ein, weil die heisse Firnissmasse das noch vorhandene Wasser schnell in Dampf verwandelt, wodurch ein starkes Schäumen entsteht.

Ist alle Seife zugesetzt, so wird man gut thun, das Gefäss nochmals auf das Feuer zu bringen, um das etwa noch vorhandene Wasser auszutreiben, was durchaus nicht im Firniss bleiben darf. Sowie kein Schäumen und keine Dampfentwicklung auf dem Feuer mehr stattfindet, setzt man das Gefäss zur Seite, und lässt den Firniss so langsam als möglich erkalten, damit alle etwa vorhandenen festen Theilchen sich absetzen können. Je länger er sich absetzen kann und aufbewahrt wird, desto besser wird er sich verarbeiten.

Um die Farbe für Buchdrucker zu bereiten, ist als wesentliches Ingredienz nur Russ zu verwenden, und die Schönheit, Schwärze, Feinheit des Russes ist es zumeist, was die Güte der Farbe bedingt. Nur der Russ ist leicht und fein genug, um sich gleichmässig mit dem Firniss von dem Farbentisch auf die Walze und Lettern übertragen zu lassen, alle anderen schwarzen Farben, wie gebranntes Elfenbein, Frankfurterschwarz u. s. w. sind zu schwer, mindestens um allein Anwendung finden zu können. Aber die stets etwas bräunliche Farbe, auch des besten gebrannten Russes, lässt sich durch Zusatz von Berlinerblau oder Indig verdecken, so dass das Schwarz intensiver erscheint. Gleichzeitiger Zusatz von Roth, dunkelm Eisenoxyd (*indian red*) oder von rothem Lack, giebt der Farbe Feuer. Es kommen auch englische Farben vor¹⁾, welche Campecheholzfarbstoff neben Russ enthalten.

Der Russ muss, bevor er zur Druckerschwärzebereitung verwandt werden kann, nochmals gebrannt und calcinirt werden, um die darin stets vorhandenen Brandharze und Oele zu entfernen und zu zerstören, weil dieselben sonst braune Ränder der gedruckten Buchstaben veranlassen, indem sie von dem Papier aufgesogen werden. Man kann dieselben zwar durch Behandlung mit Spiritus oder alkalischer Lauge auswaschen, dabei wird aber der Russ so dicht, dass er fast alle seine Vorzüge ein-

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CV, S. 281.

gebüsst hat. Es sind viele Vorschläge in Betreff des Calcinirens des Russes gemacht worden, das einzig gute Verfahren scheint jedoch das zu sein, welches man schon von Altersher befolgt, dass man nämlich den Russ so fest als möglich in ein dicht schliessendes Gefäss eindrückt, oder auch nur in dem Fass, worin er versandt wird, dieses in die Erde eingräbt, dann einen etwa 3 Zoll dicken Stock in der Mitte bis auf den Boden durchstösst, wieder auszieht, in das dadurch entstandene Loch einen mit Terpentinöl befeuchteten Büschel Werg hineinwirft, diesen anzündet, so den Russ am Boden in der Mitte entzündet, ruhig weiter glimmen lässt und zuletzt, wenn keine brenzlichen Dämpfe mehr entweichen, durch festes Verschliessen des Deckels erstickt. Andere befeuchten den Russ mit etwas Spiritus, und füllen damit einen aus zwei beweglichen Hälften bestehenden Cylinder von Eisenblech. Den Russ verdichtet man durch Aufsetzen und Eintreiben eines genau in den Cylinder passenden Holzstempels. Dann öffnet man die Hülle von Eisenblech, und legt den gebildeten Russcylinder zur Seite. Wenn man eine genügende Menge angefertigt hat, legt man drei derselben, um sie zu entzünden, auf glühende Kohlen, bringt sie dann auf eine saubere Steinplatte in einen Raum, den man durch Aufstellen von vier Backsteinen gebildet hat, legt drei andere Russcylinder quer darüber, über diese wieder eine Schicht, und zuletzt eine vierte, wovon der kleine hohle Raum zwischen den Backsteinen angefüllt sein wird. Es entweichen anfangs stark gelbgefärbte Dämpfe, bis die Cylinder ringsum glühen. Man legt nun die drei obenaufliegenden in ein gleiches aus Backsteinen gebildetes Oefchen, und bringt drei Lagen ungebrannter Russcylinder darauf, um damit wie mit den ersten zu verfahren. Die keinen Rauch mehr ausstossenden glühenden Russcylinder zerstösst man mit der Zange, und wenn auch die zerbrochenen Stücke nur glühen und nicht mehr rauchen, so fegt man den glühenden Russ schnell in eine ganz luftdicht zu verschliessende eiserne Büchse und lässt ihn darin vollständig erkalten. Alle Vorschläge, den Russ in Tiegel gepackt zwischen Kohlen zu glühen, oder in Töpfen in den Töpferofen einzusetzen, oder in Blechcapseln in glühende Retorten zu schieben, sind nicht zu loben, weil bei diesen Verfahrungsweisen die brenzlichen Stoffe weniger verdampfen, als durch die rasch einwirkende Hitze zersetzt werden, und geschmolzene Kohle hinterlassen, die sehr hart ist, körnig bleibt und Auftragwalzen, Lettern und Holzstöcke beschädigt. Der Verlust an Russ beträgt freilich bei dem Brennen im Fass bis zu 20 Proc. an Gewicht.

Alle Farbstoffe, die ausser dem Russ der Buchdruckerfarbe zugemischt werden sollen, müssen vorher mit Spiritus oder Terpentinöl auf der Platte mit dem Läufer äusserst fein zerrieben, nach dem Trocknen wieder gepulvert und durch ein feines Seidensieb geschlagen werden.

Man bringt die erforderliche Menge Farbe nebst dem Russ in ein Gefäss, giesst die passende Menge Firniss, mit Seife versetzt, nachdem man ihn erwärmt und dadurch flüssiger gemacht, aber nicht zu stark erhitzt hat, darauf, und verarbeitet alles zu einem Teig, der dann in einer Farbenmühle gleichmässig gerieben und durchgearbeitet wird. Die fertige Farbe hebt man in zugelötheten Blechbüchsen am besten auf.

Savage ¹⁾ schreibt vor, 12 Pfund Leinöl zu kochen, dann 6 Pfund

¹⁾ On the prepar. of printing Ink. London. 1832; daraus Journ. f. Buchdrkunst.

dunkles Colophonium darin zu lösen, $1\frac{3}{4}$ Pfund trockne gelbe Seife anzusetzen, und damit $\frac{1}{3}$ Pfund Berlinerblau oder Indig und $7\frac{1}{2}$ Pfund Russ zur Farbe anzureiben. Eine andere Vorschrift von demselben zu feinsten Farbe lautet: 9 Loth Copaivabalsam, 3 Loth Harzseife, 1 Loth Russ, $1\frac{1}{4}$ Loth Berlinerblau, $\frac{3}{4}$ Loth *Indian Red* (purpurfarbiges Eisenoxyd). Rouget de Lisle¹⁾ giebt nichts weiter als die Abschrift dieser Recepte. Häufig ist der Russ so beschaffen, dass man eine etwas grössere Menge incorporiren kann.

Für rothe, blaue, gelbe Buchdruckfarben ist es schwer, einen Firniss zu bereiten, der durch seine Farbe die Schönheit der Pigmente nicht beeinträchtigt. Das leichteste ist, Copaivabalsam mit etwa $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{20}$ gepulverter weisser Marseillerseife zu mengen und etwas zu erwärmen, dann den vorher mit Spiritus auf der Platte feingeriebenen Farbstoff, nachdem er wieder getrocknet, beizumischen. Man muss thunlichst wenig Firniss und viel Pigment anwenden. Auch ist es gut, frischen Copaivabalsam vorher in einer grossen Porcellanschale mehreren Stunden lang mit viel Wasser heftig zu kochen, er verliert viel von seinem üblen Geruch und wird zäher, schlägt dann auch nicht leicht durch das Papier. Wenn hellere Farben gedruckt werden sollen, so thut man am besten, recht intensive Pigmente mit viel kohlen-saurer Magnesia zu mischen, darf aber ja nicht schweres Weiss, z. B. Bleiweiss dazu verwenden. Man kann dann auch ganz gut hellen gekochten Leinölfirnis mit $\frac{1}{20}$ weisser Seife versetzt anwenden, und wird schöne klare Drucke erzielen.

Schönes Roth liefert bester Zinnober, mit $\frac{1}{10}$ Carmin und $\frac{1}{2}$ Magnesia versetzt. Anwendung von viel Carmin macht die Farbe sehr theuer.

Blau giebt Ultramarin (jedoch nur die dunkelsten in der Kattundruckerei verwendeten Sorten), mit Magnesia. Die zur Papierfabrikation gearbeiteten Sorten lassen sich nicht verwenden, weil sie zu dicht und schwer sind.

Gelb lässt sich mit dunklem Chromgelb und Magnesia gut herstellen, besseres liefert Chromzink, wenn es so helle Färbung haben darf.

Berlinerblau mit Chromgelb, und viel Magnesia, oder Ultramarin und Chromzink liefern schönes Grün.

Bister liefert die beste braune Farbe, die eigenthümliche Sepiafarbe lässt sich aber nur durch diese selbst erzielen.

Wenn es sich darum handelt, einzelne Abzüge von Holzstöcken oder anderem Letternsatz anzufertigen, die eine ganz besondere Schwärze zeigen sollen, so kann man eine gute Druckerschwärze mit etwa $\frac{1}{10}$ ihres Gewichts feinpräparirtem Elfenbeinschwarz vermengen. Das Elfenbein zu solchem Zweck brennt man am besten selbst, indem man einen hessischen Tiegel mit reinen Elfenbeinabfällen, die vom Drechsler zu erhalten sind, füllt, den Deckel sorgfältig mit Thon lutirt, anfangs zwischen wenig glühende Kohlen stellt und das Feuer erst verstärkt, wenn die meisten Destillationsproducte entwickelt sind. Sobald aus dem Tiegel gar keine Dämpfe mehr entweichen, hebt man ihn aus dem Feuer, verschmiert die Fugen des Lutums mit dünnem Thonbrei, lässt vollständig erkalten, und reibt die erhaltene Elfenbeinkohle auf der Glasplatte mit dem Läufer ganz fein.

¹⁾ Bull. de la Soc. d'encour 1845; daraus Dingl. pol. Journ., Bd. XCIX, S. 318.

Die damit bereitete Schwärze trägt ein gewandter Drucker am besten mit dem weichen Ballen der Hand auf, wobei er je nach Bedarf die einzelnen Stellen stärker oder dünner mit Farbe zu versehen vermag.

Die Schwärze, deren sich die Lithographen bedienen, bereitet man durch Zusammenreiben von starkgekochtem Leinöl, dem oben beschriebenen Firniss, mit feinstem calcinirten Russ. Einige empfehlen den Zusatz von Frankfurter Schwarz und Berliner Blau. Hier findet kein Zusatz von Seife statt. Es wird dem Firniss noch mehr Farbstoff als bei der Buchdruckerschwärze incorporirt und daher eine noch steifere Farbe erhalten.

Um die benutzten mit Zeichnungen versehenen lithographischen Steine aufbewahren und wieder drucken zu können, muss die Zeichnung mit sogenannter Conservationsdinte versehen werden. Es ist dies eine fette Farbe, welche an der Luft nicht vollständig eintrocknet und verhärtet. Man trägt dieselbe, nachdem ausgedruckt worden, mit einer eigens dazu bestimmten Walze gerade wie die Druckerschwärze auf. Man kann dieselbe bereiten aus 5 Thln. Wachs, 5 Thln. Asphalt, 2 Thln. Talg und 1 Thl. Kienruss; dieser Masse giebt man die geeignete Consistenz durch Zusatz von Terpentinöl. Andere verwenden zu demselben Zweck die sogenannte harte lithographische Dinte (s. u.) lösen dieselbe in Wasser in der Wärme auf, giessen soviel Salzsäure zu, bis vollständige Abscheidung aus dem Wasser stattgefunden, giessen letzteres weg, waschen den Rückstand mehrmals mit warmen Wasser ab, formen denselben in Kugeln und schmelzen diese zum Gebrauch bei sehr gelindem Feuer in einem kleinen irdenen Topfe. Sobald sie zergangen, setzen sie etwa das doppelte Volumen Terpentinöl zu und verrühren aufs Sorgfältigste bis zum Erkalten. Die Masse besitzt dann die Consistenz von Wachssalbe. Da darin Gummilack enthalten, der in Terpentinöl nicht löslich ist, so lässt sie sich schlecht entfernen, wenn sie ganz trocken geworden ist.

Die Dinte der Lithographen zu Federzeichnungen ist ein Gemenge von Seife mit Harz, welches, mit Wasser angerieben, die Eigenschaft besitzen muss, gut aus der Feder zu fließen. Es besteht, nach Desmadryll d. Aelt., aus 40 Thln. Wachs, weissem oder gelbem, welches man in einem Kessel erhitzt, bis die aufsteigenden Dämpfe sich durch einen brennenden Spahn entzünden lassen. Man entfernt dann den Kessel vom Feuer und wirft allmählig in kleinen Portionen so, dass die Flamme nicht erlöschet, aber auch nicht zu heftig wird, 22 Thle. gepulverte Marseiller Seife, 28 Thle. Gummilack, 10 Thle. Mastix hinein. Sobald diese sich damit vereinigt haben, erstückt man die Flamme durch Auflegen des Deckels auf den Kessel, rührt mit einem breiten eisernen Spatel den Kienruss sorgfältig ein, setzt wieder auf das Feuer und erhitzt, bis der Dampf sich von Neuem entzündet. Man lässt einige Zeit brennen, erstückt dann die Flamme mit Hülfe des Deckels und giesst eine Probe, die man am folgenden Tage mit Wasser anreibt. Wird die wässerige Lösung zu schnell klebrig, so muss die Masse nochmals erhitzt und gebrannt werden.

Die geschmolzene und bis zum Gestehen an den Gefässwänden abgekühlte Masse giesst man entweder auf eine Platte und schneidet sie nach dem Erkalten in Stängelchen oder man giesst sie in Formen, ähnlich den für Höllenstein und *Lapis causticus* in den Apotheken üblichen, und kühlt die Massen rasch durch Einstellen der Form in ein

Gefäss mit kaltem Wasser. Eine weiche Dinte zu lithographischen Arbeiten erhält man aus folgenden Ingredienzien: 16 Thln. Talg, 10 Thln. Wachs, 16 Thln. Seife, 14 Thln. Gummilack, 5 Thln. feinem Kienruss. Die Bereitung der Mischung gleicht vollkommen der vorher beschriebenen. Nach Lemerrier soll man 4 Thle. Wachs, 3 Thle. Talg, 15 Thle. Marseiller Seife, 6 Thle. Gummilack, 3 Thle. Kienruss in obiger Weise behandeln, um eine sehr gute lithographische Dinte herzustellen.

Dinte zu Arbeiten mit dem Pinsel, welche klebriger als die zum Schreiben sein muss, erhält man durch Zusammenschmelzen von 6 Thln. Wachs, 6 Thln. Seife, 3 Thln. Talg und Erhitzen bis zur Entzündung. Man lässt nur kurze Zeit brennen und fügt dann 2 Thle. Kienruss hinzu.

Dinte zu lithographischer Tuschmanier liefert ein auf obige Weise beschriebenes Gemenge aus 8 Thln. Wachs, 3 Thln. Talg, 6 Thln. Seife, 6 Thln. Gummilack, 3 Thln. Kienruss, denen man nach dem Schmelzen 8 Thle. Druckerschwärze zufügt und die Masse dann in dicke Stangen giesst.

Die lithographischen Crayons sind eben auch nichts anderes als die vorher beschriebenen Compositionen, nur härter und von grösserer Cohäsion, damit sie sich fein gespitzt zum Zeichnen benutzen lassen. Engelmann¹⁾ setzt dieselben zusammen aus 32 Thln. gelbem Wachs, 4 Thln. Talg, 24 Thln. Marseiller Seife, 1 Thl. Salpeter in 7 Thln. Wasser gelöst und 7 Thln. Kienruss. Andere verwenden statt Salpeter Potasche oder Soda, erstere hat den Vorzug, dieselben weit härter zu machen. Nach einer Münchener Vorschrift werden dieselben aus 12 Thln. Jungfernwachs, 8 Thln. Seife, 10 Thln. Gummilack, 1 Thl. concentrirter Sodalösung, 2 Thln. Talg und 4 Thln. Kienruss zusammengesetzt. Diese Masse soll jedoch Crayons liefern, die nur frisch gut sind, aber in Gläsern aufbewahrt werden müssen, weil sie bei langem Liegen an der Luft weich werden.

Der Kessel, in dem man die Zubereitung vornimmt, muss so gross sein, dass er höchstens zu $\frac{1}{3}$ von sämtlichen Ingredienzien gefüllt wird. Er muss mit einem langen, vorn eisernen, hinten hölzernen Stiele versehen sein, um wie ein grosser Löffel bequem, auch wenn die Masse brennt, vom Feuer genommen und wieder aufgesetzt werden können. Zuerst giebt man Wachs und Talg hinein, dann die geschabte und gutgetrocknete Seife und erhitzt, bis die Dämpfe sich leicht entzünden. Man lässt die vom Feuer abgehobene Masse einige Zeit brennen und erstickt dann die Flamme durch Auflegen des Deckels. Dieser hat in der Mitte eine kleine trichterförmige Vertiefung, welche in ein Loch von höchstens $\frac{1}{2}$ Linie Durchmesser endet.

Durch diese lässt man sofort die siedende Salpeterlösung allmählig eintropfen. Es entsteht ein heftiges Aufschäumen, und bei zu raschem Zusatz läuft die Masse leicht über. Sobald das Schäumen vorüber, nimmt man den Deckel ab, setzt wieder aufs Feuer und erhitzt bis zur Entzündung. dämpft diese mit Hülfe des Deckels, rührt sorgfältig den Russ ein, worauf man wieder langsam bis zum Entzünden erhitzt, erstickt aber die Flamme, sowie die Masse zu brennen beginnt. Wenn sie sich bis zum Erkalten an den Rändern abgekühlt hat, schöpft man eine

¹⁾ Das Gesamtgebiet der Lithographie, 1843 Leipzig bei Binder.

Probe, lässt diese bis zum anderen Tage liegen und versucht, ob sie die geeignete Consistenz besitzt. Ist die Masse zu weich, so lässt man sie nochmals kurze Zeit brennen, ist sie zu hart, so muss man eine neue Mischung bereiten und diese kürzere Zeit brennen lassen, dann aber mit der ersten zusammenschmelzen.

Die umgeschmolzene Masse giesst man in Formen.

Für den Kupferdruck verwendet man den dicksten Leinölfirnis und pflegt daher denselben stets zu brennen, auch sind hierfür die schweren schwarzen Farben, Frankfurter Schwarz, calcinirte Hefe, Elfenbein mit Zusatz von Blau und Roth, wie bei der Buchdruckerfarbe, in Gebrauch, weil man diese Schwärze nicht mit Walzen aufträgt, sondern einreibt, ein Trennen des Farbkörpers vom Firnis also nicht zu befürchten ist.

Pfirsichkerne, überhaupt die Kerne von Steinobst, liefern ein intensives Schwarz, hart und schwer, es muss mit Wasser präparirt und gut ausgewaschen werden. Korkabfälle dagegen geben eine sehr feine Kohle mit braunem Reflex. Beide setzen die Kupferdrucker dem durch Calciniren von Traubenkernen und Hefe bereiteten, sogenannten Frankfurter Schwarz zu, nachdem letzteres mit Wasser auf der Platte gerieben, dann mit viel Wasser ausgewaschen und wieder getrocknet worden ist.

K.

Schwalbennester s. Bd. VII, S. 58.

Schwalbenwurzelbitter, syn. Asclepiadin, ein aus der Wurzel von *Asclepias*, s. *Cynanchum Vincetoxicum* L. dargestellter, noch nicht gehörig charakterisirter Körper (s. Bd. II, Abth. 1, S. 365).

Schwammsäure, Pilzsäure, s. Bd. VI, S. 507.

Schwammstoff, Pilzstoff, s. Fungin Bd. III, S. 207.

Schwammzucker, Pilzzucker identisch mit Mannit (s. Bd. V, S. 118).

Schwarz, Frankfurter, s. Frankfurter Schwarz (Bd. III, S. 192).

Schwarzbeize, Eisenbeize, Eisenbrühe, nennt man die zum Schwarzfärben häufig benutzte Lösung des unreinen essigsauren Eisenoxyduls. Es muss stets neben dem Oxydulsalz Oxydsalz für die Zwecke der Färberei enthalten. Man bereitet es, indem man verrostete Nägel oder Eisenblechschmitzel in ein Fass mit doppeltem Boden wirft und über dieselben erwärmten Essig oder lieber noch Holzeisig giesst, das mit Essig befeuchtete Eisen lässt man einige Zeit der Luft ausgesetzt und giesst dann wieder den unten abgezogenen Essig oben darauf. Mit Schmellessig gewinnt man eine Lösung von 8° B. (1,06 specif. Gew.), mit Holzeisig von 9 bis 16° B. (1,07 bis 1,12 specif. Gew.), sie besitzt eine schmutzig gelbgrüne Färbung.

Wenn man 100 Thle. krystallisirten Eisenvitriol mit 147 Thln. Bleizucker, beide in concentrirter Lösung, vermischt, so erhält man einen Niederschlag von schwefelsaurem Blei und eine Lösung von essigsaurem Eisenoxydul. Letztere muss an der Luft stehen, damit sie sich theilweise in Oxydsalz verwandeln kann; um hierbei die Ausscheidung schwerlöslichen basischen Salzes zu verhüten, muss sofort etwas Essig

zugesetzt werden. Statt des essigsäuren Bleies kann man auch recht wohl eine klare Lösung von rohem holzessigsäuren Kalk anwenden.

Die Verwendung dieser Beize zum Färben von Geweben s. Art. Schwarzfärben.

Holz pflegt man schwarz zu beizen, indem dasselbe mit der beschriebenen Schwarzbeize oder mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydoxydul tränkt und, nachdem dieselbe eingezogen, mit einer Abkochung von 1 Thl. Galläpfel in 20 Thln. Wasser oder von 1 Thl. Galläpfel und $\frac{1}{2}$ Thl. Campecheholz so lange überstreicht, bis kein freies Eisensalz mehr vorhanden, welches die Farbe verschlechtern würde. Trägt man nach dem Eisensalz erst schwefelsaure Indigllösung und dann die gerbstoffhaltige Lösung auf, so wird die Farbe weicher und schöner. Man kann auch nur eine starke Abkochung von Campecheholz oder eine Lösung von Blauholzextract in seinem zehnfachen Gewicht Wasser anwenden, setzt dann aber der Eisenbeize zweckmässig etwa $\frac{1}{10}$ des Eisengehaltes an Kupfer in der Form von Kupfervitriol zu. Ein wohlfeileres und schöneres Schwarz erzielt man, nach Karmarsch ¹⁾, wenn man das Holz drei- bis viermal mit sogenannter Runge'scher Tinte bestreicht. Er löst zu dem Zweck 1 Thl. Blauholzextract in 32 Thle. Wasser kochend auf und setzt $\frac{1}{4}$ Thl. gelbes chromsaures Kali zu. Statt 1 Thl. Blauholzextract kann man 16 Thle. Blauholz in soviel Wasser kochen, dass man 32 Thle. Absud erhält, und diesen mit $\frac{1}{4}$ Thl. chromsaurem Kali versetzen. Die Holzschuhe werden in Frankreich mit einer Lösung gefärbt, die man gewinnt, wenn 6 Pfund Blauholz eine Stunde lang mit 50 Pfund Wasser gekocht, dann 2 Pfund gestossene Galläpfel nebst 1 Pfund Sumach und 2 Pfund Eisenvitriol zugegeben und bis zu 40 Pfund Colatur eingedampft werden. Die damit getränkten und getrockneten Schuhe glänzt man durch Bestreichen mit einer Lösung von einer Handvoll Leinsamen in 2 Pfund Regenwasser, dem heissen Absud setzt man 3 Loth Potasche und $\frac{1}{2}$ Pfund gelbes Wachs zu und quirlt dieselben gut durcheinander ²⁾.

Die Särge pflegt man jetzt häufig glänzend schwarz zu färben, indem man sie zuerst mit Runge'scher Tinte, worin man etwas Leim gelöst hat, bestreicht, und nach dem Trocknen mit einer starken Lösung von Asphalt in Terpentinöl lackirt.

Horn färbt man am besten schwarz, obwohl es auch mit einer Blauholzabkochung und chromsaurem Kali bei mässiger die Hornarbeiten nicht beschädigender Wärme gelingt, wenn man 1 Thl. Quecksilber in der Kälte in 1 Loth concentrirter Salpetersäure löst und dann 2 Thle. Wasser zusetzt, in diese Flüssigkeit die Hornarbeit zwölf Stunden einlegt, darauf mit Wasser vollständig abwäscht, und sie dann eine bis zwei Stunden in eine Lösung von 1 Thl. Schwefelleber in 64 Thle. Wasser bringt, worauf man sie rasch und vorsichtig polirt, weil die Färbung nicht sehr tief geht (Wagner ³⁾). Zur Nachahmung des Fischbeins mittelst Horn empfiehlt Burnitz ⁴⁾ Beizung mit verdünnter Salpetersäure in der etwas Catechu gelöst worden, und nachheriges Ausfärben in Blauholzextract mit chromsaurem Kali.

Zum Schwarzbeizen von Knochen und Elfenbein rath Keller-

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXV, S. 395. — ²⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVII, S. 157. — ³⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXX, S. 421. — ⁴⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXVIII, S. 393.

mann¹⁾ Anbeizen mit verdünnter Salpetersäure, oder mit heissem, starkem Essig, dem man etwa eine Stunde vorher einige rostige Nägel und etwas Alaun zugesetzt hat, während einer halben Stunde und Ausfärben in concentrirtem Blauholzabsud, oder er lässt die Arbeitsstücke nach dem Anbeizen in verdünnter neutraler chromsaurer Kalilösung einige Stunden liegen und färbt dann in heisser Blauholzabkochung aus. Statt des chromsauren Kalis kann man auch Kupfervitriollösung warm anwenden. Mit etwas Salpetersäure versetzte Höllensteinlösung färbt selbst, wenn man die Gegenstände nach langem Einweichen lange der Sonne aussetzt oder sie in Schwefelleberlösung bringt, nicht schön schwarz.

Haare, besonders Pferde- und Schweinehaare, färbt man schwarz, indem man dieselben etwa zwölf Stunden in Kalkwasser einweicht, abspült und je 10 Pfund derselben in einer Abkochung von 5 Pfund Campecheholz in der erforderlichen Menge Wasser, der man zuletzt 5 Loth Eisenvitriol zugesetzt hat, 24 Stunden liegen lässt.

Das Bart- und Kopflhaar der Menschen pflegt man bisweilen durch eine Lösung von Höllenstein in weingeisthaltigem Aether oder indem man diese Lösung mit Fett mengt zu färben. Es ist dabei ein grosser Uebelstand, dass zu wenig Silber eine sehr hässliche rothbraune Färbung erzeugt, jede Berührung der Flüssigkeit mit der Haut aber einen schwarzen Fleck auf dieser bewirkt. Letzteres soll vermieden werden, wenn man das Silbersalz mit etwas Kalkhydrat abreibt und dann, in Oel oder Pommade incorporirt, auf die Haare bringt. Auch zum Färben der weissen Haare von Pferden an einzelnen Körpertheilen soll diese Salbe häufig Anwendung finden. Man färbt das Haar auch wohl mit einer Lösung von Pyrogallussäure allein, oder man tränkt es zuerst mit einer solchen Lösung und behandelt es dann mit einer ammoniakalischen Lösung von Silbersalpeter. Eine andere Art, die lebenden Haare zu färben, besteht darin, dass man ein Gemenge von 1 Thl. sehr feingeriebener Mennige mit 4 Thln. Kalkhydrat mit einer Auflösung von 4 Thln. Cremortartari und 3 Thln. trockener Potasche in 24 Thln. Wasser zu einem Brei anrührt, damit das Haar einreibt, und es einige Stunden mit einer Wachstaffetmütze bedeckt, um die Verdunstung zu verhüten. Man kann das Haar nicht färben, indem man es mit einer Bleilösung befeuchtet und dann mit einem Schwefelalkali behandelt, weil die Bleilösung nicht eindringt und nur ein äusserlich anhängender abwaschbarer schwarzer Niederschlag von Schwefelblei gefällt wird.

Landerer²⁾ beschreibt ein im Orient gebräuchliches Haarfärbemittel, welches offenbar minder gefährlich für die Gesundheit ist und sehr schön schwarz färben soll. Es wird erhalten, wenn feingepulverte Galläpfel mit Oel zu einem Teige angeknetet und in einer eisernen Pfanne geröstet werden, bis sich keine Oeldämpfe mehr entwickeln. Hierauf wird die Masse gerieben, mit Wasser angerührt und wieder getrocknet, nochmals befeuchtet und mit einem sehr feinen Pulver einer aus Kupfer und Eisen bestehenden Legirung innig vermischt an einem feuchten Orte aufbewahrt. Man reibt etwas von dieser Masse wie Pommade in Kopflhaare und Bart, und sieht dadurch die Haare prächtig schwarz, weich und glänzend werden.

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXX, S. 448. — ²⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. CXXXIII, S. 314.

Eine beliebte Vorschrift der Hutmacher, um etwa 100 Hüte schwarz zu färben, ist folgende: 50 Pfund Campecheholz, 5 Pfund Schmack, 7 Pfund Eisenvitriol, $\frac{1}{2}$ Pfund Grünspan, 1 Pfund Weinstein. Man färbt bei etwa 88° C.

Zu Knöpfen wird in neuerer Zeit eine sehr grosse Menge von schwarzem Perlenmutter verarbeitet; da dieses selten ist, so hat man gelernt, weisses und ziemlich werthloses gelbes Perlenmutter zu beizen. Es gelingt dies nur mit Silbersalz, und zwar am besten mit einer Mischung von Chlorsilber und salpetersaurem Silber, indem man die fertigen Knöpfe in eine ziemlich concentrirte Lösung von salpetersaurem Silber etwa zwölf Stunden einlegt, auf einem grossen Glastrichter oder einer umgekehrten grossen Flasche mit engem Halse, deren Boden abgesprengt worden ist, gut abtropfen lässt, mit etwas Regenwasser mehrmals abspült, mit einer Kochsalzlösung übergiesst, die in 1 Pfund $\frac{1}{4}$ Loth Kochsalz enthält und mindestens eine Stunde stehen lässt. Darauf wäscht man die Knöpfe mit viel Regenwasser, lässt dasselbe gut ablaufen, übergiesst sie nochmals mit einer sehr verdünnten Lösung von salpetersaurem Silber, wozu die letzten Abwaschwasser von der ersten Operation dienen, und setzt sie, so befeuchtet, dem Sonnenlichte oder einige Stunden dem directen Tageslichte aus. Dann wäscht man sie ab und polirt fertig. Man hat wohl auch empfohlen, ammoniakalische Lösungen von Chlorsilber oder salpetersaurem Silber anzuwenden, erhält damit aber keine so guten Resultate. Es ist gerade der geringe Antheil salpetersauren Silbers neben dem Chlorsilber, welches die Schwärzung wie bei den Photographien sehr befördert.

Ueber Lederschwärze s. Bd. IV, S. 803 und gefärbte Handschuhe ¹⁾ ebendasselbst S. 807.

In neuerer Zeit pflegen die schwarzen Handschuhe sehr häufig mit Campecheholzabkochung und chromsaurem Kali gefärbt zu werden. Letzteres trägt man zuerst auf das angefeuchtete Leder und verhütet dadurch das sonst schwer zu vermeidende Durchschlagen der Farbe an dünnen Stellen des Leders.

Auch bei Bereitung der sogenannten Alizarintinte pflegt man ganz oder theilweise Schwarzbeize statt früher gewöhnlich Eisenvitriol anzuwenden. F.

Schwarzblech, das gewöhnliche Eisenblech (gegenüber dem verzinneten „Weissblech“ (s. unter Eisen).

Schwarzbleierz, schwarzes Weissbleierz s. Cerussit.

Schwarzbraunstein, Schwarzbraunsteinerz s. Braunstein, schwarzer.

Schwarzcerinerz, syn. Orthit.

Schwarzisenstein, syn. Psilomelan.

Schwarzerde, *Tschornosem* im Russischen (von *tschorna*, schwarz, und *sem*, Erde). Ein im südlichen Russland sehr verbreiteter humusreicher Ackerboden, der namentlich auch seiner Verbreitung wegen

¹⁾ Dingl. polyt. Journ. Bd. LXXXVI, S. 157.

besonderes Interesse bietet, indem er sich sehr weit erstreckt, und sich in manchen Gouvernements ausschliesslich vorfindet; die südliche Hälfte des europäischen Russlands vom Gouvernement von Räsan bis zum Kaukasus ist mit ihm stellenweise bedeckt, gegen Westen erstreckt diese Erde sich bis nach Ungarn, gegen Osten sind die Grenzen unbekannt. Die Schwarzerde bildet die obersten Schichten, meistens 1 bis 3 Fuss zuweilen aber mehrere Lachter mächtig; sie scheint an Ort und Stelle entstanden, und ist ein umbrabraunes bis schwarzes, inniges Gemenge von organischen Resten mit Sand, Lehm oder Mergel; sie zeichnet sich durch grosse Fruchtbarkeit aus. Hinsichtlich der Entstehung dieses Bodens sind sehr verschiedene Ansichten ausgesprochen. Nach Murchison ist die Schwarzerde, deren Mächtigkeit er zu 20 Fuss angiebt, eine unterseeisch zerstörte und in Schlamm verwandelte schwarze Juraformation. Ehrenberg¹⁾ konnte mittelst polarisirten Lichts vulcanische Substanzen nicht darin finden, er hält es für eine alte abgelagerte Walderde. Nach Schmidt unterscheidet sich die Schwarzerde durch das Fehlen von Infusorien von Marschboden, durch den structurlosen Humus, der keine pflanzlichen Formen mehr erkennen lässt, von Moor- und Torfboden, durch die Gleichartigkeit seiner Mengung und den geringen Harzgehalt von Heideboden.

Die chemische Analyse der Schwarzerde aus verschiedenen Gegenden Russlands hat unter einander sehr abweichende Resultate gegeben.

Hermann²⁾ hat solche Schwarzerde aus dem Gouvernement Räsan untersucht: I. eine noch nicht der Cultur unterworfenen sogenannte Jungfernerde, II. von den oberen Schichten eines ungedüngten Ackerbodens, der aber durch vieljährige Cultur an Fruchtbarkeit verloren hatte, III. aus tiefen Schichten desselben Feldes.

| | I. | II. | III. |
|----------------------------|------|------|------|
| Sand | 51,8 | 53,4 | 52,7 |
| Kieselsäure | 17,8 | 17,8 | 18,6 |
| Thonerde | 8,9 | 8,4 | 8,8 |
| Eisenoxyd | 5,5 | 5,6 | 5,3 |
| Kalk | 0,8 | 0,9 | 1,1 |
| Magnesia | 0,0 | 0,8 | 0,7 |
| Wasser | 4,1 | 3,7 | 4,0 |
| Phosphorsäure | 0,4 | 0,4 | 0,4 |
| Quellsäure | 2,1 | 1,7 | 2,5 |
| Quellsatzsäure | 1,8 | 2,3 | 1,8 |
| Humussäure | 1,8 | 0,8 | 1,8 |
| Humusextract | 3,1 | 2,2 | 0,0 |
| Wurzelfasern u. Humuskohle | 1,6 | 1,6 | 1,6 |

Petzholdt ist der Ansicht, dass bei dem von ihm untersuchten Ackerboden die Ursache der Fruchtbarkeit theils in dem grossen Gehalt an Alkalien (besonders Kali) und an Phosphorsäure, sowie an aufgeschlossener Kieselerde zu suchen sei, ausserdem ist der Boden ausgezeichnet durch den grossen Gehalt an organischen Bestandtheilen,

¹⁾ Berlin. Akad. Ber. 1850, S. 268 u. 564; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 172. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XII, S. 277.

welche zum Theil mechanisch günstig einwirken, theils durch Bildung von Kohlensäure von wesentlichem Einfluss sind.

E. Schmidt¹⁾ untersuchte vier Proben Schwarzerde aus dem Gouvernement Orel, und zwar I., II. und III. jungfräulicher Boden, IV. ungedüngtes Ackerland; das spezifische Gewicht der ersteren drei Proben war 2,21, 2,28 und 2,21; von IV. 2,10. — Petzholdt²⁾ untersuchte Tschernosem von einem Gute des Kreises Kirsanow im Gouvernement Tambow; V. ist ein gedüngtes Land, auf dem Hanf, Mohn, Kohl und andere Gemüse gebaut werden; VI. ist ein gedüngtes Grasland aus einer Tiefe, bis zu welcher die Wurzeln nicht dringen; VII. ist Boden von der Oberfläche eines Feldes, welches seit langer Zeit bebaut, aber nicht gedüngt war; VIII. ist von Payen ohne Angabe des Ortes untersuchte Schwarzerde.

In 100 Theilen bei 120° C. getrockneter Boden sind enthalten:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| Organische Substanz | 12,6 | 8,5 | 5,9 | 9,0 | 18,2 | 9,5 | 8,3 | 6,9 |
| darin Stickstoff | 0,99 | 0,45 | 0,33 | 0,48 | 0,77 | 0,33 | 0,30 | 0,17 |
| Mineralische Bestandtheile | 87,3 | 91,4 | 94,0 | 90,9 | 81,0 | 90,1 | 91,3 | 92,9 |

Die anorganischen Bestandtheile des Bodens, welche beim Glühen zurückbleiben, sind zum Theil in verdünnter Salzsäure löslich, zum Theil lösen sie sich nicht darin; sie enthalten in 100 Thln.:

| | I. | II. | III. | IV. | V. | VI. | VII. | VIII. |
|------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|-------|
| In Salzsäure löslich: | | | | | | | | |
| Chlor | — | — | — | — | Spur | 0,01 | 0,01 | — |
| Schwefelsäure | — | — | — | — | 0,2 | 0,1 | 0,1 | — |
| Phosphorsäure | 0,07 | — | — | 0,12 | 0,5 | 0,2 | 0,2 | — |
| Kalk | 0,8 | 0,5 | 0,2 | 0,9 | 2,3 | 4,4 | 0,9 | 0,9 |
| Magnesia | 0,5 | 0,2 | 0,2 | 0,6 | 0,8 | 1,4 | 0,6 | 1,0 |
| Eisenoxyd und Manganoxyd | 2,8 | 2,4 | 3,0 | 3,1 | 9,9 | 11,0 | 9,3 | 6,0 |
| Thonerde | 1,3 | 2,4 | 1,8 | 3,4 | 1,1 | 1,2 | — | — |
| Kali | 0,21 | 0,27 | 0,34 | 0,25 | 2,3 | 1,3 | 0,6 | — |
| Natron | 0,08 | 0,11 | 0,12 | 0,10 | 0,9 | 1,0 | 0,4 | 0,82 |
| In Salzsäure nicht löslich: | | | | | | | | |
| Kieselerde | — | — | 84,2 | — | 70,9 | 72,1 | 78,2 | 76,9 |
| Eisenoxyd | — | — | — | — | 1,5 | 1,4 | 1,7 | — |
| Thonerde | — | — | 7,6 | — | 4,7 | 4,0 | 5,0 | 6,8 |
| Kalk | 93,8 | 94,1 | 1,0 | 92,7 | 0,2 | 0,6 | 0,5 | Spur |
| Magnesia | — | — | 0,6 | — | 0,1 | Spur | Spur | 0,2 |
| Kali | — | — | 0,8 | — | 3,5 | 1,5 | 3,1 | — |
| Natron | — | — | 0,2 | — | 1,4 | 0,8 | 1,6 | — |

Fe.

Schwarzerz werden die Manganblende (s. Manganglanz Bd. V, S. 98) und das dunkle Fahlerz genannt.

¹⁾ Petersb. Acad. Bullet. T. VIII, p. 161; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIX, S. 129; Pharm. Centralbl. 1850, S. 293.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LI, S. 1; Pharm. Centralbl. 1857, S. 200; Petersb. Acad. Bull. T. IX, p. 65.

Schwarzes Pigment¹⁾. Hieher gehören eine Reihe bei Thieren vorkommender schwarz gefärbter Stoffe, die vom chemischen Standpunkte aus nur wenig individualisirt sind, und über deren Identität noch vielfache Zweifel herrschen. Vor allem ist hierher das Pigment der Tinte mancher Cephalopoden zu zählen, welches einen natürlichen Uebergang bildet zu den schwarzen oder braunen körnigen Pigmenten des Menschen und der höheren Thiere, dann aber gehören hieher das Augenschwarz, die schwarzen Pigmente in melanotischen Geschwülsten, in den Lungen, Bronchialdrüsen, in dem Malpighi'schen Schleimnetze der Neger, endlich ein zuweilen im Harn aufgefundener schwarzer Farbstoff.

Die Flüssigkeit des Tintenbeutels ist bei *Sepia*, *Octopus* und *Helidone* schwarz, bei *Loligo* braun. Beim Eintrocknen liefert sie eine schwarze Masse von muschligem Bruche, die Prout aus 78 Proc. schwarzem Pigment, 10,40 Proc. kohlen-saurem Kalk, 7,00 Proc. kohlen-saurer Magnesia, 2,16 Proc. salz- und schwefelsauren Alkalien und 0,84 Proc. Schleim zusammengesetzt fand. Schlämmt man die getrocknete Masse mit Wasser auf, so setzt sich ein schwarzes Pulver langsam ab, ein Theil davon geht aber durchs Filter. Die Tinte selbst wird durch Alkohol und Aether in Folge der Gerinnung des Schleims dick. Das schwarze Pigment isolirten Prout und Bizio, indem sie die schwarze Masse mit Wasser, Salzsäure und zuletzt mit kohlen-saures Ammoniak enthaltendem Wasser auskochten. Es wurde von ihnen Melanin genannt. Nach den Angaben dieser Chemiker ist es eine schwarze, geruch- und geschmacklose Materie, un-schmelzbar in der Hitze, mit ammoniakalischem Geruch und Hinterlassung einer leichten Kohle verbrennend. Der geringe Aschenrückstand enthält etwas Eisenoxyd. In Wasser, Alkohol und Aether ist das Melanin völlig unlöslich, und bleibt in Wasser sehr lange suspendirt. Säuren und Salmiak machen es daraus schneller sedimentiren. Verdünnte Schwefelsäure löst es in der Kälte, durch Wasser wird es aus dieser Lösung wieder gefällt. Concentrirte Schwefelsäure löst es unter Entwicklung von schwefeliger Säure. Concentrirte Salpetersäure zersetzt es theilweise, indem eine rothbraune Flüssigkeit entsteht, die durch Alkali nicht gefällt wird. Salzsäure wirkt sehr schwach ein, Chlor etwas, aber langsam (Kemp). Warme Kalilauge löst es auf, die tiefbraune Lösung wird durch Schwefelsäure und Salzsäure, aber nicht durch Salpetersäure gefällt. Auch Ammoniak bewirkt Lösung, nicht aber kohlen-saures Kali. Nach Strahl's Untersuchungen wäre auch der schwarze Farbstoff in den Schnäbeln der Sepien Melanin.

Das Pigment, welches sich als schwarzer, dichter Ueberzug an der

¹⁾ Literatur: Prout, Edinb. philosoph. Journ. T. XIV, p. 376. — Bizio, Schweigg. Journ. Bd. XLV, S. 129. — Strahl, Müller's Archiv 1848, S. 349. — Kemp, Schweigg. Journ. Bd. IX, S. 378. — Berzelius, Lehrb. 3. Aufl. 1840, Bd. IX, S. 522. — Gmelin, Schweigg. Journ. Bd. X, S. 507. — Simon, med. Chem. Bd. I, S. 347. — Gorup-Besanez, Arch. f. phys. Heilk. 1849, S. 732. — Prout, Journ. de pharm. T. IX, p. 17. — Braconnot, Annal. de chim. et de phys. [2.], T. XXIX, p. 252; Schweigg. Journ. Bd. XLVI, S. 340. — Mackenzie, a practical treatise on the diseases of the eye, 1835, p. 668. — Guillot, Arch. général. de med. [4.], T. VII, p. 165. — Virchow, Arch. f. patholog. Anat. Bd. I, S. 399. — Secherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XL, S. 63. — C. Schmidt, Vogel's pathol. Anat. S. 161. — Heintz, Arch. f. pathol. Anat. Bd. III, S. 477.

Innenfläche der Choroidea findet: Augenschwarz, Ophthalmomelanin, ist dem Melanin ausserordentlich ähnlich, wo nicht damit identisch. Man erhält es, indem man die Choroidea in Leinwand unter Wasser knetet, so lange dieses sich schwärzt. Man sammelt den schwarzen Absatz auf dem Filter und reinigt ihn durch Auskochen mit Wasser, Alkohol und Aether. Verdünnte Säuren färben sich damit schwach gelb, ohne es zu lösen. Kali löst es nur langsam und unvollkommen, nach Gmelin, Simon und Scherer ist es stickstoffhaltig, während Berzelius das vollkommen Gereinigte für stickstofffrei hält. Lehmann fand in der Asche 0,25 Proc. Eisen. Damit übereinstimmend verhält sich das schwarze Pigment aus melanotischen Massen. Aus einem melanotischen Krebs in der Orbita stellte v. Gorup-Besanez ein Pigment dar, welches in seinen Eigenschaften mit dem Augenschwarz übereinstimmte. In Wasser, verdünnter Salz- und Salpetersäure löste es sich nicht. In concentrirter Salpetersäure war es bei gelindem Erwärmen theilweise löslich unter Entwicklung von Untersalpetersäure und Hinterlassung eines harzartigen Zeretzungsproductes. Kalilauge löste einen Theil beim Erwärmen mit brauner Farbe unter Ammoniakentwicklung, durch Säuren entstand in der Lösung eine schwärzlich graue Fällung. Chlor zerstörte das Pigment nicht gänzlich, sondern verwandelte es in ein mehr oder weniger helles Braun. Wurde dieses so behandelte Pigment mit Kali zusammengebracht, so nahm es wieder eine dunklere Färbung an, während sich ein Theil mit dunkelbrauner Farbe löste. Die Asche eines melanotischen, durch Kali, Alkohol, Aether, Salzsäure und Wasser gereinigten Pigments fand Heintz eisenfrei, und vorzugsweise aus basisch-phosphorsaurem Kalk bestehend.

Die schwarzen Pigmente in dem Malpighi'schen Netz sind chemisch nicht näher untersucht. Der schwarze Farbstoff, den Prout, Marcet und Braconnot im Harn des Menschen bei Krankheiten fanden, und den Prout *melanic acid*, Braconnot aber Melanurin nennt, ist unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Schwefelsäure und Salpetersäure. Wasser schlägt es aus den letzteren Lösungen nieder. Kaustische und kohlensaure Alkalien bewirken Lösung (während Melanin von kohlensauren Alkalien nicht gelöst wird), seine Lösung in Ammoniak hinterlässt beim Verdampfen eine glänzende, rissige, schwarze Masse. Ob die schwarzen Krystalle, welche Mackenzie, Guillot und Virchow in melanotischen Massen gesehen haben, und die von Letzterem als flache rhombische Tafeln mit sehr spitzen Winkeln beschrieben werden, mit Melanin identisch sind, lässt sich vorläufig nicht entscheiden. Das Melanurin Braconnot's kann es kaum sein, da es in Alkalien unlöslich war.

Die schwarzen Pigmente aus der Choroidea, den Lungen und melanotischen Geschwülsten sind von Scherer, C. Schmidt und Heintz der Elementaranalyse unterworfen. Sie fanden:

| | Pigment | | |
|-----------------|--------------|-------------------------|---------------------------|
| | Augenschwarz | aus menschlichen Lungen | aus melanot. Geschwülsten |
| Kohlenstoff . . | 57,54 . . . | 66 bis 73 . . . | 53,44 . . . |
| Wasserstoff . . | 5,98 . . . | 4 „ 7 . . . | 4,02 . . . |
| Stickstoff . . | 13,77 . . . | 4 „ 8 . . . | 7,10 . . . |
| Sauerstoff . . | 22,71 . . . | 17 „ 18 . . . | 35,44 . . . |
| | (Scherer) | (C. Schmidt) | (Heintz) |

Diese Zahlen zeigen ausserordentliche Verschiedenheiten; woher dieselben rühren, ob von einer wirklichen Differenz oder von Beimengungen, lässt sich nicht entscheiden. Jedenfalls aber sind sie geeignet, um den wissenschaftlichen Standpunkt unserer Kenntnisse der schwarzen thierischen Pigmente zu bezeichnen. G.-B.

Schwarzfärben. Um die Wirksamkeit der verschiedenen zum Schwarzfärben angewendeten Mittel beurtheilen zu können, hat man sich zuerst zu erinnern, dass durch innige Mischung verschiedener undurchsichtiger gefärbter Substanzen, z. B. eines grünen Pulvers mit einem blauen, sich der Effect schwarzen zurückgeworfenen Lichtes erreichen lässt. So ergibt sich, dass durch gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Niederschlagung verschiedener Pigmente auf einer Faser sich Schwarz erzeugen lässt, ohne dass irgend eine dieser Farbsubstanzen an und für sich schwarz wäre.

Auch in Schwarz giebt es Nuancen; die Unterscheidung in Blauschwarz und Kohlschwarz ist ja z. B. sehr gebräuchlich.

Die Auswahl der Substanzen, die zum Schwarzfärben dienen ist, verglichen mit jenen für Roth, Gelb, Blau u. s. w., ziemlich gering.

Die wichtigste Gruppe von Mitteln zum Schwarzfärben besteht in Hervorbringung von Niederschlägen, ähnlich jenen, welche wir feilvertheilt in unserer gewöhnlichen Schreibdinte haben, und welche erzeugt werden durch Mischung der Lösung von Eisensalzen mit Abkochungen von gerbsäurehaltigen Materialien oder gewissen Farbhölzern; man kann also allgemein sagen, in gefärbten organisch-sauren Eisensalzen. Bekanntlich bringen die Lösungen der Galläpfelgerbsäure in ganz oxydfreien Eisenoxydsalzen weder Niederschlag noch Färbung hervor, dennoch dienen in der Praxis vielfach gerade Eisenoxydsalze, da sie theils von Anfang schon nicht oxydfrei sind, andererseits sich allmähig durch Luftberührung oxydiren. Aehnlich wie die Galläpfelgerbsäure verhalten sich auch andere Gerbsäuren. Die Gallussäure dagegen bringt sowohl in Eisenoxyd- wie in Eisenoxydsalzlösungen entweder nur violettschwarze Färbungen oder Niederschläge hervor. Es ist auch das zu beachten, weil im Verlaufe der Färboperation die gerbsäurehaltigen Abkochungen zum Theil in Gallussäure sich umwandeln müssen, und weil namentlich die in der Färberei gebrauchten gerbstoffhaltigen Extracte nicht unbeträchtliche Mengen Gallussäure enthalten. Die Gallussäure hat namentlich in sauren Lösungen die Eigenschaft, Eisenoxydsalze zu reduciren und das gebildete Oxydsalz aufzulösen, deshalb ist zu rathen, die Säure der Beize vor dem Zusammenbringen mit der Gallussäure haltenden Lösung zu entfernen, und nur Eisenoxydhydrat oder ein sehr basisches Oxydsalz auf der Faser zu fixiren.

Zu den häufigst beim Schwarzfärben dienenden gerbsäurehaltigen Substanzen gehören Galläpfel, Knoppeln, Sumach, Rhataniaextract, Catechu. Nächst diesen Substanzen kommen Farbhölzer oder ihre Extracte in Gebrauch, worin die Gerbsäuren entweder sehr zurücktreten oder ganz fehlen, deren Pigmente aber an und für sich schwarze oder an Schwarz grenzende Niederschläge mit Eisensalzen bewirken (Blauholz), oder die gemischt mit anderen Pigmenten solche erzeugen (Gelbholz, Quercitron u. s. w.). Man hat ferner zu unterscheiden, Schwarz, das aus den genannten eisenhaltigen Niederschlägen allein besteht, und solches, zu dessen Her-

vorbringung chemische Verbindungen von anderer Natur einwirkten. Es ist z. B. nicht selten, dass, wenn neben Blauholz und Eisensalzlösung noch Ferrocyankalium in Anwendung kommt sich Berliner Blau bildet, welches sich ebenfalls auf der Faser absetzt. In ähnlichem Sinn wird auch ein Indigogrund unter dem Blauholz- oder Gerbstoff-Eisenschwarz namentlich für Wolle gegeben.

Nur sehr wenige andere Wege zur Erzeugung von Schwarz sind in der Färberpraxis aufgenommen. Es ist beinahe nur das „Chromschwarz“ (auch Neuschwarz genannt), aus Blauholzabkochung und chromsaurem Kali hervorgebracht, und ein unechtes Blauschwarz aus Blauholzabkochung mit etwas Kupfervitriol, welche erwähnenswerth wären. Die Vorschläge, mit feinvertheilter Kohle, also lediglich durch Adhäsion, oder durch Erzeugung von Schwefelmetallen Schwarz zu erzeugen, sind nicht in Aufnahme gekommen.

Es erscheint nach dieser Einleitung nicht nothwendig, die vorkommenden Operationen nach chemischen Gründen gruppirt zu behandeln, weil es der Gruppen nur sehr wenige sind, und es wird vollkommen ausreichend sein, wenn wir dieselben in ihren Hauptzügen, nach der Ordnung der einzelnen vegetabilischen oder thierischen Fasern, worauf sie zu erzeugen sind, beschreiben.

Schwarz auf Baumwolle ¹⁾. Das Eisenschwarz wird durch aufeinanderfolgendes Behandeln der Garne oder Stoffe in Eisensalzlösungen (Eisenbädern) und in Farbholz- oder Gerbstoffabkochungen hervorgebracht. Es besteht keine feste Regel, welches der beiden Bäder zuerst und welches zuletzt genommen wird, es ist das eine wie das andere gebräuchlich. Verschiedenheiten des Verfahrens liegen ferner darin, dass in einzelnen Fällen auf die Beize getrocknet, in anderen nass ausgefärbt wird. Wiederholen der beiden Operationen dient häufig, um grössere Farbtiefe hervorzubringen. Als Eisensalze dienen das rohe holzessigsaurer Eisenoxydul (Eisenspäne mit rohem Holzessig behandelt) oder essigsaurer Eisenoxydul oder Eisenvitriol. Der Eisenbeize setzt man zuweilen ein Fällungsmittel (z. B. Potaschelösung) zu, um das Eisenoxydul und Oxyduloxydhydrat theilweise niederzuschlagen; auch ist es gebräuchlich, nach dem Beizen in der Eisensalzlösung durch eine verdünnte Kreidemilch zu ziehen, um das Eisen im Zustande des Oxydhydrats auf die Faser niederzuschlagen.

Die nachfolgenden Beispiele können als Belege für die angedeuteten Verschiedenheiten in den Operationen gelten.

Blauschwarz. Für ungefähr 50 Pfd. Garne oder Zeuge wird eine Beize bereitet aus 20 Liter Wasser, 20 Liter Lösung von holzessigsaurer Eisenoxydul (auch gewöhnlich essigsaurer lässt sich anwenden) von etwa 4° B. (1,029 specif. Gew.) und 10 Liter Alaunbeize (sogenannte Rothbeize, d. i. Alaunlösung, aus der etwas weniger als die Hälfte der Schwefelsäure durch Bleizuckerlösung gefällt worden) von 4° B. In diese Mischung wird die Baumwolle eingelegt und während einer Viertelstunde gut umgearbeitet. Sind die Garne oder der Stoff hinreichend und gleichmässig mit der Beize durchtränkt, so werden sie gelinde ausgewunden und getrocknet. Nach dem Trocknen spült man sie etwa eine halbe Stunde lang in heissem Wasser und schreitet sodann zum Fär-

¹⁾ Für die Lein- und Hanffasern, die übrigens selten gefärbt werden, gilt das Gleiche wie für die Baumwolle.

ben. Dies geschieht in einer Abkochung von 8 bis 10 Pfd. Blauholz (beim Abkochen ist das geraspelte Holz in einen groben Sack eingenäht), in die, während sie beinahe kochend heiss erhalten wird, die Baumwolle eingeführt wird und worin sie etwa eine halbe Stunde lang herumgezogen werden muss. Nach dem Herausnehmen, Abspülen und Trocknen ist die Farbe fertig. Dies Blauschwarz ist echt.

Beim Färben von Baumwollstoffen wird das Verfahren zuweilen modificirt. Man grundirt die Stoffe mittelst Passiren durch die Pfaltsch- oder Grundirmaschine. Es werden gleiche Volume der Eisenbrühe und essigsaurer Thonbeize, beide 5° B. (1,036 specif. Gew.) stark, mit etwas Gummi verdickt und auf die Stücke aufgetragen. Man trocknet in der Wärme und zieht nach etwa 48 Stunden durch ein Kreidebad, das etwa 60° C. heiss ist, und wäscht darauf gut aus. Nun bringt man die Stücke in den Farbekessel, worin sich ein Blauholzabsud befindet, der je 3 Pfd. Blauholz auf ein Stück Zeug enthält, und steigert die Wärme des Bades allmählig bis zum Kochen, was erst nach zwei Stunden eintreten soll. Die Stücke werden in fließendem Wasser gewaschen und zuletzt ausgerungen.

Weniger echt ist das folgende Blauschwarz, worin das Eisen fehlt. Für die gleiche Menge Garn oder Baumwollstoff, wie in obiger Vorschrift, werden etwa 50 Pfd. Blauholz in einen Sack eingenäht gekocht, und der Abkochung etwas Wasser zugesetzt. Dieselbe wird heiss, aber nicht kochend erhalten und die Garne drei Stunden lang darin umgearbeitet. Nach dem Herausziehen derselben wird der nämlichen Flüssigkeit $\frac{1}{4}$ Pfd. Kupfervitriol zugesetzt; ist derselbe gelöst, so werden die Zeuge oder Garne nochmals eingetragen und eine halbe Stunde lang handwarm darin umgearbeitet.

Kohlenschwarz auf Garn wird erzeugt durch Galliren der Waare, d. h. mehrstündiges Einweichen in eine noch heisse Abkochung von gestossenen Galläpfeln, deren Gewicht $\frac{1}{8}$ von dem der Baumwolle beträgt, Ausringen und Trocknen, sodann Ausfärben in einem lauen Bad von holzessigsaurer Eisen, worin etwa $\frac{1}{10}$ vom Baumwollgewicht der gewöhnlichen käuflichen „Eisenbrühe“ enthalten ist. Während des Behandelns in der Eisenlösung ist die Baumwolle mehrere Male herauszunehmen und zu lüften. Die beiden Operationen des Gallirens und Ausfärbens werden noch zweimal in obiger Folge wiederholt, mit dem Unterschied jedoch, dass man nicht zwischen hinein trocknet. Zuletzt wird etwas gelüftet, gespült und getrocknet. Ist das Garn etwas spröde anzufühlen, so zieht man es noch durch eine Oelbeize, d. i. eine Suspension von Olivenöl in Sodalösung, ähnlich wie sie in der Türkischrothfärberei gebräuchlich ist. In etwa 40 Thln. Sodalösung von 1° B. wird 1 Thl. Baumöl eingeführt. Auf 100 Gewichtsthle. Baumwolle reicht $1\frac{1}{2}$ Thl. Baumöl völlig aus. Auf diese Beize wird zuerst getrocknet, dann in fließendem Wasser gespült und wieder getrocknet.

Ein Kohlenschwarz, bei welchem die Bildung von Berlinerblau mit erfolgt, ist folgendes. Man beizt in einer starken Lösung von holzessigsaurer Eisenoxydul, ringt leicht aus, trocknet und wäscht nach einigen Tagen gut aus. Das Farbebad besteht aus einer Abkochung von $\frac{1}{8}$ Pfd. gestossener Seerosenwurzel (von *Nymphaea alba*), $\frac{1}{8}$ Pfd. Sumach und $\frac{1}{2}$ Pfd. Blauholz auf jedes Pfund Baumwolle. Das Ausfärben geschieht in Lauwärme. Nachdem man leicht ausge-

waschen, zieht man die Stücke noch durch eine schwach angesäuerte Lösung von gelbem Blutlaugensalz, deren Gehalt an diesem Salz etwa 1 Proc. des Gewichts der Baumwolle entspricht. Durch Auswaschen und Trocknen wird die Behandlung beendigt.

Das Chromschwarz kommt zwar auch für Baumwolle vor, es ist jedoch schwieriger auf dieser Faser darzustellen als auf Wolle, deshalb ist es auch selten reines Chrombeizeschwarz, sondern viel häufiger theilweise mit Eisenbeize erzeugt, wie folgende Vorschrift, die ein recht gutes Ergebniss liefern soll, zeigt. Auf 20 Pfd. Baumwolle werden 2 Pfd. Blauholzextract und 2 Pfd. Knoppernextract in etwa 20 Pfd. Wasser gelöst und die Baumwolle durch diese Lösung hindurchgenommen, sodann schwach ausgerungen und in ein Bad eingeführt, das auf etwa 40 Pfd. Wasser $1\frac{1}{2}$ Pfd. chromsaures Kali enthält. Nach diesem Bade folgt eine Eisenbeize aus 1 Pfd. Eisenchlorid (käuflichem, flüssigem) in etwa 50 Pfd. Wasser, und endlich noch ein heisses Farbad von 1 Pfd. Blauholzextract auf die nöthige Wassermenge.

Schwarz auf Wolle. Während andere Farben auf Wolle sehr häufig in der Flocke erzeugt werden, wird das Schwarz meistens im Gespinnst oder noch häufiger im Gewebe gefärbt. Ein Schwarz das echt sein soll, d. h. nicht ins Rothe oder Braune sticht, wenn es einige Zeit getragen worden, wird in der Regel dadurch erzeugt, dass man einen Untergrund von Indigblau giebt. Bei geringeren Tüchern bleibt dieser gewöhnlich weg. Die Erscheinung, dass schwarze Wollstoffe sehr häufig brüchig, mürbe werden, lässt sich auf zwei Ursachen zurückführen. Die eine ist die, dass sehr häufig Stücke nachträglich schwarz gefärbt werden, die in anderen Farben misslungen sind. Es ist ferner wiederholt die Mittheilung gemacht worden, dass Stoffe, die mit Eisenbeize behandelt worden sind, beim Aushängen an die Luft und schnellem Trocknen in ihrer Stärke leiden, und man hat diese Erscheinung auf den Grund zurückgeführt, dass das auf der Faser haftende Eisenoxydul oder Oxydulsalz sich zu rasch in Oxyd verwandelt und die Faser in diese Verbrennung mit hineinziehe. Schwarze Wolltücher verschlucken bekanntlich viel Licht und erwärmen sich stark; es kann diese auf physikalischen Gründen beruhende Eigenschaft begreiflich nur fördernd auf den genannten chemischen Vorgang wirken und die Gefahr des Verbrennens liegt bei Wollstoffen näher als bei anderen, zumal da diese mit verhältnissmässig grossen Mengen von Beize imprägnirt sind¹⁾.

Folgende Beispiele werden einen Begriff von den verschiedenen Modificationen, die beim Schwarzfärben der Wolle vorkommen können, einen Begriff geben.

Kohlenschwarz für Tuche, nach dem in Sedan üblichen Verfahren. Zuerst wird der blaue Grund in der Indigoküpe gegeben; um es

¹⁾ Kuhlmann hat in neuester Zeit (Compt. rend. T. XLIX, p. 257 et 428) darauf aufmerksam gemacht, dass Eisenoxyd in Berührung mit organischen Körpern diesen leicht Sauerstoff abgibt und sie oxydirt; dass es dabei in Oxydulverbindungen übergeht, die sich aber unter günstigen Umständen an der Luft wieder in Oxydverbindungen verwandeln; Holz, Baumwolle werden durch Eisenoxyd so leicht zerstört; er weist darauf hin, dass das Eisenoxyd möglicherweise bei der Selbstentzündung von mit Oel getränkter Wolle mit thätig sei; er giebt ferner an, dass dieses Oxyd beim Verwesen organischer Stoffe die Zerstörung derselben und die Bildung von Kohlensäure und Salpetersäure wesentlich befördert. D. Red.

von den Alkalien Kalk u. s. w., die, von der Kälte herrührend, an der Wolle haften können und der schwarzen Farbe schaden würden, sorgfältig zu befreien, muss das Tuch in die Walke gegeben werden, ehe man das Schwarz aufsetzt. Dies letztere wird erzeugt durch Einführen des Wolltuchs in einen Kessel, der eine kochendheiße Abkochung von Sumach und Blauholz enthält. Man rechnet auf jede Elle Tuch 1 Pfd. Sumach und $\frac{1}{4}$ Pfd. Blauholz. In dieser Brühe wird das Zeugstück drei Stunden lang nahezu bei Kochhitze herumgehaspelt, dann herausgezogen und auf dem Boden ausgebreitet, um völlig zu erkalten. Nun wird in das Bad auf jedes Pfund des angewendeten Sumach etwa 20 Loth Eisenvitriol eingetragen und dasselbe bis zur Blutwärme durch Zugießen von kaltem Wasser abgekühlt. Ist der Eisenvitriol völlig gelöst, so geht man mit dem Tuch wieder in das Bad und behandelt dasselbe mittelst des Haspels und bei der angegebenen Temperatur während einer Stunde. Hierauf wird das Tuch wieder etwas ausgelegt und gelüftet. Die gleiche Operation wird dann noch zweimal wiederholt, dann wird das Zeugstück gewalkt, bis die ablaufende Brühe nicht mehr schwarz ist.

Kohlenschwarz für Garne, wohlfeiler als das vorige, weil ohne Küpenuntergrund, lässt sich auf folgende Weise erhalten. Die Vorschrift ist für 100 Pfd. Garn berechnet. Man macht eine Abkochung von 35 Pfd. Blauholz und 15 Pfd. Quercitron, indem man die beiden geraspelten Farbhölzer in einen Sack eingenäht 2 Stunden lang kochen lässt, worauf man das Bad abkühlt. Gleichzeitig macht man eine Mischung aus 1 Pfd. roher Salzsäure und 1 Pfd. Wasser, in die man $1\frac{1}{2}$ Pfd. Eisenvitriol einträgt, und welche man erwärmt und umrührt, bis das Salz aufgelöst ist. Von dieser Eisenbeize setzt man der Farbstoffabkochung etwa $1\frac{1}{2}$ Pfd. zu, rührt gut damit um und führt das Garn hinein, um es unter häufigerem Umhängen 1 Stunde lang darin kochen zu lassen. Von dieser Zeit an beginnt man löffelweise eine concentrirte Lösung von Soda allmählig zuzugießen, und von fünf zu fünf Minuten, etwa 1 Stunde lang damit fortzufahren, und gleichzeitig das Garn fleißig umzuarbeiten, bis sowohl das Garn als die Flotte schwarz erscheinen. Es wird nun herausgenommen und gespült.

Blauschwarz auf Garn erhält man durch ganz das gleiche Verfahren, mit dem Unterschied, dass der Sumach weggelassen und anstatt der angegebenen Menge Blauholz 50 Pfd. genommen werden.

Auch für Tücher lässt sich in ganz ähnlicher Weise ein wohlfeileres Kohlenschwarz in ein solches Blauschwarz erhalten.

Ein Stück Tuch, circa 40 Pfd. wiegend, erfordert für ersteres eine Abkochung von 8 Pfd. Blauholz, 2 Pfd. Gelbholz, 4 Pfd. Sumach, welche man 1 Stunde lang kochend erhält, während dessen man das Zeug darin herumpült. Nachdem das Zeug herausgenommen und abgekühlt, trägt man in die gleiche Flotte 5 Pfd. Eisenvitriol, erlitzt, bis dieser gelöst ist, trägt das Zeug wieder ein und lässt es nochmals 1 Stunde lang in der kochenden Lösung. Um Blauschwarz zu erhalten, hat man nur das Gelbholz wegzulassen, im Uebrigen aber das Verfahren beizubehalten.

Neuschwarz oder Chromschwarz findet ziemlich häufige Anwendung auf Wolle.

Die Beize für 100 Pfd. Wolle kann dargestellt werden aus 2 bis 3 Pfd. chromsaurem Kali mit 3 bis 4 Pfd. Weinstein; anstatt des Wein-

stein lässt sich auch doppelt-schwefelsaures Natron gebrauchen. In dieser Lösung wird die Wolle 2 Stunden lang angesotten. Will man Blauschwarz erhalten, so giebt man der Beize noch 2 Pfd. Kupfervitriol zu. Die herausgenommene und abgekühlte Wolle wird sodann gefärbt in einer Flotte, die für Blauschwarz aus 30, für Kohlschwarz aus 50 Pfd. Blauholz oder der entsprechenden Menge Blauholzextract bereitet worden. Man wechselt mit der Beize und mit dem Farbestand mehrere Male ab und steigert nach jedem neuen Einführen der Wolle die Temperatur der letztern zuletzt bis zur Siedhitze.

Das Chromschwarz auf Wolle hat den Vorzug, dass es die Faser nicht rauh macht, was bei Anwendung von Eisensalzen, namentlich aber von Eisenvitriol fast unausweichlich der Fall ist.

Schwarz auf Seide. Es ist daran vor Allem zu erinnern, dass die Seide fast ausnahmslos in Strähnen gefärbt wird, einzelne Arten von Band, ferner Floretseide und getragene Seidenstoffe machen die Ausnahmen. Die Mannigfaltigkeit der Verfahrensarten, die Willkür und der Principienmangel in der Seidenschwarzfärberei sind noch viel grösser als in der Färberei der bisher betrachteten Fasern. Wahrhaft in der Natur der Sache begründet sind einige Abänderungen von den oben beschriebenen Färbemethoden, und diese sind der Hauptsache nach die folgenden.

Die Eisensalze, die als Beize dienen, ertheilen sämmtlich der Seide eine gewisse Härte und Sprödigkeit, diesem Uebelstande arbeitet man vorzugsweise dadurch entgegen, dass man der Farbbolzabkochung, die auf die Eisenbeize angewendet wird, etwas Seife zusetzt; dadurch wird theils die Säure des Eisensalzes abgestumpft und andererseits eine dünne Schicht Fettsäure auf der Seide niedergeschlagen, die ihr einige Milde ertheilt. Es wird zum gleichen Zweck häufig die fertig gefärbte Seide noch durch einen Oelappret, d. h. eine Emulsion von Olivenöl in Sodalösung (s. oben), gezogen.

Eine andere Abweichung ist die: wird beim Wollschwarzfärben ein blauer Untergrund gegeben, so geschieht dies, wie gezeigt worden, in der Regel durch Indigblau (Küpenblau), weil das Berlinerblau die Wolle rauh für den Angriff macht. In der Seidenfärberei dagegen, wo diese Nebenwirkung wegfällt, bedient man sich, wie in der Baumwollfärberei, mehr des Blutlaugensalzes, um mit der Eisenbeize einen blauen Grund zu ertheilen.

Eine dritte Reihe von Modificationen leitet sich von der Aufgabe ab, die schwarzgefärbte Seide mit einer beträchtlichen (oft 100 Proc. betragenden) Gewichtszunahme oder doch ohne Gewichtsabnahme aus der Färberei abzuliefern. Zu diesem Zwecke ist man bestrebt, die eigentlich farbgebenden Substanzen möglichst reichlich adhären zu machen, ausserdem aber die Seide durch Lösungen oder Suspensionen klebender, oder fetter oder salzartiger Stoffe hindurchzuziehen, um deren so viel als möglich äusserlich adhären zu machen.

Einige Abänderungen, obschon nicht sehr tiefgehende, werden auch von dem Umstande gefordert, ob man rohe, unvollständig entschälte (sogenannte *souple*), oder völlig entschälte Seide zu färben hat. Die Temperatur der seife- oder alkalihaltigen Bäder wird z. B. für Rohseide immer etwas niedriger zu halten sein als für unvollständig oder vollständig entschälte, weil durch die Einwirkung des Alkali und der Wärme eine Art Entschälungsprocess vorgehen und die Seide an Ge-

wicht und Härte verlieren würde. Hinsichtlich der Mittel zum Erzeugen von Blauschwarz oder Kohlschwarz gelten dieselben Regeln, die wir bei der Woll- und Baumwollfärberei in Wirksamkeit trafen, dass nämlich Blauholz oder Galläpfel für ersteres, dagegen neben diesen gelbe Farbhölzer, Quercitron, Catechu u. s. w. für das Kohlschwarz gebraucht werden, weil sie mit Eisensalzen dunkelgrüne oder olivenfarbene Niederschläge geben. Nenschwarz oder Chromschwarz kommt auch auf Seide vor, wir werden es am Schlusse der verschiedenen Eisenschwärze kurz betrachten.

Blauschwarz ohne Scherung lässt sich erzeugen, ob die Seide roh, halb entschält oder völlig entschält sei, durch Einweichen derselben in eine Auflösung von salpetersaurem Eisenoxyd eine halbe Stunde lang, Herausnehmen und Liegenlassen über Nacht. Sodann Waschen und Färben in einer Flotte von Blauholzabkochung und Seife, die für 1 Gewichtsthl. entschälter Seide mit 0,5 Blauholz und 0,15 Marseillerseife bereitet wurde und eine Temperatur von etwa 62° C. hat, welche aber für Souple 0,6 Blauholz, 0,125 Seife und eine Temperatur von 55° C., für rohe Seide 0,6 Blauholz, 0,10 Seife und 30° C. hat. In diese Bäder giebt man zugleich als weich machende Substanz etwas Baumöl in Sodalösung angerührt.

Hellere, mehr ins Blaue als Schwarz ziehende Nuancen werden erzeugt, ähnlich wie in der Baumwollfärberei, durch Abbrechen oder gänzliches Wegfallenlassen des Eisensalzes, Einführung von Kupfervitriol anstatt dessen, oder Anwendung einer Alaunbeize anstatt der Eisenbeize. Ebensowenig wie bei Baumwolle darf dies Schwarz als solide angesehen werden. Ein Beispiel von der Darstellung von solchem Hellblauschwarz ist: die Seide wird zuerst in Alaun gebeizt, auf 1 Seide 0,2 Alaun. Entschälte Seide legt man über Nacht in das Alaunbad, souple und rohe bringt man zuerst in verdünnte Schwefelsäure (auf 1 Seide 0,0125 Säure) und zieht sie dann nur durch die Alaunlösung mehrere Male hindurch. Nach dem Alaunbad wird gewaschen und in die Blauholzabkochung gebracht, diese enthält 0,25 Blauholz auf 1 Pfd. linde Seide und 0,33 bis 0,5 für Souple oder Rohseide, je nach der gewünschten Nuance.

Auch in dies Bad kommt etwas Seife und zwar für abgekochte Seide 0,125 vom Seidegewicht; weniger für Souple, noch weniger für rohe Seide. Die Temperatur der Bäder wird ungefähr so gehalten wie im vorigen Fall der Darstellung des Blauschwarz mit Eisenbeize.

Kohlschwarz ohne Scherung. Die Reihenfolge der Operationen und das Verfahren unterscheiden sich wenig von denjenigen, die für Blauschwarz angewendet werden.

Man hat für linde Seide eine Beize aus essigsauerm Eisenoxydul von 3° B. und ein Farbebad von 0,33 Blauholz, 0,17 Quercitron, 0,17 Marseillerseife, von einer Temperatur von 75° C.

Für Souple eine Beize von salpetersaurem Eisenoxyd von 4° B. und ein Säurebad von 0,7 Blauholz, 0,25 Quercitron und 0,125 Seife von einer Temperatur von 55° C. und für Rohseide endlich eine Beize von essigsauerm Eisenoxydul und ein Farbebad von 0,25 Quercitron, auf welches zuerst gestellt wird, sodann ein zweites von 0,5 Blauholz und 0,08 Seife von einer Temperatur von 30° C. Alle angegebenen Verhältnisse beziehen sich auf 1 Gewichtstheil von Seide.

Kohlschwarz mit blauem Grund. Beize von salpetersaurem

Eisenoxydul. Liegeulassen über Nacht, Auswaschen etc., bleiben sich gleich wie in den vorigen Fällen; dann folgt, um das Eisenoxyd niederzuschlagen, ein Seife- oder Sodabad, manchmal eine zweite Eisenbeize, sodann ein angesäuertes Bad von Blutlaugensalz zur Erzeugung von Berlinerblau, endlich das Farbebad aus Blauholz, Gelbholz und Seife, welches oft in zwei Bäder getrennt wird, indem man das Gelbholzbad zuerst giebt, und darauf folgend das Blauholz- und Seifebad. Die Einzelheiten des Verfahrens müssen hier, wo es sich nicht um ein vollständiges Compendium der Schwarzfärberei handeln kann, übergangen werden, da die erste Hälfte des Verfahrens annähernd gleich ist dem nachfolgend beschriebenen Hervorbringen von Berlinerblau auf geschwarte Seide, während die zweite Hälfte, das Ausfärben in Blauholz und Gelbholz und Seife, ganz ähnlich ist den oben dargestellten Operationen für Erzeugung von Kohlschwarz auf linde, souple und rohe Seide.

Es kommt aber auch eine andere Aufeinanderfolge der Manipulationen vor, z. B. bei dem sogenannten Lyoner Schwarz wird mit dem Blutlaugensalzbath begonnen, „es wird damit grundirt“, dann folgt eine Eisenbeize, dann ein Catechubad und zuletzt Blauholz und Seife. Diese Farbe wird gewöhnlich noch arivirt mit Essigsäure.

Schwerschwarz (*gros noir*), ein Schwarz, dem man zu dem Gewichte der Seide oft 25 bis 50 Proc. und im Maximum ein eben so grosses, also 100 Proc. an Farbe hinzufügt. Auch hier kommt der blaue Grund vor, es giebt aber auch Verfahrensarten, bei welchen er weggelassen wird.

Als ein Beispiel des ersteren Verfahrens diene Folgendes, das für abgekochte Seide gebräuchlich ist. Beizen in Lösung von salpetersaurem Eisenoxyd von 4^oB. $\frac{1}{4}$ Stunde lang, dann Abringen, 12 Stunden liegen lassen, dann Umziehen in einem Seifenbad von 0,12 bis 0,16 Seifengehalt vom Seidengewicht = 1. Nun Einhängen in ein Bad von 0,1 Blutlaugensalz und 0,25 roher künftlicher Salzsäure in der nöthigen Wassermenge. Nach dem Waschen Einstellen in einen Galläpfelabsud von 0,5 bis 0,75 Galläpfel und Umherbewegen in dem fast kochendheissen Bad während einer Stunde und darauf Belassen in dem heissen Bad während 36 Stunden. Hierauf Eintragen in eine Eisensalzlösung, die gewöhnlich theils aus essigsäurem Eisenoxydul und theils aus salpetersaurem Oxyd besteht und ein specifisches Gewicht von 6^oB. hat, und welcher ferner auf je 1 Seide, 0,1 arabischen Gummi zugesetzt ist. In dieser Lösung wird die Seide mehrere Male umgezogen und nach dem Herausnehmen längere Zeit, 6 bis 12 Stunden, in der Luft hängen gelassen. Zum Schlusse wird noch ein sogenannter Appret gegeben aus Baumöl und Soda oder Seifenwasser. Das Verfahren für Souple oder Rohseide ist ziemlich ähnlich, nur wird nach der Eisenbeize nicht ein Seifebad, sondern ein kaltes Sodabad gegeben.

Unter dem Namen Mailänderschwarz kommt ein Schwerschwarz vor, das keinen Untergrund von Berlinerblau hat. Die Reihenfolge der Operationen für abgekochte Seide ist: 1. ein Alaunbad, 2. ein starkes Galläpfelbad (bis 1,5 Galläpfel auf 1 Seide), eine Eisensalzlösung, die gewöhnlich aus schwefelsaurem und essigsäurem Eisenoxydul besteht und Zusätze von Gummi und Syrup enthält. Für halbentschälte und rohe Seide ist die Sache die gleiche, mit dem Unterschied, dass das Alauniren am Anfange der Operationen wegfällt. Die Apprete für

letztere Seidenarten enthalten allerlei Substanzen, wie Leinsamen, Oel, Tischlerleim, Seife u. s. w.

Folgende Vorschrift zu Chromachwarz auf Seide mag nur die Thatsache vergewissern, dass diese Art Färbung auch hier vorkommt. Das Färbegrad enthält 3 Proc. vom Seidegewicht Blauholzextract (am besten sogenanntes Sandfort) und hat eine Temperatur von 35° bis 40° C. Nachdem die Seide 12 bis 15 Minuten darin umgespült worden, bringt man sie in eine nur wenig gewärmte Lösung von rothem chromsauren Kali (2 Proc. vom Seidegewicht an dem genannten Salz). Dies Schwarz soll aber so schön als solid sein, und sich besonders zum Auffärben getragener Seidestoffe eignen.

By.

Schwarzgiltigerz, syn. Tetraedrit, Stephanit.
Schwarzkobalterz s. Erdkobalt.

Schwarzkreide (s. Schieferschwarz, S. 301). Künstlich stellt man solche Massen dar durch Mengen von Kreide oder Thon und Gummimwasser oder Leim mit Kohle, oder mit Blauholzabkochung und Kupfer- und Eisensalz, und Formen der Masse; Behrens¹⁾ will die Cylinder allein durch starkes Pressen von leichter Pflanzenkohle darstellen. Die natürliche wie die künstliche Farbe dient zum Schreiben und Zeichnen.

Schwarzkohle, Steinkohle, harzige Steinkohle, *Houille*, *Coal*, *bituminous Coal*, im Gegensatz zur Braunkohle, wird als mineralogische Species die auch ausschliesslich Steinkohle genannte mineralische Kohle genannt, welche in geologischer Beziehung älter ist als die Braunkohle, durch zahlreiche Varietäten ausgezeichnet, zuweilen gewissen Braunkohlen im Aussehen ähnlich, und dann durch das Verhalten gegen Kalilauge erkenntlich, indem sie als Pulver in Kalilauge unlöslich, derselben keine oder nur gelbliche oder schwachbräunliche Färbung ertheilt, während Braunkohlen derselben eine dunkelbraune Färbung ertheilen. Die Farbe der Schwarzkohle ist durchgehends schwarz, eisenschwarz, samtschwarz, graulichschwarz, pechschwarz, ausserdem sind oft bunte Anlauffarben zu bemerken (Pfauenkohle); der Strich ist graulich- bis bräunlichschwarz, der Glanz an Stärke sehr verschieden, im Mittel zwischen Glas- und Wachsglanz, zum Theil mehr wachsartig, zum Theil auf Absonderungsflächen metallartig; faserige Varietäten, die man auch zum Anthracit rechnet (Faserkohle, mineralische Holzkohle), haben seidenartigen Glanz; undurchsichtig; wenig spröde bis milde, Härte = 2,0 bis 2,5; specif. Gewicht = 1,2 bis 1,5. Die Schwarzkohlen sind durchaus unkrystallinisch, und lassen unter dem Mikroskope ihre vegetabilische Textur erkennen, welche mit dem blossen Auge sehr selten erkenntlich ist. Sie bilden, als derbe Massen vorkommend, mehr oder weniger ausgedehnte lagerartige Massen, Kohlenflötze, oder finden sich in dünnen Lagen Trümmern, Nestern und eingesprengt. Bei manchen Varietäten ist schiefrige Absonderung von verschiedener Dicke bis zum Blätterigen sichtbar (Glanzkohle, Schieferkohle, Blätterkohle, Grobkohle), die zum Theil durch Querabsonderungen durchsetzt wird, wodurch sie sich in parallelepipedische Stücke theilen lassen. Bei den mehr oder weniger deutlich schiefrig abgesonderten Varietäten lassen sich auch durch

¹⁾ Polyt. Centralb. 1858, S. 1248.

Glanz, Farbe und Zusammenhalt verschiedene Lagen erkennen, die auch in ihrem Verhalten beim Erhitzen abweichen, auch finden sich, wie bei der Russkohle mehr oder weniger lockere Massen, die in das Erdige übergehen und abfärben. Zuweilen ist die schiefrige Absonderung nicht deutlich, wie bei der Kämmelkohle. Der Bruch ist im Allgemeinen muschelartig bis eben oder uneben. Der vorherrschende Bestandtheil ist Kohlenstoff, die Mengen desselben sehr schwankend, 70 bis über 90 Procent, wozu noch als wesentliche Bestandtheile Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff kommen, deren Mengen gleichfalls sehr wechseln, wie die zahlreichen Analysen (s. bei Steinkohle) zeigen, so dass überhaupt durch die Zusammensetzung die Schwarzkohlen weder gegen den Anthracit noch gegen die Braunkohle scharf abgegrenzt erscheinen, da dieselbe in keiner Weise bestimmt anzugeben ist. Der Kohlenstoff der Schwarzkohlen ist mit verschiedenen kohlenstoffhaltigen, meist bituminösen Verbindungen innig durchdrungen, und beigemengte mineralische, meist erdige Substanzen verändern die Kohlen bezüglich ihres Gehaltes und ihres Verhaltens beim Brennen. Sie verbrennen nämlich durchgehends leicht mit mehr oder weniger starker Flamme, starkem Rauche und einem eigenthümlichen aromatischen Geruche, dabei zuweilen erweichend oder theilweise schmelzend, und hinterlassen einen schlackigen bis erdigen Rückstand (Asche), dessen Menge sehr ungleich ist und bis 30 Procent beträgt. Sie bilden je nach ihrer Beschaffenheit ein mehr oder minder vortreffliches Brennmaterial und werden auch zur Darstellung des Leuchtgases benutzt. Auf die Art der Benutzung und beim Verbrennen ersichtliches Verhalten beziehen sich gewisse Unterschiede, wie die der Back-, Sinter- und Sandkohlen, Schmiede- und Brandkohlen, der fetten, mageren, trockenen, backenden, flammenden Kohlen u. s. w., welche nicht immer aus der mineralogischen Beschaffenheit erkenntlich sind. Die Schwarzkohlen, welche im Allgemeinen älter als die Braunkohlen und jünger als der Anthracit sind, finden sich vorzüglich in dem sogenannten Steinkohlengebirge, mit Sandstein und Schieferthon die Steinkohlenformation bildend, bisweilen auch in älteren und jüngeren Formationen untergeordnet.

K.

Schwarzkümmelsamen (von *Nigella sativa*), von aromatischem eigenthümlichen Geruch und scharf aromatischem Geschmack, enthält, nach Reinsch¹⁾, 3,6 fettes stearinhaltendes Oel, 0,8 ätherisches Oel, 1,2 eines nach ihm eigenthümlichen, nicht näher untersuchten Bitterstoffes, den er Nigellin nennt; ausserdem Gummi, Harze, Schleim u. s. w., und eine Säure, welche Eisensalze gelbweiss fällt. Die Asche besteht zur Hälfte ungefähr aus Kieselsäure, zur anderen Hälfte aus kohlen-saurem und phosphorsäurem Kalk mit etwas Eisen; sie enthält nur Spuren Kalisalze.

Schwarzkupfer, unreines Kupfer (s. d. Art. Bd. IV, S. 195).

Schwarzkupfererz s. Tetraedrit.

Schwarz-manganerz s. Braunstein, schwarzer.

Schwarzsilberglanz s. Stephanit.

Schwarzspießglanzerz, syn. Bournonit.

¹⁾ Jahrb. f. prakt. Pharm. 1841, S. 385.

Schwarz titanerz s. Titanerz.

Schwarz torf s. unter Torf.

Schwarzuranerz s. Uranit.

Schwarz zinkerz, syn. Franklinit.

Schwedisch Grün s. Scheelsches Grün.

Schwefel¹⁾, *Sulphur*, *Soufre*. Einfacher nichtmetallischer Stoff. Das Aequivalentgewicht des Schwefels bestimmte Berzelius, indem er eine gewogene Menge Blei in reiner Salpetersäure auflöste, die Auflösung mit Schwefelsäure zur Trockne verdampfte und das gebildete schwefelsaure Bleioxyd nach dem Glühen wog; das Mittel aus mehreren Bestimmungen betrug 16,064 oder 200,8. Durch Zersetzung des Chlorsilbers mittelst Schwefelwasserstoffgas erhielt er die Zahl 16,06 oder 200,75. Erdmann und Marchand bestimmten das Aequivalent des Schwefels aus der Zusammensetzung des Zinnober durch Erhitzen desselben mit metallischem Kupfer in einem Apparate, welcher das Auffangen des entweichenden Quecksilbers gestattete, und gelangten sehr nahe zu der Zahl 16 oder 200, welche gegenwärtig allgemein angenommen ist, und durch H. Struve bestätigt ward, der bei der Bestimmung des Aequivalentgewichts des Schwefels durch Reduction des schwefelsauren Silberoxyds mittelst Wasserstoffgas zu demselben Resultate gelangte. Chemisches Zeichen ist = S.

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt, denn schon Homer erwähnt desselben als eines Räucherungsmittels. Zu diesem Zwecke wurde er namentlich bei religiösen Ceremonien von den Alten vielfach angewendet; seine medicinische Wirksamkeit war ebenfalls sehr früh bekannt. Die ältesten Ansichten über den Schwefel waren äusserst unbestimmt, indem man alles Brennbares schlechthin als Schwefliges

¹⁾ Literatur: H. Davy, Phil. trans. 1809, T. I, p. 59; Schweigg. Journ. Bd. I, S. 473 u. 484; Gilb. Annal. Bd. XXXV, S. 278; Bd. XXXVI, S. 184. — Further, Schweigg. Journ. Bd. VII, S. 508; Gilb. Annal. Bd. XXXVI, S. 184. — Gay-Lussac u. Thénard, Recherches, T. I, p. 187; Annal. de chim. et de phys. T. LXXIII, p. 229. — Dumas, Annal. de chim. et de phys. [2], T. XXXVI, p. 83. — Ueber das Aequivalentgewicht des Schwefels: Berzelius, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 206. — Erdmann u. Marchand, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 218. — Struve, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXX, S. 209. — Turner Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIII, S. 23. — Ueber Schmelzpunkt, specifisches Gewicht, specifische Wärme und verschiedene Modificationen des Schwefels: Frankenheim, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVI, S. 1; Bd. LIV, S. 430. — Marchand u. Scheerer, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIV, S. 133. — Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 239; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 160. — Person, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 179. — Osann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 189. — Brame, Annal. de chim. et de phys. [3], T. XXXVII, p. 217; Pharm. Centralbl. 1851, S. 900. — Payen; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 199. — Sainte-Claire Deville, Compt. rend. T. XXXIV, p. 534; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVI, S. 359; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 335. — Brodie, Phil. Magaz. [4], T. VII, p. 439; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 336; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XCII, S. 236; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 305. — Magnus, Pogg. Annal. Bd. XCII, S. 308; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 238; Pharm. Centralbl. 1854, S. 557; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 303. — Mitscherlich, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 369; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 58; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 288. — Magnus, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCIX, S. 145; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CI, S. 69; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 289. — Berthelot, Compt. rend. T. XLIV, p. 563.

bezeichnete und sämmtliche Metalle aus Schwefel und Quecksilber in verschiedener Mischung und verschiedenen Graden der Reinheit bestehen liess. Nach der phlogistischen Ansicht glaubte man, dass Schwefelsäure als solche in dem Schwefel enthalten sei, weil es Boyle gelungen war, durch Reduction der Schwefelsäure mit Terpentinöl Schwefel darzustellen, und hielt demnach den Schwefel für eine Verbindung von Schwefelsäure und Phlogiston. Gay-Lussac und Thénard endlich stellten die Constitution des Schwefels als eines Elementes fest, nachdem schon Lavoisier diese Ansicht begründet hatte, welche jedoch von einigen Chemikern bekämpft worden war.

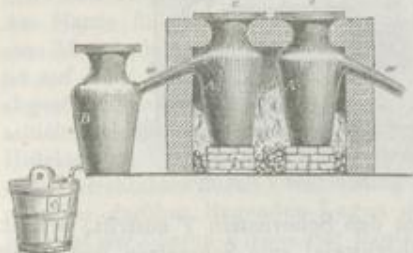
Der Schwefel findet sich in grosser Menge in der Natur theils frei als gediegener Schwefel, theils in Verbindung mit anderen Elementen, so namentlich mit Metallen, als Schwefelmetalle, welche die mineralogischen Namen: Glanze, Kiese und Blenden führen; ferner als Schwefelsäure, theils im freien Zustande in einigen vulkanischen Gewässern Südamerikas, theils verbunden mit Basen in den schwefelsauren Salzen, z. B. dem schwefelsauren Kalk, welcher als Gyps und Anhydrit in verschiedenen geologischen Formationen Ablagerungen von bedeutender Mächtigkeit bildet, dem Schwerspath u. s. w.; mehrere schwefelsaure Salze finden sich überall im Fluss- und Brunnenwasser, sowie im Ackerboden. Der Schwefel kommt ausserdem vor in Verbindung mit Wasserstoff, in den Schwefelquellen, und geht in geringer Menge auch in organische Verbindungen des Thier- und Pflanzenreiches ein. So ist er namentlich ein Bestandtheil aller eiweissartigen Stoffe, der sogenannten Proteinkörper, des Eiweisses, Klebers, der Muskelsubstanz, der Haare, der Galle vieler Thiere, ferner des Senföls, Knoblauchöls, des Oels der Zwiebeln und des Stinkasants. Nimmt man die trockene organische Substanz eines erwachsenen Mannes zu 11 Kilogr. an, so beträgt der Schwefelgehalt darin etwa 1 Proc. oder 110 Grm.

Der gediegene Schwefel tritt in sehr verschiedenen Formationen auf, im Urgebirge wie auch im Uebergangsgebirge, vorzüglich im Flötzgebirge, im Kalkstein, Gyps und Mergel, Körner, Knollen und Nester bildend, oder er krystallisirt in Rhombenoctaedern, wie z. B. in Italien bei Urbino, Reggio, in Sicilien bei Girgenti, dem Fundorte der ausgezeichnetsten Krystalle, in Polen, im Königreiche Hannover bei Lüneburg u. s. w. Der erdige Schwefel, mit mehr oder weniger fremden Substanzen gemengt, bildet namentlich in Italien, Polen und Mähren sehr bedeutende Lager. In beträchtlicher Menge findet sich der Schwefel in den Solfataren, in der Nähe noch thätiger wie erloschener Vulkane, und wird von ersteren noch fortwährend theils als freier Schwefel, theils als Schwefelwasserstoff und schweflige Säure ausgestossen. Die vorzüglichsten Fundgruben des Schwefels finden sich auf der Insel Sicilien, und man kann annehmen, dass $\frac{9}{10}$ des im Handel vorkommenden Schwefels von jener Insel geliefert werden.

Die fabrikmässige Gewinnung des Schwefels beschränkt sich fast nur auf die Reinigung des in der Natur vorkommenden gediegenen Schwefels von den beigemengten erdigen Substanzen oder der Gangart. In manchen Gegenden, wie in Böhmen, Schlesien, Fahlun, wo der Schwefelkies in beträchtlicher Menge vorkommt, benutzt man auch wohl dieses Mineral zur Gewinnung des Schwefels, jedoch ist die Menge des hieraus in Vergleich zu dem aus gediegenem Schwefel gewonnenen nur sehr unbedeutend. Der gediegene Schwefel wird theils me-

chanisch, theils durch Ausschmelzen oder durch eine rohe Destillation an Ort und Stelle, wo man ihn gewinnt, von der begleitenden Bergart und dem Gesteine getrennt. Diese Gewinnungsweise ist besonders in Sicilien sehr ausgedehnt und erleidet je nach der Reinheit des Rohmaterials verschiedene Modificationen. Enthält der gegrabene Schwefel nicht zu viel fremde Beimengungen, so schmilzt man denselben einfach in einem gusseisernen Kessel, wobei jedoch die Temperatur nicht bis auf 150° C. steigen darf, damit der Schwefel dünnflüssig bleibt und sich nicht entzündet. Sobald sich die Unreinigkeiten zu Boden gesetzt haben, schöpft man den flüssigen Schwefel mit einem gusseisernen Löffel aus und giesst ihn in einen nassen Kübel von Holz oder in ein Gefäß von Eisenblech. Nach dem Erkalten fällt der Schwefelkuchen beim Umkehren des Gefäßes leicht heraus und kommt so in den Handel. — Das gewöhnlichste Verfahren besteht indessen darin, dass man das schwefelhaltige Gestein an Ort und Stelle einer rohen Destillation unterwirft. Zu dem Ende bringt man dasselbe in irdene Töpfe *A*, Fig. 46, von etwa 20 Liter Capacität, welche in zwei Reihen neben ein-

Fig. 46.



ander in einem Galeerenofen aufgestellt sind. Sie haben oben eine Oeffnung, welche während der Operation durch aufgekittete Deckel *c* verschlossen ist, und dazu dient, um dieselben zu füllen und die Rückstände herauszuziehen.

Die Schwefeldämpfe treten durch die geneigte Röhre *a* in die irdene Vorlage *B*, verdichten sich darin zu flüssigem Schwefel, welcher dann in das darunter befindliche, mit Was-

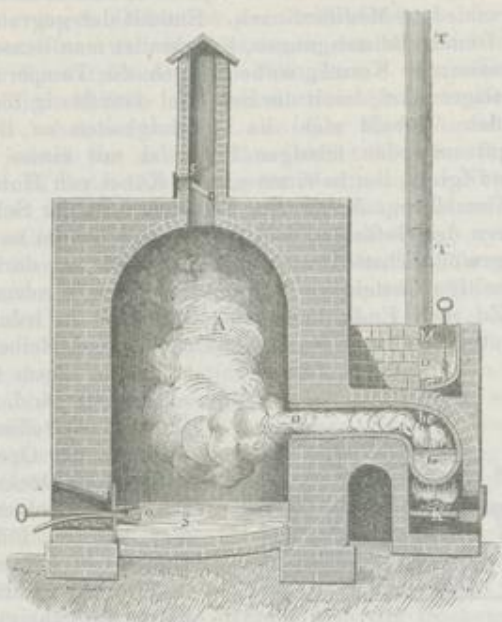
ser gefüllte Gefäß abfließt, oder von Zeit zu Zeit abgezapft wird.

Das so gewonnene Product kommt unter dem Namen Rohschwefel in den Handel und enthält noch zwischen 3 und 10 Proc. erdige Substanzen. Er besteht aus krystallinischen Massen von schmutzig gelber Farbe, und muss zur weiteren Reinigung für die verschiedenen technischen Verwendungen umgeschmolzen und nach dem Absetzen abgesssen oder einer zweiten sorgfältigeren Destillation unterworfen werden. Dieses geschieht an den Orten, wo er verbraucht wird, und man erhält dabei den Schwefel in Stangen, als Stangenschwefel, oder als feines pulverförmiges Sublimat, als Schwefelblumen.

In Frankreich wird diese Destillation des Rohschwefels in folgender Weise ausgeführt. Eine geräumige gemauerte Kammer *A* (s. f. S. Fig. 47), welche als Vorlage dient, steht durch den Canal *D* mit einem als Retorte dienenden gusseisernen Kessel *G* oder einem eisernen Cylinder in Verbindung, welcher sich über der Feuerung befindet, deren Herd durch *K* und deren Schornstein durch *T* bezeichnet ist. Früher versah man den Kessel noch mit einer eisernen Thür, um den Rohschwefel einzufüllen und die Rückstände herauszuziehen. Das Wegnehmen dieser Thür war eine höchst lästige und gefährliche Operation und gab häufig zu Explosionen Veranlassung, indem sich der stark erhitzte Schwefeldampf mit atmosphärischer Luft gemengt hatte. Diesem Uebel-

stande wird jetzt dadurch begegnet, dass man ausserhalb des Ofens noch einen zweiten Kessel *M* anbringt und diesen durch die heisse

Fig. 47.



Luft des Herdes, bevor sie durch den Schornstein *T* austritt, erhitzt. In diesem Kessel kommt der Rohschwefel zum Schmelzen und fliesst dann durch eine mit einem Zapfen zu verschliessende Röhre *b* in den unteren Kessel *G*, worin die Temperatur so hoch ist, dass er sich in Dampf verwandelt. Dieser gelangt durch den Canal *D* in die Kammer *A*, wo er sich durch rasche und starke Abkühlung zu einem feinen, zarten Pulver, den Schwefelblumen, verdichtet, welche aus kleinen mikroskopischen Kryställchen bestehen, und sich von dem geschmolzenen Schwefel durch den Grad ihrer Vertheilung unterscheiden, bewirkt durch die mehr oder minder rasche Abkühlung. Da nun aber der Schwefeldampf bei seiner Verdichtung Wärme abgibt, so übersteigt die Temperatur der Kammer nach einiger Zeit (abhängig von der Grösse der Kammer) 111° C., so dass einestheils die darin befindlichen Schwefelblumen schmelzen, und andertheils die eintretenden Schwefeldämpfe sich nur zu tropfbar-flüssigem Schwefel verdichten. Bei noch länger fortgesetzter Arbeit wird endlich die Temperatur so hoch gesteigert, dass auch die Condensation des Schwefeldampfes zu flüssigem Schwefel nicht mehr vollständig von Statten gehen kann; alsdann muss die Destillation unterbrochen und der auf dem Boden der Kammer angesammelte flüssige Schwefel *S* durch die Oeffnung *o* abgelassen werden. Man giesst denselben in etwas angefeuchtete konische Formen aus Tannenholz, Fig. 48, deren Oeffnung durch einen Stempel *n* verschlossen ist, und erhält so den Stangenschwefel des Handels. Beim Erkalten in diesen Formen krystallisirt der Schwefel zuerst an den Wänden, darauf allmähig bis zur Achse, und zieht sich dabei zusammen, wie man an der

mit verworrenen Nadeln erfüllten Höhlung erkennt, welche die Schwefelstangen immer an dem Ende zeigen, das den oberen Theil der Form

Fig. 48.



ausfüllte. Es liegt demnach ganz in der Willkür des Fabrikanten, den Schwefel in Form von Stangenschwefel oder als Schwefelblumen zu erhalten; im ersten Falle muss die Kammer klein sein und die Destillation kann ununterbrochen fortgesetzt werden, während im zweiten Falle eine Kammer von möglichst grosser Dimension angewendet und die Arbeit nach einigen Destillationen unterbrochen werden muss, um die Kammer abkühlen zu lassen. Die Schwefelblumen werden durch eine besondere Thür aus der Kammer herausgenommen. Da man mit demselben Apparate in 24 Stunden bei einem verhältnissmässig grösseren Aufwande an Brennmaterial nur $\frac{1}{6}$ soviel Schwefelblumen produciren kann, als Stangenschwefel, so stehen erstere immer höher im Preise.

In einigen Gegenden, wo Schwefelkies und Kupferkies in grosser Menge vorkommen, dienen auch wohl diese Erze als Material zur Gewinnung des Schwefels, da sie in höherer Temperatur einen Theil ihres Schwefels abgeben, unter Zurücklassung niederer Schwefelungsstufen.

Am Harze führt man diese Operation auf sogenannten Rösthaufen aus: Man bedeckt eine quadratische Fläche mit einer Lage Holz, schichtet auf diese das grob gepochte Erz in dickeren Lagen in Form einer abgestumpften Pyramide, deren Seitenflächen mit einer Erd- oder Rasenschicht belegt sind, um die Zugluft abzuhalten, und zündet die untere Holzlage an. Die Erze brennen alsdann von selbst weiter; die in den unteren Schichten durch Verbrennung des Kieses entwickelte Hitze treibt aus den darüber liegenden Lagen den Schwefel aus, dessen Dämpfe sich auf der Fläche der Rösthaufen verdichten und als flüssiger Schwefel in besonders dazu angebrachte Vertiefungen fliesst, aus welchen er von Zeit zu Zeit ausgeschöpft wird. — Eine andere Gewinnungsmethode besteht darin, dass man den Schwefelkies in thönernen oder gusseisernen konischen Röhren, den sogenannten Schwefelröhren, erhitzt, welche schwach geneigt über einem Feuerraum so neben einander liegen, dass beide Oeffnungen aus dem Mauerwerk hervorragen. Die höher liegende und weitere Oeffnung, durch welche man das Erz einträgt, und nach dem Abtreiben den Rückstand, die sogenannten Schwefelbrände oder Abbrände, herauszieht, ist während des Treibens durch eine Scheibe luftdicht verschlossen; aus der vorderen engeren Oeffnung entweichen die Schwefeldämpfe oder „saigert“ der flüssige Schwefel in die gusseisernen Vorsetzkästchen, welche Wasser enthalten. Die Schwefelbrände werden auf Eisenvitriol verarbeitet. — Endlich lässt sich das Rösten des Schwefelkieses noch in Röstöfen ausführen, welche mit langen Canälen oder besonderen Kammern in Verbindung stehen, in denen sich der Schwefel absetzt. Dieser ist jedoch stets sehr unrein und muss durch Destillation gereinigt werden.

Der reine Schwefel wird in zwei Hauptformen in den Handel gebracht, entweder in kleinen, schwach konischen Cylindern von ein bis anderthalb Zoll Dicke, als Stangenschwefel (*Sulphur citrinum*), oder in Gestalt eines mehlartigen, zarten Pulvers, als Schwefelblumen (*Flores sulphuris*). Bei gewöhnlicher Temperatur besitzt derselbe eine hellgelbe, zuweilen ins Grünliche spielende, die sogenannte schwefel-

gelbe Farbe, welche beim Erhitzen mehr ins Orangegelbe übergeht, und bei Temperaturerniedrigung immer blasser wird; bei -50°C . erscheint der Schwefel fast farblos (Schönbein). Er ist äusserst spröde und zerbrechlich; hält man eine Stange desselben in der warmen Hand, so vernimmt man ein sehr deutliches Knistern, welches bisweilen sogar von einem Zerapringen der Stange begleitet ist und von der durch die sehr geringe Wärmeleitfähigkeit veranlassten ungleichen Ausdehnung herrührt. Der Schwefel ist ein schlechter Leiter der Elektrizität, wird aber selbst durch Reiben so stark elektrisch, dass man ihn sogar als Elektrizitätsreger für Elektrisirmaschinen angewendet hat, und dass er sich nur sehr schwierig pulvern lässt, weil er sich sehr fest an die Reibschale und das Pistill anhängt. Nur wenn er gerieben wird, verbreitet er einen schwachen eigenthümlichen Geruch; er ist fast geschmacklos. In Wasser löst er sich nicht auf, in Alkohol, Aether, Terpentinöl ist derselbe selbst in der Wärme nur wenig löslich; vorzügliche Lösungsmittel aber sind Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, aus welchen Flüssigkeiten man ihn in schönen Rhombenocäedern krystallisirt erhält.

Der Schwefel kann alle drei Aggregatzustände annehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur ist er fest; bei $111^{\circ},5$ bis 112°C . (Marchand und Scheerer) schmilzt er zu einer klaren, hell gelben Flüssigkeit; der Schmelzpunkt des Schwefels wird jedoch sehr verschieden angegeben, je nach den verschiedenen allotropischen Modificationen, an welchen man denselben beobachtet hat: $104^{\circ},5\text{C}$. (Berzelius), 107°C . (Dumas); 108° bis 109°C . (Dalton), $112^{\circ},2\text{C}$. (Frankenheim); Brodie giebt den Schmelzpunkt des rhombischen aus Schwefelkohlenstoff oder Benzol krystallisirten Schwefels zu $114^{\circ},5\text{C}$., den des prismatischen zu 120°C . an, während die unlösliche Modification bei einer über 120°C . liegenden, nicht näher bestimmten Temperatur schmilzt. Der bei 111° bis 112°C . geschmolzene Schwefel bildet ein klares, dünnflüssiges Liquidum, welches bei 140° bis 150°C . anfängt zähflüssiger zu werden und sich dunkler zu färben; bei 220°C . etwa ist er am dickflüssigsten und zwar in so hohem Grade, dass man das Gefäss, worin sich der Schwefel befindet, umkehren kann, ohne dass etwas davon ausfließt; gleichzeitig geht die Farbe in röthlich über; gegen 240°C . beginnt der Schwefel wieder dünnflüssiger zu werden und sich rothbraun zu färben, und bis gegen 340°C . nimmt dann die Beweglichkeit der Flüssigkeit zu, ohne dass jedoch auch die hellere Farbe wieder zurückkehrt (Deville). Bei 420°C . fängt der Schwefel an zu sieden und verwandelt sich alsdann in braunrothen Dampf. Bei dieser Temperatur kann der Schwefel destillirt werden. Nach Dumas liegt der Siedepunkt bei 440°C . Das specif. Gewicht des Schwefeldampfes ist 6,51 bis 6,617 (Dumas), 6,90 (Mitscherlich) (s. S. 430).

Wenn man, nach Deville, Schwefel in einem hessischen Tiegel bis auf 140°C . erhitzt und dann in Wasser von 0° giesst, so erhält man spröde Kügelchen von der gewöhnlichen Farbe des Schwefels; erst wenn die Temperatur bis auf 150°C . gestiegen war, beobachtet man beim Eingiessen in solches Wasser die Bildung von Fäden, welche jedoch unmittelbar nach ihrer Entstehung spröde sind. Erhitzt man den Schwefel auf 200° bis 250°C . und giesst ihn alsdann in einem dünnen Strahle in kaltes Wasser, so erhält man den sogenannten amorphen oder vielleicht besser zähen Schwefel, eine braune, schwammige, weiche und elastische Masse, welche diesen Zustand oft Tage lang

behält, dann aber allmählig erhärtet und nach einigen Tagen die gewöhnliche Härte des Schwefels wieder annimmt, während die Farbe dunkler bleibt. Dieser zähe Schwefel erhärtet jedoch fast augenblicklich, wenn man ihn, anstatt bei gewöhnlicher Temperatur stehen zu lassen, bis 100° C. erhitzt. In diesem Falle findet die Umwandlung ganz plötzlich statt, unter Entwicklung von soviel Wärme, dass die Temperatur von selbst bis auf 111° bis 112° C. steigt.

Mitscherlich und Magnus haben interessante Beobachtungen über die Farbenveränderungen des Schwefels in höherer Temperatur mitgetheilt. Nach Mitscherlich geht der Schwefel, wenn man ihn mit etwas Fett bis zum Dickflüssigwerden erhitzt, mit demselben eine Verbindung von höchst intensivem Färbungsvermögen ein, welche sich in flüssigem Schwefel auflöst und ihn roth färbt. Erhitzt man 1 Thl. Fett (Talg, Butter, Baumöl u. s. w.) mit 500 Thln. Schwefel bis zum Siedepunkte des letzteren, und giesst die Masse in kaltes Wasser aus, so zeigt der Schwefel in dickeren Schichten eine schwarze Farbe. Wenn man Schwefel mit $\frac{1}{3000}$ Talg zum Sieden erhitzt, so sind die beim Erstarren sich bildenden Krystalle durch die beigemengte rothe Verbindung rubinroth gefärbt; die noch geschmolzene Masse zeigt ein röthliches Aussehen, und giebt, noch heiss ausgegossen, eine tief rubinrothe, zähe Masse. Diese färbende Verbindung ist in Schwefelkohlenstoff etwas löslich und zersetzt sich beim Siedepunkte des Schwefels noch nicht, ist aber nicht destillirbar. Ein so gefärbter Schwefel hinterlässt daher bei der Destillation einen geringen kohligen Rückstand. Um die wahre Farbe des festen und flüssigen Schwefels zu beobachten, ist es nöthig, die äusseren Schichten von Schwefelstangen, ohne diese selbst mit der Hand zu berühren, abzuschlagen, und das Innere derselben in ein vorher ausgeglühtes Gefäss einzutragen. Man kann alsdann den Schwefel beliebig oft zum Sieden erhitzen und rasch abkühlen, ohne seine Farbe zu ändern. Der auf diese Weise dargestellte zähe Schwefel ist im reflectirten Lichte citrongelb, im durchfallenden Lichte grünlichgelb (Mitscherlich).

Nach Magnus besitzen nicht nur Fette diese färbende Eigenschaft, sondern noch mehrere andere Substanzen, wie z. B. Stearinsäure, Wachs, Wallrath, Paraffin, Erdwachs; etwas weniger stark Colophonium, Mastix, Gutta-Percha, Kautschuk; noch weniger, aber immer noch intensiv färbend wirken Bernstein, Zucker, Stärkmehl, Baumwolle u. a. Die drei letzteren färben den Schwefel nur, wenn er bis 300° C. erhitzt gut damit gemengt wird. Die Farbe ist mehr braun als roth; aber die Lösung in Schwefelkohlenstoff zeigt stets die rein rothe Farbe. Schwefel, welcher durch Berührung mit den Fingern etwas fettig wurde, färbt sich beim Erhitzen über 300° C. roth; aber auch nicht mit den Fingern in Berührung gekommener Schwefel nimmt, vielleicht durch Einwirkung des Staubes der Luft, nach wiederholtem Erhitzen auf 300° C. und raschem Abkühlen eine röthliche Färbung an (Magnus).

Wenn man grössere Mengen geschmolzenen Schwefels sich allmählig abkühlen lässt, so liegt der Erstarrungspunkt nur wenige Grade tiefer als der Schmelzpunkt; kleinere Quantitäten bleiben oft noch bei gewöhnlicher Temperatur flüssig. Im Allgemeinen liegt der Erstarrungspunkt, nach Dumas, zwischen 108° und 109° C. Während der Erstarrung sinkt bisweilen die Temperatur unter 100° C., erhebt sich dann aber plötzlich wieder bis zum Schmelzpunkte. Frankenheim hat beobachtet,

dass grössere Massen von Schwefel nach dem Schmelzen sich regelmässig bis zu 108° und selbst 105° C. abkühlten, ohne fest zu werden; dann aber fängt er unter den gewöhnlichen Erscheinungen an zu erstarren, das Thermometer steigt plötzlich auf 112° C. und bleibt hier stationär. Beobachtet man mit einem Thermometer die fortschreitende Erkaltung des Schwefels von höheren Temperaturgraden, besonders von 260° C. an, so findet man manche Unregelmässigkeiten; anfangs bleibt das Thermometer constant oder schwankt nur zwischen wenigen Temperaturgraden auf und ab, und erst nach einigen Minuten tritt ein regelmässigeres Sinken des Quecksilbers ein, welches jedoch in höherer Temperatur beträchtlich langsamer ist, als bei niederen Temperaturen. Je länger man indessen den Schwefel einer höheren Temperatur aussetzt und je vollkommener derselbe fliesst, desto regelmässiger kühlt er sich ab (Frankenheim). Eine andere auffallende Erscheinung lässt sich, nach Frankenheim, beobachten, wenn man Schwefel allmählig erhitzt; in der Nähe von 250° bis 260° C. bleibt das Thermometer, trotzdem, dass beständig von aussen Wärme zugeführt wird, lange Zeit constant und steigt nachher um so rascher. Bei dieser Temperatur bindet also der sich erwärmende, und entbindet der erkaltende Schwefel eine bedeutende Wärmemenge. Da nun diese Wärme nicht die Folge einer Veränderung des Aggregatzustandes ist, indem der Schwefel sowohl oberhalb als unterhalb dieser Temperatur flüssig bleibt, so muss man dieselbe, nach Frankenheim, dem Uebergang aus einer Modification in eine andere (des β Schwefel in α Schwefel oder umgekehrt) zuschreiben.

Deville hat genauere und ausführlichere Versuche mit einem Secundenzähler über die Geschwindigkeit der Erkaltung des Schwefels in der Luft angestellt, indem er 1 Kilogr. Schwefel längere Zeit in einem Oelbade über 300° C. erhitzte und die Temperatur an einem in der Mitte der Masse befindlichen Thermometer beobachtete. Die folgende Tabelle giebt aus dem Mittel dreier Versuche die Zahl von Secunden, welche verflossen, während die Masse sich um 5° C. abkühlte, bei der umgebenden Temperatur von 10° C.

| Temperaturen. | Secundenzahl, welche einer Temperaturerniedrigung von 5° C. entspricht: | Temperaturen. | Secundenzahl, welche einer Temperaturerniedrigung von 5° C. entspricht: |
|------------------------|---|------------------------|---|
| Von 290 auf 280° . . . | 39 Sec. | Von 170 auf 165° . . . | 50 Sec. |
| „ 280 „ 270 . . . | 40 „ | „ 165 „ 160 . . . | 47 „ |
| „ 270 „ 260 . . . | 45 „ | „ 160 „ 155 . . . | 78 „ |
| „ 260 „ 250 . . . | 52 „ | „ 155 „ 150 . . . | 104 „ |
| „ 250 „ 240 . . . | 54 „ | „ 150 „ 145 . . . | 125 „ |
| „ 240 „ 230 . . . | 56 „ | „ 145 „ 140 . . . | 77 „ |
| „ 230 „ 220 . . . | 57 „ | „ 140 „ 135 . . . | 70 „ |
| „ 220 „ 210 . . . | 58 „ | „ 135 „ 130 . . . | 75 „ |
| „ 210 „ 200 . . . | 65 „ | „ 130 „ 125 . . . | 80 „ |
| „ 200 „ 190 . . . | 72 „ | „ 125 „ 120 . . . | 84 „ |
| „ 190 „ 180 . . . | 76 „ | „ 120 „ 115 . . . | 91 „ |
| „ 180 „ 175 . . . | 79 „ | „ 115 „ 110 . . . | 111 „ |
| „ 175 „ 170 . . . | 68 „ | | |

Die spezifische Wärme des gewöhnlichen Schwefels fand Regnault = 0,20259; der Condensationscoefficient bei der Umwandlung des

β Schwefels in α Schwefel beträgt 1,35 (Marchand und Scheerer). Das specifische Gewicht des natürlichen reinen Schwefels fanden Marchand und Scheerer = 2,05 bis 2,06; 2,0332 (Brisson); 2,05 (Karsten); 2,072 (Mohs); 2,086 (Dumas und Roget); das specifische Gewicht des aus Auflösungen krystallisirten Schwefels = 2,045 (Marchand und Scheerer), des durch Schmelzen krystallisirten β Schwefels = 1,962 (Marchand und Scheerer), des amorphen oder zähen Schwefels = 1,957 (Marchand u. Scheerer) = 1,91 (Deville).

Der α - und β Schwefel löst sich in Schwefelkohlenstoff, Benzol, Steinkohlentheer, Aether, absolutem Alkohol, Terpentinöl u. s. w. Payen hat folgende Löslichkeitstabelle mitgetheilt:

| | Bei dem Siedepunkte. | Bei 16°C. |
|---|----------------------|-------------------|
| 100 Th. rectificirtes Steinkohlentheeröl lösen | 26,98 Th. | 1,51 Th. Schwefel |
| — „ Benzol | 17,04 „ | 1,79 „ „ |
| — „ Mischung von 1 Thl. Benzol und 1 Thl. Terpentinöl | 16,41 „ | 2,19 „ „ |
| — „ Terpentinöl | 16,16 „ | ? „ „ |
| — „ Mischung von 1 Thl. Benzol und 4 Thln. Terpentinöl | 14,26 „ | 2,59 „ „ |
| — „ Steinöl von Valtravers | 10,56 „ | 2,77 „ „ |
| — „ wasserfreier Alkohol | 0,42 „ | 0,12 „ „ |
| 100 Thle. Schwefelkohlenstoff lösen in der Hitze | 73,46, | bei etwa 16°C. |
| 38,70 Thle. Schwefel. | | |

Der Schwefel besitzt die Fähigkeit, in zwei ganz verschiedenen Krystallformen aufzutreten; er ist dimorph. Aus den Lösungen in Schwefelkohlenstoff, Chlorschwefel und Terpentinöl krystallisirt derselbe gewöhnlich in hellgelben, durchscheinenden, wachsglänzenden Octaëdern des rhombischen (ein- und einaxigen) Systems mit glasigem und muschligem Bruche. Ganz dieselbe Form besitzen die durch Sublimation erhaltenen Krystalle, sowie die des natürlich vorkommenden gediegenen Schwefels, welcher gleichfalls ein Sublimationsproduct ist. Nach Selmi und Missaghi scheiden sich bei dem Stehen einer Lösung von Wasserstoffschwefel in Schwefelkohlenstoff, so dass das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas langsam entweichen kann, ungewöhnlich grosse Krystalle von Schwefel ab. Wesentlich verschieden hiervon ist die Form des auf dem Wege der Schmelzung krystallisirten Schwefels; lässt man nämlich geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so bilden sich durchscheinende, schiefe rhombische Prismen (des klinorhombischen oder zwei- und eingliedrigen Systems) von gelber Farbe. Um auf diese Weise grössere isolirte Krystalle zu erhalten, schmilzt man eine grössere Menge Schwefel in einem hessischen Tiegel, und lässt ihn soweit erkalten, bis er anfängt zu erstarren, durchbohrt nun die feste Kruste, welche sich auf der Oberfläche gebildet hat, und giesst den noch flüssigen Antheil langsam aus. Sobald die Masse erkaltet ist, macht man die ganze obere Kruste los (was am besten durch Abschmelzen mit einer heissen Eisenstange gelingt, während man den Tiegel umgekehrt hält), und findet die Höhlung desselben mit schönen, langen und glänzenden Prismen ausgekleidet. Lässt man aber den geschmolzenen Schwefel erkalten, ohne den flüssigen Antheil nach der Bildung einer festen Decke auszugießen, so wachsen die Krystalle durch einander, und man erhält nur eine strahlig krystallinische Masse. —

Diese erwähnten zwei verschiedenen Krystallformen gehören zwei verschiedenen allotropischen Zuständen des Schwefels an, deren man nach den neuesten Beobachtungen im Ganzen vier annehmen kann (s. S. 427).

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper; an der Luft erhitzt, entzündet er sich und verbrennt mit bläulicher Flamme zu schwefeliger Säure, unter Verbreitung des dieser Sauerstoffverbindung eigenthümlichen erstickenden Geruchs, welchen man im gewöhnlichen Leben als den Geruch nach brennendem Schwefel bezeichnet. Seine Verwandtschaft zum Sauerstoff in höherer Temperatur ist sehr energisch, und er verzehrt denselben in verschlossenen Räumen bei seiner Verbrennung viel vollständiger, als dies bei brennenden kohlenstoffhaltigen Körpern der Fall ist. Aus diesem Grunde, sowie auch deshalb, weil die entstehende schwefelige Säure die Verbrennung anderer Körper hemmt, kann man den Schwefel bisweilen mit Vortheil als feuerlöschendes Mittel anwenden. Eine höhere Oxydationsstufe als schwefelige Säure wird beim Verbrennen des Schwefels in atmosphärischer Luft und selbst in reinem Sauerstoffgase nicht gebildet. Mit Phosphor, Chlor, Brom, Jod und Kohlenstoff verbindet sich der Schwefel ebenfalls direct, nicht aber mit Wasserstoff und Stickstoff. Dagegen verbindet er sich sehr leicht mit den meisten Metallen, mit einigen, wie Kupfer, Silber, Eisen, sogar unter lebhafter Feuererscheinung, indem diese Metalle vollständig in Schwefeldampfe zu Schwefelmetallen verbrennen. — Beim Kochen von gepulvertem Schwefel mit Lösungen der alkalischen Basen, z. B. Kalklauge, Natronlauge oder Kalkmilch, löst sich derselbe zu einer braunen Flüssigkeit auf, welche neben Schwefelmetall noch ein unterschwefeligs saures Salz enthält; letzteres entsteht dadurch, dass der Sauerstoff des betreffenden Alkalis im Momente seiner Deplacirung durch Schwefel nicht frei wird, sondern einen weiteren Antheil des Schwefels zu unterschwefeliger Säure oxydirt, welche sich mit einem Aequivalente der vorhandenen Base vereinigt, z. B. $3 \text{ KO} + 12 \text{ S} = 2 \text{ KS}_5 + \text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2$.

Der Schwefel erleidet eine sehr mannigfache Anwendung; als Rohschwefel dient er zur Darstellung von Schwefelblumen und Stangenschwefel, zur Fabrikation von schwefeliger Säure und vorzüglich von Schwefelsäure. Wegen seiner Leichtentzündlichkeit findet der reine Schwefel Anwendung zur Bereitung des Schiesspulvers, der Zündhölzer, der Schwefelfäden u. s. w. Zur Darstellung der letzteren taucht man grobe Leinwand in geschmolzenen Schwefel, und überzieht dieselbe damit; diese Schwefelfäden dienen dann zum Einschweifeln der Fässer, um durch die schwefelige Säure, welche antiseptisch wirkt, mancher für sich leicht faulende Flüssigkeiten, wie Wein u. dergl., haltbarer zu machen, sowie auch flüssiges Blut, gekochte Hülsenfrüchte u. s. w. längere Zeit vor Fäulniss zu schützen. Der Schwefel dient ferner zum Bleichen von Wolle, Stroh, Seide u. s. w. (s. schwefelige Säure); in der Heilkunde wird derselbe in Form von Schwefelblumen äusserlich und innerlich häufig angewendet, besonders gegen Hautausschläge, Gicht u. s. w.; für solche Zwecke bedarf er jedoch einer sorgfältigen Reinigung. Wegen seiner Schmelzbarkeit und Dünflüssigkeit lässt sich der Schwefel im amorphen oder weichen Zustande sehr vortheilhaft zu Abdrücken von Münzen, Medaillen und zum Modelliren verwenden. Mit Eisen und Wasser bei Luftzutritt zusammengebracht, erhärtet der Schwefel, indem sich basisch-schwefelsaures Eisenoxyd bildet, worauf die Anwendung des sogenannten Eisenkittes beruht

(s. d. Art.). Eine sehr wichtige Anwendung erleidet der Schwefel noch zum Vulkanisiren von Cautschuk (s. d. Art.).

Bei dieser mannigfaltigen Anwendung ist der Verbrauch des Schwefels sehr bedeutend, besonders da so grosse Quantitäten zur Fabrication von Schwefelsäure verwendet werden. In Frankreich wurden 1820 gegen 7 Millionen Kilogramm Schwefel verbraucht, 1830 stieg der Bedarf auf 13 Millionen, bis 1838 auf 19 Millionen, und beträgt seit 1842 über 26 Millionen Kilogramm. Von 1842 bis 1846 belief sich die Einfuhr von Rohschwefel in die Zollvereinsstaaten durchschnittlich auf 75000 Centner oder $3\frac{3}{4}$ Millionen Kilogramm.

Der reine Schwefel muss eine hellgelbe Farbe haben und darf beim Verbrennen keinen Rückstand hinterlassen. Durch eine Beimengung von Selen, welches bisweilen mit dem gediegenen Schwefel vorkommt, erhält er eine mehr orangegelbe Farbe, und ist derselbe durch Schwefelarsen verunreinigt, was besonders bei dem aus arsenhaltigen Kiesen gewonnenen Schwefel leicht der Fall sein kann, so ist er tiefer gelb gefärbt. Die Beimengung von Arsen wird leicht erkannt, indem man den Schwefel mit verdünntem Ammoniak digerirt, welches das Schwefelarsen auflöst und den reinen Schwefel zurücklässt. Die Schwefelblumen enthalten stets Spuren von schwefliger Säure und Schwefelsäure, welche durch Waschen mit warmem Wasser und nachheriges Trocknen entfernt werden. So gereinigt führen sie den Namen: *Flores sulphuris loti*, und dürfen feuchtes Lackmuspapier nicht röthen.

Der Schwefel zeigt als elektronegativer Bestandtheil von Verbindungen sehr grosse Uebereinstimmung mit dem Sauerstoff, denn in der Regel correspondiren die Schwefelverbindungen eines Körpers den Sauerstoffverbindungen desselben vollkommen in Bezug auf die Aequivalentenverhältnisse; mit den Metallen der Alkalien und alkalischen Erden vereinigt sich jedoch der Schwefel in mehreren Verhältnissen als der Sauerstoff. Man theilt die Schwefelverbindungen die Sulfide ein in Sulfobasen oder elektropositive, und Sulfosäuren oder elektronegative Verbindungen; erstere heissen auch wohl im engeren Sinne Sulfide, letztere Sulfurete. Durch Vereinigung einer Sulfobase mit einer Sulfosäure resultirt ein Sulfosalz. Da ausser dem Schwefel auch noch Selen, Tellur und vor Allem der Sauerstoff dasselbe Verhalten zeigen, so hat Berzelius diese vier Elemente in eine Gruppe zusammengefasst, welche er die Gruppe der Amphigene nannte (*Corpora amphigenia*, von *ἄμφο*, beide, und *γέννω*, ich bringe hervor), weil sie sowohl Säuren als Basen hervorbringen.

Allotropische Modificationen des Schwefels. Der Schwefel tritt, wie oben schon erwähnt, in verschiedenen Zuständen auf, welche sich durch Krystallform, specif. Gewicht, Löslichkeitsverhältnisse von einander unterscheiden, und welche sämmtlich aus dem gewöhnlichen Schwefel (α Modification) durch Anwendung verschiedener Temperaturen erhalten werden können. Gestützt auf die Untersuchungen von Frankenheim, Marchand und Scheerer und Mitscherlich nahm man bisher folgende drei Hauptmodificationen an: 1) α Schwefel, in Rhombenoctaedern krystallisirend; 2) β Schwefel, welcher auf dem Wege der Schmelzung in schiefen rhombischen Prismen krystallisirend erhalten wird; 3) γ Schwefel oder amorphen oder zähen Schwefel, welchen man durch rasches Abkühlen des bis zum Sieden erhitzten Schwefels erhält. Ausserdem hatte Frankenheim noch schwarze

Körner von Schwefel beobachtet, welche sich beim Schmelzen des Schwefels in höherer Temperatur ausschieden und in dem rothen γ -Schwefel grün erschienen. Es erscheint jedoch nach den neueren Untersuchungen von Deville, Magnus, Mitscherlich und Berthelot der sogenannte γ -Schwefel nicht sowohl als eine selbstständige Modification, sondern vielmehr als ein Gemenge verschiedener Modificationen. Magnus unterscheidet hiernach folgende allotropische Zustände des Schwefels: 1) octaëdrischen (rhombischen) oder α -Schwefel; 2) prismatischen (monoklinometrischen) oder β -Schwefel, beide in Schwefelkohlenstoff löslich; 3) in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel; 4) krümlichen Schwefel, welcher bei seiner Entstehung in Schwefelkohlenstoff löslich, einmal ausgeschieden aber darin unlöslich ist.

Octaëdrischer oder α -Schwefel, prismatischer oder β -Schwefel und sogenannter γ -Schwefel.

Erhitzt man, nach Frankenheim, eine geringe Menge Schwefelblumen auf einer Glasplatte, so erhält man einen geschmolzenen, farblosen Tropfen von α -Schwefel, welcher sich bis zu seiner Krystallisation in Folge einer sogenannten Ueberschmelzung, Tage lang, selbst Wochen lang unverändert erhält. Aus solchen Tropfen besteht auch der bei der Sublimation und Destillation des Schwefels anfangs sich bildende gelbe Staub. Diese Tropfen erstarren zu krystallinischen, hellgelben, perlschnurartig aneinander gereihten Kügelchen. Aus solchen Kügelchen von α -Schwefel bestehen die Schwefelblumen. Bei allmählig erhöhter Temperatur gehen diese wasserhellen Tropfen durch Gelb und Grün in Braunroth über, so dass der Tropfen zuletzt bei einer dem Siedepunkte des Schwefels sich nähernden Temperatur fast schwarz und undurchsichtig erscheint. Die bräunlich gelbe Farbe gehört dem geschmolzenen β -Schwefel an, während die dunkelrothe Farbe den sogenannten γ -Schwefel charakterisirt (Frankenheim). Dass der letztere nicht etwa durch eine allmähliche und stetige Veränderung des β -Schwefels entstanden ist, sondern dass beide in der That wesentlich von einander verschiedene Modificationen sind, erkannte Frankenheim durch das Mikroskop. Wenn nämlich der Tropfen breit genug ist, um ihn an einer Stelle stärker erhitzen zu können als an der andern, so zeigt sich eine scharfe Grenze zwischen dem gelben und rothen Schwefel, und diese Verschiedenheit der Farbe erhält sich noch kürzere oder längere Zeit nach dem Erkalten. Bei sehr langsamer Abkühlung wird der Schwefel überschmolzen; nach einiger Zeit bemerkt man unter dem Mikroskope die Bildung eines festen Kerns, welcher sich anfangs in deutlichen Krystallen, später scheinbar amorph über die ganze gleichartige Flüssigkeit hin fortsetzt, bis diese vollständig erstarrt ist, ohne sich aber auf die benachbarte Modification zu erstrecken, welche im Gegentheil flüssig bleibt. Aus dem bereits erwähnten eigenthümlichen Verhalten des Schwefels, dass beim Erhitzen grösserer Mengen desselben die Temperatur beständig steigt bis auf 250° bis 260° C., hier aber längere Zeit stehen bleibt und erst später wieder regelmässig bis zu 420° C. steigt, geht hervor, dass die Umwandlung des β -Schwefels in die andere Modification bei ungefähr 250° C. erfolgt, und dass bei diesem Uebergange eine beträchtliche Menge Wärme gebunden wird. Jenseits der Temperatur von 250° bis 260° C. hat man also den geschmolzenen sogenannten γ -Schwefel, und 420° C. ist der Siedepunkt desselben (Frankenheim).

Sobald der letztere einmal gebildet ist, ändert er seinen Zustand in niedriger Temperatur nicht sogleich, sondern geht erst allmähig in die β - und α -Modification zurück. Dieser Uebergang erfolgt um so rascher, an je mehr Stellen sogenannter γ -Schwefel mit β -Schwefel in Berührung ist, d. h. je stärker der Schwefel umgerührt wird, und je länger derselbe zwar unterhalb 250° bis 260° C., aber immer noch in einer hohen Temperatur verweilt. Erhält man geschmolzenen Schwefel längere Zeit bei einer Temperatur von 300° C., so dass er vollständig in die γ -Modification verwandelt ist, so lässt er sich bis zu seinem Erstarrungspunkte abkühlen, ohne wieder in β -Schwefel überzugehen. β -Schwefel und γ -Schwefel sind für sich, letzterer sogar noch unterhalb 260° C. vollkommen flüssig, und die klebrige Consistenz ist, nach Frankenheim, nur das Resultat der Mischung beider Modificationen. Kühlt man geschmolzenen γ -Schwefel sehr rasch ab, so wird nur ein kleiner Theil desselben in die β - und α -Modification übergeführt und er enthält alsdann auch in gewöhnlicher Temperatur nur sehr geringe Mengen derselben, hinreichend jedoch, um die Bildung deutlicher Krystalle zu verhindern. Der γ -Schwefel oder sogenannte amorphe Schwefel ist im reinen Zustande, nach der Ansicht von Frankenheim, ebenfalls krystallinisch, und der scheinbare Amorphismus nur die Folge beigemengten α - und β -Schwefels.

Den Schmelzpunkt des octaëdrisch (aus Schwefelkohlenstoff, Weingeist oder Benzol) krystallisirten Schwefels bestimmte Brodie zu $114^{\circ},5$ C., indessen geht derselbe schon bei 100° bis $114^{\circ},5$ C. in die prismatische Modification über, so dass leicht ein höherer Schmelzpunkt gefunden werden kann. Diese Umwandlung erfolgt namentlich rasch bei Anwendung von fein gepulvertem Schwefel, langsamer bei grossen Krystallen. Wenn man Schwefel bei $114^{\circ},5$ C. schmilzt und die Temperatur nicht über 115° C. steigen lässt, so bleibt derselbe nach dem Erstarren stets durchsichtig; im andern Falle aber wird er stets mehr oder weniger undurchsichtig (Brodie). Erhitzt man den Schwefel längere Zeit auf 100° bis $114^{\circ},5$ C., so geht er in die prismatische Modification über, dessen Schmelzpunkt bei 120° C. liegt. Steigt die Temperatur hierbei nicht viel über 120° C., so ist der Erstarrungspunkt von dem Schmelzpunkte nicht merklich verschieden; wurde der Schwefel dagegen stärker erhitzt, so erstarrt derselbe erst bei einer niedrigeren Temperatur, die sogar bis zu 111° C. sinken kann (Brodie).

Die bei dem Uebergange des prismatischen Schwefels in die rhombische Modification frei werdende Wärme beträgt, nach Mitscherlich, so viel, als erforderlich ist, um dieselbe Menge Schwefel um $12^{\circ},1$ C. zu erwärmen, folglich, da die Wärmecapacität des Schwefels 0,1880 beträgt, 2,27 Wärmeeinheiten.

Diese verschiedenen Modificationen sind auch durch ein verschiedenes specifisches Gewicht charakterisirt; der rhombische Schwefel besitzt das höchste, der sogenannte γ -Schwefel das niedrigste specifische Gewicht. Nach Marchand und Scheerer beträgt das des ersteren 2,066 bis 2,045, das des prismatischen Schwefels (frisch gegossenen Stangenschwefels) 1,962, das des sogenannten amorphen γ -Schwefels 1,957; oder nach Deville α -Schwefel = 2,07; β -Schwefel = 1,96; γ -Schwefel 1,91. — Die specifische Wärme von α -Schwefel = 0,20259 (Regnault), die von β -Schwefel = 0,20684 (Marchand und Scheerer).

Ebenso ist es auch nicht unwahrscheinlich, dass die specifischen Ge-

wichte des Dampfes der verschiedenen Modificationen des Schwefels von einander verschieden sind, und zwar scheinen dieselben in dem einfachen Verhältnisse wie 1:2:3 zu stehen, so dass die Dampfdichte von γ Schwefel dreimal so hoch ist, als die von α Schwefel. Möglicherweise besitzt der Dampf von β Schwefel ein doppelt so hohes specifisches Gewicht als der von α Schwefel. Wenn man nämlich den Schwefel einer allmählig gesteigerten Temperatur aussetzt, so beginnt derselbe schon theilweise zu verdampfen, noch ehe er vollständig geschmolzen ist, unter Verbreitung eines eigenthümlichen Geruches. Bei nicht sehr hoher Temperatur setzen sich auf der Glasplatte oder in der Wölbung der Retorte dunkelbraune mikroskopische Körner ab, deren Anzahl mit der gesteigerten Temperatur zunimmt und besonders gross wird, wenn man den Schwefel bis zum Abbrennen erhitzt. Ferner beobachtete Frankenheim aus dem längst und vollständig geschmolzenen Schwefel die Entwicklung einer Menge grosser Blasen eines farblosen Dampfes, welche indessen wieder vollständig von dem flüssigen Schwefel absorbirt und condensirt wurden. Dieser bei niedriger Temperatur sich bildende farblose Dampf ist wahrscheinlich der Dampf von α Schwefel, während der bei 420° C. sich entwickelnde braunrothe Dampf der γ Modification angehört. Das specifische Gewicht des Dampfes der letzteren ist 6,510 bis 6,617 (Dumas), 6,90 (Mitscherlich). Die Dampfdichte von α Schwefel lässt sich durch Rechnung finden, wenn man annimmt, dass in den meisten Verbindungen und auch namentlich in dem Schwefelwasserstoff der Schwefel als α Schwefel vorkommt; seine Dichtigkeit berechnet sich aus dem Schwefelwasserstoff und der schwefligen Säure, wie aus dem Äquivalentgewichte des Schwefels zu 2,21126. Diese Zahl ist fast genau ein Drittel der durch Dumas und Mitscherlich gefundenen Zahl für das Dampfgewicht von γ Schwefel. Dumas und Mitscherlich hatten die Dampfdichte des Schwefels nicht weit über dem Siedepunkt des letzteren bestimmt; Deville und Troost ¹⁾ haben nun das specif. Gewicht des Schwefeldampfes bei 860° und bei 1040° C. bestimmt, und fanden es bei beiden Temperaturen gleich, nämlich = 2,2; Bineau ²⁾ hatte das specif. Gewicht des Dampfes bei 700° zu 2,7 im Mittel, bei 800° bis 1100° C. = 2,2 gefunden. Danach ist die Dichtigkeit des Schwefeldampfes nahezu 32 mal so gross als die des Wasserstoffs ($\frac{2,20}{0,069} = 31,9$), das ist das Verhältniss der Atomgewichte beider.

Otto weist darauf hin, dass man hiernach die Ursache der Allotropie vielleicht in dem Verhältnisse zu suchen habe, welches man an zusammengesetzten Körpern Polymerie nennt. Ferner würde auch, unter der Voraussetzung, dass in jeder der drei genannten Modificationen 1 Vol. Dampf gleich 1 Aeq. ist, der γ Schwefel ein dreimal so hohes Atomgewicht als α Schwefel haben (Otto). Otto hält es für möglich, dass in den Supersulfureten des Kaliums u. s. w., sowie in denjenigen Säuren des Schwefels, welche 2, 3 und 4 Aeq. Schwefel enthalten, der Schwefel nicht als α Schwefel, sondern in einer andern Modification existire.

Weder β Schwefel noch γ Schwefel lassen sich längere Zeit hin-

¹⁾ Compt. rend. T. XLIX, p. 289; Chem. Centralbl. 1859, S. 853.

²⁾ Compt. rend. T. XLIX, p. 804.

durch unverändert aufbewahren, sondern gehen allmählig in α Schwefel über. So verlieren die durchsichtigen, gelben Krystalle des geschmolzenen β Schwefels ihre Durchsichtigkeit in der Ruhe selbst oft schon nach wenigen Stunden und nehmen dabei eine hellere Farbe an. Weit rascher tritt diese Veränderung ein bei Erschütterung oder durch einfaches Ritzen. Dabei setzen sich die Theilchen dieser Krystalle in Krystalle von α Schwefel um, indem der Krystall innerlich zerklüftet, eine Menge sehr feiner Sprünge bekommt und sich zahllose Krystallindividuen der α Modification bilden, welche innerhalb der Krystallform des β Schwefels zusammenliegen. Jene undurchsichtig gewordenen Prismen sind also Afterkrystalle, da eine Veränderung in den ursprünglichen Winkelverhältnissen nicht bemerkbar ist (Marchand und Scheerer). Nach Brodie beruht jedoch das Undurchsichtigwerden der prismatischen Krystalle auf dem Erhärten des in den Krystallen mechanisch zwischengelagerten zähen Schwefels, denn er fand bei der Behandlung solcher undurchsichtig gewordenen Krystalle mit Schwefelkohlenstoff immer etwas unlöslichen Schwefel in denselben. — Ebenso erhärtet die weiche γ Modification zu einem Aggregat von Krystallen der α Modification. — Um den α Schwefel in β Schwefel zu verwandeln, ist es nicht einmal nöthig, denselben zu schmelzen, sondern es genügt schon, ihn längere Zeit in einer dem Schmelzpunkte nahen Temperatur zu erhalten; die Verminderung des specifischen Gewichtes zeigt diese Veränderung an. In der Kälte stellt sich nach und nach das frühere specifische Gewicht wieder ein (Marchand und Scheerer).

Nach Beobachtungen von Deville krystallisirt der in gewissen Flüssigkeiten gelöste Schwefel bald in schiefen rhombischen Prismen, bald in Rhombenoctaedern aus. So scheiden sich aus einer fast gesättigten siedenden Lösung in Benzol zwischen 80° und 75° C. Prismen gleichzeitig mit einigen Octaedern aus; letztere bleiben vollkommen durchsichtig, die ersteren dagegen verlieren fast augenblicklich ihre Durchsichtigkeit, indem sich, wie man unter dem Mikroskope beobachten kann, eine Menge kleiner Octäeder bilden, welche ganz symmetrisch zur Achse des Prismas gruppirt sind. Die Temperaturgrenzen, innerhalb welcher die Abscheidung der Prismen stattfindet, sind 80° und 23° bis 24° C., je nach der Concentration der Lösung. Unterhalb 22° C. scheiden sich nur rhombische Krystalle aus, welche das Ansehen sehr dünner Nadeln darbieten. Deville glaubt, dass der Schwefel zwischen 22° und 110° C. zweimal aus der rhombischen Modification in die klinorhombische übergehe. Bei der Umwandlung der Prismen in Rhombenoctäeder erkennt man, nach Deville, das Freiwerden von Wärme durch Strömungen innerhalb der Flüssigkeit, welche sich vor und nach der Umwandlung nicht zeigen. — Ein ähnliches Verhalten beobachtete Payen beim Erkalten von Lösungen des Schwefels in Steinkohlentheeröl, Terpentinöl, Steinöl, wasserfreiem und gewöhnlichem Alkohol, Holzgeist, Olivenöl und Brenzöl.

Royer ¹⁾ hat mehrere Versuche mit Auflösungen von Schwefel in Terpentinöl gemacht, und dabei je nach der Temperatur verschiedene Krystalle erhalten. Ward gepulverter Stangenschwefel (15 Grm.) mit Terpentinöl (250 Grm.) bis zum Sieden bei 158° C. erhitzt, die heisse Lösung sogleich in ein kaltes Glas gegossen, und bei einer Temperatur

¹⁾ Compt. rend. T. XLVIII, p. 846.

von 12°C. stehen gelassen, so krystallisirte beim Erkalten von 90° bis auf etwa 20°C. Schwefel in bald undurchsichtig werdenden prismatischen Krystallen, wie sie durch Schmelzen erhalten werden. Die erkaltete Lösung setzte dann beim längeren Stehen einige glänzende octaëdrische Krystalle ab.

Lässt man die bis zum Sieden erhitzte Lösung sehr langsam erkalten, so krystallisirt der Schwefel nur in glänzenden, octaëdrischen Krystallen. Wenn die bis zum Sieden erhitzte mit Schwefel gesättigte Lösung in Terpentinöl in dem Kolben, worin sie erhitzt war, zum Erkalten stehen blieb, so bildeten sich sehr verlängerte Octaëder, während beim sehr langsamen Erkalten sich die gewöhnlichen Octaëder bilden.

Wird eine bis zum Sieden erhitzte Lösung von Schwefel und Terpentinöl in einen Kolben gebracht, dessen Temperatur in einem Wasserbad constant auf 100°C. erhalten wird, so scheiden sich nach einiger Zeit Krystalle ab, die den durch Schmelzen erhaltenen prismatischen durchaus ähnlich sind.

Wird fein gepulverter Schwefel in einem Kolben mit flachem Boden mit Terpentinöl übergossen, dessen Menge zur Lösung des Schwefels nicht hinreicht, und das Ganze in einer fortwährend im Sieden erhaltenen gesättigten Kochsalzlösung längere Zeit erhitzt, so verwandelt sich der gepulverte Schwefel ohne zu schmelzen im Laufe einiger Stunden fast vollständig in glänzende prismatische Krystalle. Der Versuch gelingt nicht, wenn man statt des Kochsalzbades ein Wasserbad anwendet.

Wenn man, nach Baudrimont, frisch bereiteten weichen Schwefel mit Terpentinöl in einem verschlossenen Gefässe stehen lässt, so verliert er nach 5 bis 6 Tagen seine Durchsichtigkeit, während die Wandungen des Gefässes sich mit kleinen Krystallen von rhombischem Schwefel bedecken. 100 Thle. Terpentinöl lösen, nach Baudrimont, bei 15°C. 1,026 Thle. weichen und 0,630 gewöhnlichen Schwefel, bei 100°C. dagegen 4,084 Thle. des ersteren und 3,40 Thle. des letzteren. Der weiche Schwefel scheint hiernach bei der höheren Temperatur in gewöhnlichen Schwefel überzugehen (Baudrimont).

Unlöslicher Schwefel. Derselbe entsteht, nach Deville, durch rasche Abkühlung des geschmolzenen oder dampfförmigen Schwefels in Form von kleinen, wahrscheinlich hohlen Bläschen, wesshalb eine genauere Bestimmung des specifischen Gewichtes nicht ausführbar ist. Der unlösliche Schwefel lässt sich Monate lang unverändert aufbewahren; er löst sich selbst in siedendem Schwefelkohlenstoff nicht merklich; dagegen geht er bei hinlänglich andauernder Einwirkung von Wasserdampf in die rhombische Modification über, zeigt alsdann das specif. Gewicht 2,07 und löst sich vollständig in Schwefelkohlenstoff. Der unlösliche Schwefel löst sich in beträchtlicher Menge in Chloroform, Aether und besonders wasserfreiem Alkohol. Aus diesen Lösungen scheiden sich beim Erkalten lange, dünne, farblose Prismen der monoklinometrischen Modification aus (Deville). Erhitzt man gewöhnlichen gelben Schwefel bis zu etwa 350°C., also bis zu dem Punkte, bei welchem er wieder in den Zustand der Dünnsflüssigkeit übergeht, und lässt ihn dann sehr langsam erkalten, indem man ihn während der Abkühlung wiederholt schüttelt, um die zu rasche Abkühlung des mit den Wänden des Gefässes in Berührung befindlichen Antheiles zu verhüten, so löst er sich nach dem Erkalten fast vollständig wieder in

Schwefelkohlenstoff. Lässt man dagegen die Abkühlung sehr plötzlich erfolgen, so ist der Schwefel nach dem Erkalten nicht mehr vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich. Wenn man indessen einen solchen Schwefel schmilzt und langsam erkalten lässt, oder wenn man ihn einige Zeit bei einer 130° C. nicht übersteigenden Temperatur erhält, oder auch nur längere Zeit im Wasserbade erhitzt, so erlangt er seine vollständige Löslichkeit wieder. Es gelingt jedoch niemals, selbst durch möglichst rasche Abkühlung, die ganze Menge des Schwefels in die unlösliche Modification zu verwandeln, denn selbst in dünnen Fäden in kaltes Wasser gegossen, enthält er nur etwa 40 Proc. der unlöslichen Modification (Magnus). Auch die Schwefelblumen enthalten ein Drittel ihres Gewichtes der unlöslichen Modification. Durch Ausziehen des löslichen Theiles mittelst Schwefelkohlenstoff erhält man den unlöslichen Schwefel in sehr porösem Zustande. Er zerfällt dann leicht zu einem feinen Pulver, welches im Wasserbade zu einer festen Masse zusammensintert.

Wenn man, nach Berthelot, den bei 130° bis 140° C. geschmolzenen Schwefel plötzlich abkühlt, so bleibt er löslich in Schwefelkohlenstoff und krystallisirbar. Bei 155° C. geschmolzener Schwefel enthält eine geringe Spur unlöslichen Schwefels; bei 163° C. geschmolzen, hat sich die Menge des letzteren um wenig vermehrt; bei 170° C. aber entsteht die unlösliche Modification in grosser Menge. Bei 185° , 205° , 217° , 230° und 250° C. bilden sich sehr beträchtliche, und zwar unter sonst gleichen Umständen sich gleichbleibende Mengen unlöslichen Schwefels. Es erhellt hieraus, dass der Schwefel bei 155° C. anfängt, in den unlöslichen Zustand überzugehen, und dass dieses besonders bei 170° C. stattfindet. Dies ist aber dieselbe Temperatur, bei welcher die dunklere Farbe und das Zähwerden des Schwefels eintritt. Die Menge des entstandenen unlöslichen Schwefels ist in jedem Falle um so grösser, je rascher die Abkühlung durch die ganze Masse hindurch erfolgt. Lässt man z. B. den geschmolzenen Schwefel tropfenweise in Aether fallen, worin er sich fein vertheilt und wodurch er sehr rasch abgekühlt wird, so enthält derselbe 70 bis 71 Proc. unlöslichen Schwefel.

Bei der Umwandlung von geschmolzenem Schwefel in die unlösliche Modification beobachtet man zwei Perioden. Der plötzlich abgekühlte Schwefel bleibt nämlich weich, durchscheinend und elastisch; zieht man denselben in diesem Zustande zu Fäden aus, so ist er fast ganz unlöslich in Schwefelkohlenstoff. Nach und nach aber, besonders in Berührung mit einem Lösungsmittel, wird er weiss und krystallinisch und erlangt seine Löslichkeit in Schwefelkohlenstoff wieder (Berthelot).

Der durch Abkühlen erhaltene unlösliche Schwefel zeigt unter allen Modificationen am wenigsten Beständigkeit; denn schon beim Kochen desselben mit wenig absolutem Alkohol geht er in den löslichen Zustand über. Bringt man denselben aber mit gewissen elektro-negativen Körpern, z. B. mit rauchender Salpetersäure und schwefliger Säure, in Berührung, so geht er in den permanent unlöslichen Zustand über. Giesst man z. B. geschmolzenen Schwefel in sehr kleinen Tropfen in Wasser und bewahrt die Körner in den genannten Säuren auf, so findet man später 75 bis 86 Proc. unlöslichen Schwefel darin (Berthelot).

Krümlicher Schwefel. Diese Modification wurde von Magnus und R. Weber in dem in Schwefelkohlenstoff löslichen Antheil

des weichen Schwefels aufgefunden, welcher entsteht, wenn man den bis auf 300° C. erhitzten Schwefel in Form eines dünnen Strahles in kaltes Wasser giesst. Die Lösung giebt bei fortgesetztem Concentriren durch wiederholtes Abdestilliren des Schwefelkohlenstoffs zuerst Krystalle der rhombischen Modification, und zuletzt bleibt eine zähe, fadenziehende Masse, welche bei freiwilliger Verdunstung des noch vorhandenen Schwefelkohlenstoffs den Schwefel als eine krümelige Masse zurücklässt. Sobald dieser krümelige Schwefel einmal von dem Schwefelkohlenstoffe getrennt ist, so löst er sich nachher nicht mehr darin auf, selbst wenn man ihn damit zum Sieden erhitzt. War der zur Darstellung des krümeligen Schwefels verwendete weiche Schwefel vollkommen frei von Fett und nur einmal bis 300° C. erhitzt, so zeigt die krümelige Masse eine rein gelbe Farbe; war hingegen der weiche Schwefel mehrmals geschmolzen und rasch abgekühlt, so erscheint die Masse bald mehr, bald weniger roth gefärbt, wesshalb sie früher von Magnus als rother Schwefel bezeichnet worden war.

Der krümelige Schwefel ist in Alkohol, Aether, Benzol und Terpenöl so gut wie unlöslich; in Chloroform löst er sich etwas mehr. Bei gewöhnlicher Temperatur lässt sich derselbe unverändert aufbewahren; bis zum Schmelzen erhitzt, verwandelt er sich bei langsamer Abkühlung in gewöhnlichen löslichen Schwefel. Schmilzt man den krümeligen Schwefel bei einer Temperatur von 110° bis 130° C., und kühlt denselben, sobald er flüssig geworden ist, rasch ab, so resultirt eine geschmolzene, auf der Oberfläche krystallinisches Gefüge zeigende Masse, welche sich nur zum kleineren Theile in Schwefelkohlenstoff löst. Bei einer zwischen 130° und 150° C. liegenden Temperatur geschmolzen, zeigt er sich nachher vollständig löslich in Schwefelkohlenstoff (Magnus und R. Weber). Die Biegsamkeit und Elasticität des schnell gekühlten weichen Schwefels beruht, nach Magnus, auf der Anwesenheit der krümeligen Modification; denn er fand in einer Reihe von Versuchen, dass die Menge der letzteren in dem weichen Schwefel beträchtlich grösser ist, als in dem nach einigen Tagen erhärteten Schwefel. Zugleich fand Magnus, dass auch sehr geringe Mengen anderer Substanzen das Verhalten des Schwefels in ähnlicher Weise ändern. Ist nämlich der Schwefel durch Fette, Oele, Paraffin etc. intensiv roth oder schwarz gefärbt, wozu nur 0,0003 seines Gewichts von Paraffin erforderlich ist, so bleibt derselbe, nachdem er bis 300° C. erhitzt und plötzlich abgekühlt worden ist, längere Zeit so weich und schmierig, dass man die einzelnen Stücke zusammenkneten und zu einem Stücke vereinigen kann. Dabei lässt er sich in lange dünne Fäden ziehen, und behält diese klebrige Beschaffenheit mehrere Stunden, oft während eines ganzen Tages. Der mit einem solchen Zusatze erhitzte Schwefel wird auch in höherer Temperatur weniger dickflüssig als reiner (schwarzer) Schwefel. — Endlich erwähnt Magnus noch des schwarzen Schwefels, welcher, da er durch Beimischung fremder Substanzen entsteht, zwar nicht als ein allotropischer Zustand, wohl aber als eine besondere Modification des Schwefels zu betrachten sei, da er sich nicht nur durch die Farbe, sondern auch durch andere Eigenschaften von den übrigen Modificationen des Schwefels unterscheidet. Er entsteht auf die oben beschriebene Weise.

Brame nennt den weichen Zustand, in welchem der Schwefel unter verschiedenen Umständen auftritt, den Utricularzustand. Der Schlauch

ist hier ein kleiner Sack, welcher zum Theil flüssigen, zum Theil weichen Schwefel einschliesst. In diesem Zustande giebt der Schwefel schon bei gewöhnlicher Temperatur Dämpfe aus, welche Silber schwärzen, absorbiert Dämpfe von Jod, Quecksilber und Schwefel, und färbt sich durch letzteren braun. Die frisch bereiteten Schwefelblumen bestehen, nach Brame, aus Schwefel im Utricularzustande; die äusserste Hülle der Schwefelschläuche ist in Schwefelkohlenstoff unlöslich.

Berthelot¹⁾ nimmt nach seinen neuesten Untersuchungen zwei Hauptmodificationen des Schwefels an, indem sich alle anderen unter diese zählen lassen. Sie entsprechen den zwei verschiedenen Rollen, welche der Schwefel als Element spielt, da er in seinen Verbindungen bald als der elektronegativere, bald als der elektropositive Bestandtheil auftritt. Der elektronegative Schwefel der Sulfide entspricht in allen Fällen der rhombischen in Schwefelkohlenstoff löslichen Modification, während der elektropositive Schwefel der Sauerstoff- und ähnlicher Verbindungen der amorphen in Schwefelkohlenstoff und den anderen Lösungsmitteln unlöslichen Modification entspricht. Dem elektronegativen Schwefel schliessen sich als nahestehende Modificationen der monoklinometrische und der aus Polysulfureten sich abscheidende weiche Schwefel an, da beide auch in Schwefelkohlenstoff löslich sind und mit der Zeit freiwillig in die rhombische Modification übergehen.

Den elektropositiven Schwefel erhält man aus seinen Sauerstoff-, Chlor- und Bromverbindungen; die verschiedenen Varietäten desselben zeigen im Allgemeinen wenig Beständigkeit. Am stabilsten ist der aus Chlor- oder Bromschwefel erhaltene Schwefel. Eine weniger constante Modification des elektropositiven Schwefels ist der aus unterschwefligsauren Salzen abscheidbare weiche Schwefel, welcher zwar in Schwefelkohlenstoff löslich ist, aber schon beim Verdunsten dieses Lösungsmittels in den unlöslichen Zustand übergeht. Es gehören ferner hierher der durch abwechselndes Ausziehen der Schwefelblumen mit Alkohol und Schwefelkohlenstoff erhaltene unlösliche Schwefel, sowie endlich die am wenigsten stabile Varietät, welche bei Behandlung des durch Erhitzen erhaltenen weichen Schwefels mit Schwefelkohlenstoff zurückbleibt. Diese sämtlichen Varietäten des elektropositiven Schwefels gehen alle mehr oder weniger leicht durch Erwärmen auf 100° C. oder durch Berührung mit Alkalien, Schwefelalkalimetalle, Schwefelwasserstoff u. s. w. bei gewöhnlicher Temperatur in die elektronegative Modification über. Durch längere Behandlung desselben in der Kälte mit Chlor- oder Bromschwefel, mit Jod, oder selbst bis zu einem gewissen Grade mit rauchender Salpetersäure erlangen sie sämtlich den höchsten Grad der Stabilität; bei wiederholtem Schmelzen oder Sublimiren dagegen, sowie durch Auflösen in Alkalien oder Schwefelalkalimetallen und Wiederausfällen, oder durch wochenlanges Zusammenstellen mit Kalilauge bei gewöhnlicher Temperatur gehen sie sämtlich in elektronegativen Schwefel über (Berthelot). Der Zustand des Schwefels, in welchem derselbe aus seiner Verbindung abgeschieden wird, ist, nach Berthelot, unabhängig von der Natur des zur Abscheidung angewandten Mittels, insofern nur dasselbe weder alkalisch noch oxydirend wirkt, und wenn die Wirkung

¹⁾ Compt. rend. XLIV, p. 318 et 378; Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. C, S. 619. Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXII, S. 193; Annal. de chim. et de phys. [3] T. XLIX, p. 430; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 109.

rasch und ohne erhebliche Wärmeentwicklung vor sich geht, sowie auch davon, mit welcher Schwefelmodification die Verbindung dargestellt war. — Der bei der Zersetzung unterschwefligsaurer Salze durch Chlorwasserstoffsäure u. s. w. sich abscheidende Schwefel besteht, nach Berthelot, aus zwei Varietäten, einem weichen, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen, und einem weichen, in Schwefelkohlenstoff löslichen Schwefel, welcher letzterer jedoch beim Verdunsten des Lösungsmittels auch in die unlösliche Modification übergeht. Beide Varietäten verwandeln sich jedoch allmählig in löslichen und krystallisirbaren Schwefel.

Nach Einigen soll auch ein blauer Schwefel als selbstständige Modification auftreten und sich unter andern beim Zusammenbringen von Schwefel mit Schwefelsäure bilden (s. d. Art. Schwefelsäure, wasserfreie). — Nach A. Vogel scheidet sich der Schwefel mit blauer Farbe ab, wenn man frisch bereitetes Schwefelwasserstoffwasser mit Eisenchlorid versetzt. Die Farbe geht jedoch allmählig in Weiss über. Dieselbe Beobachtung hatte schon früher Wöhler gemacht. Nach Nöllner¹⁾ entsteht beim Erhitzen von Schwefelcyankalium mit Kalihydrat ebenfalls eine blaue Modification des Schwefels; er hält es für wahrscheinlich, dass das Ultramarin dieser Modification seine blaue Farbe verdanke, indem dieser blaue Schwefel durch das Dazwischentreten eines fremden Körpers, wie der Alaunerde oder Kieselerde, gleichsam fixirt würde. Es fehlt noch an Beweisen für diese Behauptungen.

Verbindungen des Schwefels.

Die Zahl derselben ist ausserordentlich gross, da sich der Schwefel mit sämmtlichen übrigen Elementen sowie mit den organischen Radicalen verbindet und zwar bisweilen mit einem und demselben Körper in sehr mannigfachen Verhältnissen. Als elektronegativer Bestandtheil chemischer Verbindungen ist der Schwefel das vollständige Analogon des Sauerstoffs.

1. Mit Sauerstoff. Man kennt bis jetzt sieben Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff, welche sämmtlich den Charakter der Säuren tragen. Von diesen entsteht die schweflige Säure allein durch directe Vereinigung beider Elemente; alle übrigen lassen sich nur auf indirectem Wege darstellen. Es sind folgende:

| | |
|------------------------|-----------|
| Unterschweflige Säure | $S_2 O_2$ |
| Pentathionsäure . . . | $S_5 O_5$ |
| Tetrathionsäure . . . | $S_4 O_5$ |
| Trithionsäure . . . | $S_3 O_5$ |
| Schweflige Säure . . . | $S O_2$ |
| Unterschwefelsäure . . | $S_2 O_5$ |
| Schwefelsäure . . . | $S_3 O_6$ |

Berzelius nannte diese Säuren des Schwefels im Allgemeinen Thionsäuren, und bezeichnete diejenigen derselben, welche in 1 Aeq. mehr als 1 Aeq. Schwefel enthalten, mit dem Namen der Polythionsäuren (siehe hierüber d. Art. Schwefelsäuren).

2. Mit Chlor. Die Vereinigung von Chlor und Schwefel findet beim directen Zusammentreffen beider Elemente schon bei gewöhn-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVIII, S. 19.

licher Temperatur mit Leichtigkeit statt, und zwar erhält man auf diese Weise drei Verbindungen:

Schwefelchlorid . . S Cl

Schwefelchlorür . . S₂ Cl

Schwefelsesquichlorür S₂ Cl₃ oder S₂ Cl. 2 SCl.

3. Mit Brom und Jod verbindet sich der Schwefel wahrscheinlich in denselben Verhältnissen wie mit Chlor, allein diese Verbindungen sind nur sehr wenig bis jetzt untersucht. Bromschwefel entsteht beim Auflösen von Schwefel in Brom, und die Jodverbindungen bilden sich beim Zusammenschmelzen beider Elemente.

4. Mit Fluor. Eine Verbindung beider Körper entsteht durch Destillation von Fluorblei oder Fluorquecksilber mit Schwefel in Plattingefässen.

5. Mit Cyan. Eine Verbindung von Schwefel und Cyan ist bis jetzt im freien Zustande nicht dargestellt; es giebt jedoch Verbindungen, in welchen man ein Schwefeleyan als Radical annehmen kann, wie z. B. in den Rhodanverbindungen (s. Schwefeleyan).

6. Mit Stickstoff. Der Schwefel verbindet sich nicht mit freiem Stickstoff; wenn man dagegen Schwefelchlorid in Schwefelkohlenstoff löst, und die Lösung mit Ammoniakgas sättigt, so erhält man in einer gewissen Periode eine orangefelbe Lösung, aus welcher nach dem Filtriren der Schwefelstickstoff, N S₂, in goldgelben Primen auskrystallisirt.

Unter dem Namen der Schwefelstickstoffsäuren hat Fremy eine Reihe von grösstentheils im freien Zustande noch unbekanntem Säuren zusammengefasst, welche Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff enthalten. Man kennt bis jetzt fast nur die Kalisalze derselben. Ueber die Constitution dieser Körper lässt sich noch zur Zeit gar nichts sagen. Ausser der Sulfazidinsäure ist noch keine der hier folgenden Verbindungen isolirt:

Sulfazinige Säure S₃ H₃ NO₁₂ = 3 SO₂, NO₃, 3 HO

Sulfazinsäure S₄ H₃ NO₁₄ = 4 SO₂, NO₃, 3 HO

Sulfazinotsäure S₅ H₃ NO₁₆ = 5 SO₂, NO₃, 3 HO

Sulfazilinsäure S₄ H NO₁₂ = 4 SO₂, NO₃, HO

Metasulfazilinsäure S₆ H₃ NO₂₀ = $\left. \begin{array}{l} 4 \text{ SO}_2 \\ 2 \text{ SO}_3 \end{array} \right\} \text{NO}_3, 3 \text{ HO}$

Sulfazidinsäure S₂ H₃ NO₇ = S₂ O, NO₃, 3 HO

Sulfammonsäure S₈ H₃ NO₂₂ = 8 SO₂, NO₃, 3 HO

Metasulfamidinsäure S₆ H₃ NO₁₆ = $\left. \begin{array}{l} 4 \text{ SO}_2 \\ \text{S}_2 \text{ O}_2 \end{array} \right\} \text{NO}_3, 3 \text{ HO}$

Sulfamidinsäure S₄ H₃ NO₁₀ = 2 S₂ O₂, NO₃, 3 HO.

S. d. Art. Schwefelstickstoffsäuren.

7. Mit Wasserstoff. Die beiden Elemente vereinigen sich nicht direct mit einander, sondern nur im status nascens, durch Zersetzung von Schwefelmetallen mittelst verdünnter Säuren. Man kennt bis jetzt folgende Verbindungen:

Wasserstoffsulfid oder Schwefelwasserstoff H S

Wasserstoffsupsulfid H S₂.

Vielleicht existiren auch die Zwischenglieder.

8. Mit Kohlenstoff. Schwefel und Kohlenstoff vereinigen sich bei hinreichend hoher Temperatur unmittelbar in analogen Verhältnissen wie Sauerstoff und Kohlenstoff und bilden eine der Kohlensäure entsprechende Sulfokohlensäure (s. d. Art. Kohlenstoff): ausserdem entsteht gleichzeitig auch eine gasförmige, dem Kohlenoxyd entsprechende Verbindung CS.

9. Mit Phosphor (s. Phosphorsulfurete).

10. Mit Bor. Zum Weissglühen erhitztes Bor verbrennt in Schwefeldampf zu Borsulfid, BoS_3 (s. Borsulfid, 2. Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 331).

11. Mit Kiesel. Unter denselben Bedingungen, wie mit Bor, verbindet sich der Schwefel mit Kiesel zu Schwefelkiesel, SiS_3 (s. Siliciumsulfid).

12. Mit Selen und Tellur. Ein Selensupersulfür, SeS_2 , entsteht durch Fällen einer Auflösung von seleniger Säure durch Schwefelwasserstoffgas. Behandelt man die Lösungen der tellurigen Säure und Tellursäure auf gleiche Weise, so resultirt

Tellursupersulfür, TeS_2 , und

Tellursupersulfid, TeS_3 (s. Tellursulfurete).

13. Mit Metallen. Alle bis jetzt mit Sicherheit bekannten Metalle vereinigen sich mit Schwefel, und zwar die meisten in mehreren Verhältnissen. Eine grosse Anzahl der Schwefelmetalle findet sich in der Natur, und werden diese in der Mineralogie mit dem allgemeinen Namen der Glanze, Kiese oder Blenden bezeichnet. Künstlich lassen sich dieselben darstellen durch directe Vereinigung oder durch Erhitzen der Oxyde mit Schwefel, ferner durch Glühen von schwefelsauren Salzen mit Wasserstoff oder Kohle, und endlich durch Fällen mit Schwefelwasserstoff (siehe Sulfide). Gr.

Schwefel, Bestimmung und Erkennung desselben. Die wichtigsten Verbindungen, womit man es bei Bestimmung des Schwefels zu thun hat, sind die Sulfide, dann die Salze der Schwefelsäure, der schwefligen Säure und unterschwefligen Säure.

Die meisten Sulfide sind unlöslich in Wasser; diejenigen, deren Radical ein Alkalimetall oder ein Erdalkalimetall ist, lösen sich darin auf, erstere unzersetzt, letztere theilweise unter Zersetzung. Wenn man sie auf Kohle vor dem Löthrohre oxydierend erhitzt, so entwickeln sie alle schweflige Säure. Schmilzt man dieselben vor dem Löthrohre mit Soda oder einer Mischung von Borax und Soda zusammen und bringt das Stück der Kohle, welches die geschmolzene Masse enthält, auf ein blankes Stück Silber, so bildet sich auf dem letzteren beim Befeuchten ein brauner oder schwarzer Fleck (s. Art. Sulfide). —

Die schwefelsauren Salze lösen sich mit einigen Ausnahmen in Wasser leicht auf. Das Baryt-, Strontian-, Bleioxyd-, Kalk- und Quecksilberoxydsalz sind in Wasser theils unlöslich, theils sehr schwer löslich. In den löslichen Salzen erkennt man die Schwefelsäure sehr leicht an ihrem charakteristischen Verhalten gegen Barytsalze. In den in Wasser unlöslichen oder sehr schwer löslichen Salzen findet man die Schwefelsäure dadurch, dass man jene Salze mit einer concentrirten Auflösung von kohlensaurem Alkali kocht, wodurch man lösliche schwefelsaure Salze mit alkalischer Basis erhält. Durch das Löthrohr ent-

deckt man die Gegenwart der Schwefelsäure und ihrer Salze, wenn man letztere mit Soda auf Kohle schmilzt, an dem dunkeln Fleck, welchen die geschmolzene und befeuchtete Masse auf einem Silberbleche hervorruft (s. Art. Sulfide). —

Die schwefligsauren Salze der Alkalien lösen sich in Wasser auf; die übrigen sind in Wasser unlöslich oder sehr schwer löslich, sie lösen sich in überschüssiger schwefliger Säure auf. Man erkennt die schwefligsauren Salze sehr leicht an dem charakteristischen Geruche nach schwefliger Säure, welchen sie bei Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure oder noch besser mit verdünnter Schwefelsäure entwickeln, ohne dass sich dabei Schwefel ausscheidet, ein Verhalten, wodurch sie sich insbesondere von den unterschwefligsauren Salzen unterscheiden. (Siehe übrigens Artikel Schwefelsäuren, Erkennung und Bestimmung.) —

Die quantitative Bestimmung des Schwefels, sowohl im freien Zustande als auch in seinen Verbindungen, geht meistens darauf hinaus, denselben auf die geeignetste Art in Schwefelsäure zu verwandeln, diese durch Chlorbarium zu fällen, und aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts die Menge des Schwefels zu berechnen. Diese Oxydation des Schwefels wird in der Regel durch Digeriren der schwefelhaltigen Verbindung in der Wärme mit einem Ueberschusse von Salpetersäure oder Königswasser bewirkt, wobei der Schwefel niemals in eine niedrigere Oxydationsstufe, als in Schwefelsäure umgewandelt wird. Eine Bestimmung des Schwefels in einem Gemenge kommt hauptsächlich bei dem Schiesspulver in Anwendung, und ist dort ausführlich besprochen (s. S. 328). Ist der Schwefel mit einem Metalle verbunden, so oxydirt sich das letztere weit früher als der Schwefel, so dass sich dasselbe schon längst in Auflösung befindet, während häufig noch der grösste Theil des Schwefels ungelöst ist, und nach längerem Digeriren in der Wärme als zusammengebackene, gelbe Kügelchen oder als gelbes Pulver auf dem Boden des Gefässes liegt. Da die vollkommene Oxydation des Schwefels eine sehr langwierige Operation ist, so kann man auch wohl die Auflösung mit Wasser verdünnen; sobald sich der Schwefel mit seiner eigenthümlichen gelben Farbe abgeschieden hat, kann man denselben auf einem bei 100° C. getrockneten und genau gewogenen Filter recht gut auswaschen und bei möglichst gelinder Temperatur vollständig trocknen. Aus dem Filtrate verjagt man durch Eindampfen desselben mit Chlorwasserstoffsäure die Salpetersäure, fällt die gebildete Schwefelsäure durch Chlorbarium und berechnet aus dem Gewichte des schwefelsauren Baryts die Menge des darin enthaltenen Schwefels. Die Summe der beiden gefundenen Schwefelmengen giebt den Totalgehalt des Schwefels in der untersuchten Substanz.

Die Oxydation des Schwefels gelingt schneller und vollständiger bei Anwendung von rauchender Salpetersäure, so dass sich hierbei in der Regel kein Schwefel abscheidet, sondern die ganze Menge desselben in Schwefelsäure verwandelt. Damit bei der sehr heftigen Einwirkung der rauchenden Salpetersäure auf die Schwefelverbindung nicht ein Theil der letzteren durch Wegschleudern verloren geht, bringt man dieselbe am besten in einen geräumigen Kolben mit engem Halse, auf dessen Oeffnung man zur Vorsicht noch einen kleinen Trichter setzt, um jeden Verlust durch Spritzen möglichst zu vermeiden, und giebt alsdann die Säure in kleinen Antheilen zu, deren Ein-

wirkung man jedesmal erst beendet sein lässt, bevor man eine neue Menge zusetzt. Nach vollendeter vollkommener Oxydation der ganzen Masse erwärmt man dieselbe, verjagt auf die bekannte Weise die Salpetersäure und fällt die verdünnte Chlorwasserstoffsäure-Lösung durch Chlorbarium. — Man kann auch die zu untersuchende, fein gepulverte Schwefelverbindung in einer kleinen, ziemlich weiten, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre abwägen, diese in eine ziemlich geräumige starke Flasche bringen, welche die erforderliche Menge rauchender Salpetersäure enthält, und dann schnell mit einem gut passenden Glasstöpsel verschliessen. Sollte sich nach vollendeter Einwirkung noch etwas Schwefel abgeschieden haben, so setzt man etwas concentrirte Chlorwasserstoffsäure zu und erwärmt damit.

Will man jedoch die Anwendung der Salpetersäure so viel wie möglich vermeiden, so oxydirt man den Schwefel in den Schwefelverbindungen durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure in der Weise, dass man die Substanz zuerst mit der Säure übergiesst, und unter mässigem Erwärmen, in Pausen kleine Mengen chlorsaures Kali hinzusetzt, indem man mit einem neuen Zusatze desselben jedesmal so lange wartet, bis die vorher zugefügte Quantität vollständig zersetzt und nicht mehr viel freies Chlor in dem Gefässe enthalten ist. Diese Operation wird so oft wiederholt, bis entweder der sich abscheidende Schwefel eine rein gelbe Farbe zeigt oder, noch besser, bis derselbe vollständig in Schwefelsäure übergeführt ist.

Der fernere Gang der Analyse bei den gewöhnlichen Schwefelmetallen besteht einfach darin, dass man aus dem Filtrate vom schwefelsauren Baryt, bevor man zur Bestimmung der darin aufgelösten Oxyde schreitet, das überflüssig zugesetzte Chlorbarium durch einen möglichst geringen Ueberschuss von Schwefelsäure entfernt, da dasselbe leicht zu Irrungen Veranlassung geben könnte.

Russel¹⁾ hat neuerdings ein Verfahren empfohlen zur Bestimmung des Schwefels in unorganischen und organischen Verbindungen, welches darin besteht, die betreffende Substanz mit Quecksilberoxyd bei Gegenwart von kohlensaurem Natron zu verbrennen. Zu diesem Zwecke bringt man in eine 13 bis 14 Zoll lange, am einen Ende geschlossene Verbrennungsröhre 2 bis 3 Grm. Quecksilberoxyd und dann eine Mischung von gleichen Theilen der Schwefelverbindung und kohlen-sauren Natrons. Bei festen Substanzen mischt man dieselben wie bei einer organischen Analyse; die Verbrennungsröhre wird mittelst eines Korks mit einer in Wasser tauchenden Gasentwicklungsröhre verbunden, welche zur Regulirung der Sauerstoffentwicklung, sowie zur Verdichtung der Quecksilberdämpfe dient. Die Verbrennung wird durch Kohlen so geleitet, dass stets eine regelmässige Sauerstoffentwicklung stattfindet. Ist die Verbrennung vollendet, so löst man den Inhalt der Röhre, unter Zusatz einiger Tropfen Quecksilberchlorid, in Wasser auf und versetzt mit Chlorwasserstoffsäure. Etwa gebildetes Schwefelquecksilber wird, nachdem man die klare Flüssigkeit abgegossen hat, in Chlorwasserstoffsäure, unter Zusatz von etwas chlorsaurem Kali, gelöst und aus dem klaren Filtrate die Schwefelsäure durch Chlorbarium gefällt. — Bei flüchtigen Substanzen wendet man etwas längere

¹⁾ Chem. Soc. Quart.-Journ. T. VII, p. 212; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIV, S. 320 u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1854, S. 721.

Verbrennungsröhren an; die zu untersuchende Verbindung wird in einem abgeplatteten Glaskügelchen in die Röhre gebracht, und wenn letztere an mehreren Stellen zum Glühen erhitzt ist, das Glaskügelchen mittelst eines dünnen Glasstabes zerbrochen und sodann das Gasentwickelungsrohr erst angefügt. Um den aus dem Schwefelsäuregehalt des kohlensauren Natrons entspringenden Fehler zu vermeiden, bereitet man sich eine grössere Menge der Mischung von gleichen Theilen Quecksilberoxyd und wasserfreier Soda, und bestimmt ein- für allemal in 30 bis 40 Grm. derselben den Schwefelsäuregehalt. — Was insbesondere die Bestimmung des Schwefels in organischen Verbindungen betrifft, so kann hier auf den Artikel: Analyse, organische, 2. Aufl. Bd. I, S. 887 verwiesen werden.

Trennung des Schwefels vom Kupfer, Kadmium, Nickel, Kobalt, Zink, Eisen und Mangan. Sämmtliche genannten Schwefelmetalle werden auf oben beschriebene Weise behandelt, doch müssen einige derselben, namentlich das Schwefelmangan, sowie mehrere Verbindungen des Schwefels mit Eisen, mit starker und wo möglich heisser Salpetersäure oder mit starkem und heissem Königswasser übergossen werden, indem bei Anwendung einer schwachen Säure in der Kälte leicht eine Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas stattfinden könnte. Daher darf man auch bei der Oxydation durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure das gepulverte Schwefelmetall nicht zuerst mit der Säure übergossen, sondern muss dasselbe vorher mit chlorsaurem Kali mengen, und das Gemenge nach und nach mit Chlorwasserstoffsäure behandeln. Damit man den sich abscheidenden Schwefel von gelber Farbe und möglichster Reinheit erhält, darf man das gepulverte Schwefelmetall mit den oxydirenden Agentien nur bei mässig erhöhter Temperatur digeriren, so dass die Flüssigkeit niemals zum Kochen kommt. Hierdurch wird das Zusammenballen des Schwefels zu Klumpen verhindert, welche nicht genugsam von der Säure benetzt werden können, und deshalb, selbst nach sehr langem Kochen, noch eine graue Farbe behalten. Bei Anwendung dieser Vorsichtsmaassregel scheidet sich der Schwefel stets als gelbes Pulver aus.

Die genannten, sowie überhaupt fast alle Schwefelmetalle können auch auf folgende Weise analysirt werden: Man mengt das gewogene, fein gepulverte Schwefelmetall mit dem dreifachen Gewichte gepulverten Salpeters, zu welchem man fast ebensoviel kohlensaures Natron gesetzt hat. Man erhitzt sehr allmählig, zuletzt bis zum Schmelzen und zur vollständigen Zersetzung, am besten in einem Platintiegel (in welchem Falle man die Menge des anzuwendenden kohlensauren Natrons füglich noch vermehren kann, um das Platin möglichst gegen die nachtheilige Einwirkung des schmelzenden Salpeters zu schützen); die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt und die Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt. Die ungelöst bleibenden Metalloxyde werden in Chlorwasserstoffsäure gelöst, getrennt und ebenfalls bestimmt. — Sind die Schwefelverbindungen sehr reich an Schwefel oder mit Bergart gemengt, so ist die Methode von Kemp vorzuziehen, da im ersten Falle die Einwirkung beim Schmelzen so heftig ist, dass ein Verlust an Schwefel dabei entstehen kann. Man mengt alsdann das fein gepulverte Schwefelmetall mit dem dreifachen Gewichte von chlorsaurem Kali und kohlensaurem Alkali, bringt dasselbe in eine weite, an einen Ende zugeschmolzene Verbrennungsröhre, und legt vor das-

selbe noch eine Schicht von kohlsaurem Alkali mit etwas wenigem chlorsaurem Kali. Der vordere Theil der Röhre, welcher nichts von dem Schwefelmetall enthält, muss zuerst erhitzt und während der ganzen Verbrennung glühend erhalten werden. Die geglühte Masse wird dann behandelt, wie oben angegeben ist. Diese Methode hat den Nachtheil, dass das Glas durch das kohlsaure Alkali leicht angegriffen, und von der schmelzenden Masse Kieselsäure aufgelöst wird.

Trennung des Schwefels vom Blei, Wismuth und Silber.
Zur Analyse des Bleiglanzes, namentlich wenn derselbe nicht noch mit anderen Schwefelmetallen gemengt ist, behandelt man die fein gepulverte Masse am besten mit rauchender Salpetersäure, um das Erz vollständig in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln, und bestimmt dieses dem Gewichte nach. Wenn jedoch das Schwefelblei noch mit mehreren anderen Schwefelmetallen verbunden ist, so lässt sich diese Methode nicht gut anwenden; man kann dann in den meisten Fällen zu dem Schmelzen mit kohlsaurem Alkali und Salpeter seine Zuflucht nehmen, oder die Verbindung mit Chlorgas behandeln (siehe S. 444). Die Anwendung von Königswasser oder chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure ist wegen der Bildung von Chlorblei neben dem schwefelsauren Bleioxyd nicht statthaft. — Die Analyse des Schwefelwismuths darf nur mittelst reiner Salpetersäure ausgeführt werden, weil die Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure die quantitative Bestimmung des Wismuths erschwert. — Die Verbindungen des Schwefels mit Silber werden ebenfalls stets durch reine Salpetersäure zersetzt, und zuerst das Silber als Chlorsilber und dann aus dem Filtrate die Schwefelsäure gefällt. Hat man von dem ausgeschiedenen Schwefel, ohne dessen völlige Oxydation abzuwarten, abfiltrirt, so muss derselbe, wegen der Schwerlöslichkeit des schwefelsauren Silberoxyds, durch heisses salpetersäurehaltiges Wasser ausgewaschen werden.

Trennung des Schwefels von den Alkali- und Erdalkalimetallen. Der Analyse der Sulfurete der Alkali- und Erdalkalimetalle tritt die Schwierigkeit entgegen, dass selbst durch Behandlung derselben mit den am besten oxydirenden Säuren Schwefelwasserstoffgas entweicht, woraus dann ein Verlust an Schwefel erwächst. Das einzige und beste Verfahren, wobei kein Verlust zu befürchten ist, besteht darin, dass man die Schwefelverbindung in einem unten zugeschmolzenen Röhren abwägt, und dieses in eine geräumige Flasche mit rauchender Salpetersäure bringt, welche darauf möglichst rasch mit einem gut passenden Glasstöpsel verschlossen wird. —

Will man sich damit begnügen, den Schwefel aus dem Verlust zu bestimmen, so zersetzt man die Lösung des Schwefelmetalls durch eine Säure und bestimmt nur die Menge des mit dem Schwefel verbundenen Metalls; soll indessen in einer solchen Auflösung auch der Schwefelgehalt direct gefunden werden, so bestimmt man das Volumen des bei der Zersetzung durch eine Säure sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgases, oder man bindet den Schwefel an eines der schweren Metalle.

In einigen besonderen Fällen wendet man auch wohl folgende Methode an: Man bringt die Auflösung des Schwefelmetalls oder auch die feste Verbindung, wenn man die Zersetzung nicht durch rauchende Salpetersäure bewirken will, in eine nicht zu grosse Gasentwickelflasche, auf welche luftdicht ein doppelt durchbohrter Kork passt, durch

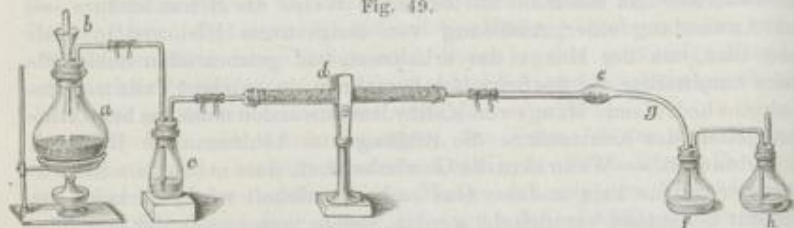
den eine fast bis auf den Boden reichende Trichterröhre geht; in die zweite Durchbohrung wird eine Gasentwicklungsröhre eingefügt, welche mittelst einer Kautschukröhre mit einer anderen, rechtwinkelig gebogenen Glasröhre verbunden ist, die in eine ebenfalls möglichst kleine, bis zu $\frac{2}{3}$ ihres Inhalts mit der Lösung eines Metallsalzes angefüllte Flasche bis etwa 1 Zoll unter das Niveau der Flüssigkeit reicht. Durch den Kork dieser Flasche geht noch eine zweite, gleichfalls rechtwinkelig gebogene Röhre, deren einer Schenkel etwa $\frac{1}{2}$ Zoll über der Oberfläche der Flüssigkeit steht. Auf diese Weise sind vier Flaschen von derselben Grösse mit einander verbunden, doch so, dass die letzte derselben nur lose mit einem Korke bedeckt ist. Die Flaschen können mit einer Auflösung von essigsauerm Bleioxyd in Kalihydrat oder mit einer Kupferchloridlösung gefüllt werden. Bei Anwendung von Kupferchlorid giesst man in die drei ersten Flaschen eine neutrale, in die letzte aber eine durch Ammoniak alkalisch gemachte Auflösung desselben, weil hiervon das Schwefelwasserstoffgas weit besser und schneller absorbirt wird, als durch blosse Kupferchloridlösung. Hat man das Schwefelmetall in fester Form in die Entwicklungsflasche gebracht, so giesst man so viel frisch ausgekochtes Wasser hinzu, dass die Mündung der Trichterröhre tief unter die Oberfläche desselben zu stehen kommt, und giebt darauf vorsichtig verdünnte Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure durch die Trichterröhre. Das sich entwickelnde Schwefelwasserstoffgas wird in den Flaschen absorbirt, wodurch sich Schwefelmetall abscheidet. Das Eingiessen der Säure muss so regulirt werden, dass die Gasentwicklung nur sehr langsam stattfindet. Nach vollkommen beendigter Entwicklung des Schwefelwasserstoffgases muss man die saure Flüssigkeit in der Entbindungsflasche längere Zeit vorsichtig erhitzen, um das darin etwa noch aufgelöste Schwefelwasserstoffgas vollständig auszutreiben, und dann durch die Trichterröhre sehr behutsam eine concentrirte Lösung von kohlsaurem Ammoniumoxyd eingiessen, damit durch den Strom von Kohlensäure das Schwefelwasserstoffgas in die anderen Flaschen getrieben und daselbst absorbirt wird. Hierauf nimmt man den Apparat auseinander, filtrirt das erhaltene Schwefelkupfer möglichst rasch, oxydirt dasselbe ohne vorher auszuwaschen und bestimmt auf bekannte Weise die Schwefelsäure. — Bei Anwendung einer Auflösung von essigsauerm Bleioxyd in Kali kann man aus der Menge des erhaltenen und getrockneten Schwefelbleies unmittelbar die des Schwefels berechnen, in welchem Falle man jedoch eine bedeutende Menge von Kalihydrat anwenden muss, um beim Hindurchleiten der Kohlensäure die Bildung von kohlsaurem Bleioxyd zu verhindern. — Wenn man die Gewissheit hat, dass neben dem Schwefelwasserstoffgas kein anderes Gas mehr entwickelt wird, so kann der Apparat bedeutend vereinfacht werden, indem man ausser der beschriebenen Entwicklungsflasche nur eine Flasche anwendet, welche zur Absorption des Schwefelwasserstoffgases mit einer der genannten metallischen Auflösungen bis zur Hälfte angefüllt ist. Die Gasentwicklungsröhre darf alsdann nicht in die Flüssigkeit tauchen, sondern endigt ungefähr einen Zoll oberhalb der Oberfläche derselben. Ausserdem geht noch eine andere gerade Glasröhre durch den Kork derselben Flasche, welche beinahe vom Boden derselben anfängt und ziemlich weit über den Kork hervorragt; oberhalb desselben ist sie mittelst eines einmal durchbohrten Korks mit einer Flasche verbunden, deren Boden abge-

sprengt worden ist, und ragt einige Linien über den Kork hinaus. Das aus der Entbindungsflasche entwickelte Schwefelwasserstoffgas bewirkt, sobald es in die andere Flasche gelangt, ein Emporsteigen der metallischen Auflösung in die umgekehrte Flasche ohne Boden, und durch den Druck, welchen diese Flüssigkeit alsdann ausübt, wird das Schwefelwasserstoffgas in der untern Flasche leicht absorbiert. Das weitere Verfahren ist dasselbe, wie bei der vorigen Methode. — Häufig geschieht es, dass sich bei derartigen Zersetzungen in der Entwicklungsflasche reiner Schwefel abscheidet, und zwar ist dies immer der Fall, wenn die Schwefelungsstufe des untersuchten Schwefelmetalles höher ist, als die Oxydationsstufe, in welche das Metall verwandelt wird. Man muss dann nur darauf achten, dass die Flüssigkeit, in welcher sich der Schwefel befindet, auch noch nach dem Zusatze des kohlensauren Ammoniumoxyds sauer bleibt. Die Bestimmung desselben geschieht entweder unmittelbar durch Filtriren, Trocknen und Wägen, oder durch Verwandlung in Schwefelsäure. — Wenn das zu untersuchende Schwefelmetall sich schwierig wägen lässt, so wird eine ungewogene Menge davon zersetzt. Durch das Verhältniss des gefundenen Oxyds und des Schwefels findet man die Zusammensetzung.

Trennung des Schwefels von mehreren anderen Metallen in zusammengesetzten Schwefelverbindungen. Die meisten Schwefelmetalle können auf die Weise analysirt werden, dass man eine gewogene Menge derselben in dem in Fig. 49 abgebildeten Apparate erhitzt, während man gleichzeitig einen Strom von Chlorgas darüber leitet.

Hierbei destillirt Chlorschwefel ab, während die meisten Metalle als Chlormetalle zurückbleiben; ersterer wird in eine Flasche geleitet, welche zu ein Viertel mit Wasser gefüllt ist. Die Chlorentwicklung darf nicht zu rasch gehen, denn der Chlorschwefel bildet bei seiner Zersetzung durch Wasser Schwefel und schweflige Säure, welche sich erst dann vollständig in Schwefelsäure verwandelt, wenn der leere Raum der Flasche ganz mit feuchtem Chlorgase angefüllt ist. Man darf die zu untersuchende Substanz daher nicht eher erhitzen, als bis der ganze Apparat und auch der leere Raum der Flaschen, welche als Vorlagen die-

Fig. 49.



nen, die nöthige Menge Chlorgas enthalten. Von den getrockneten Schwefelmetallen bringt man eine hinreichende Menge in die kleine Glaskugel **e** der vorher leer gewogenen Kugelröhre und erfährt beim nachherigen abermaligen Wägen das Gewicht der angewandten Substanz. Der Theil **g** der Kugelröhre wird sorgfältig über der Spirituslampe in einem rechten oder etwas stumpfen Winkel gebogen, und das umgebogene Ende in eine Flasche **f** mit Wasser gebracht, so dass die Mündung der Röhre einige Linien unter die Oberfläche des Wassers

reicht. Man kann aber auch noch eine zweite Flasche *h*, ebenfalls Wasser enthaltend, damit verbinden; dann lässt man den Schenkel *g* dicht über der Oberfläche des Wassers in der Flasche *f* endigen. Die Flasche *a* enthält eine Chlormischung, am besten aus Braunstein und Kochsalz; durch den Trichter *b*, in welchem ein Glasstab steht, giesst man nach und nach eine Mischung von gleichen Theilen concentrirter Schwefelsäure und Wasser, bis ein regelmässiger aber langsamer Strom von Chlorgas sich entwickelt, welches letztere durch die concentrirte Schwefelsäure der Flasche *c* und die Chlorealciumröhre *d* vollkommen getrocknet wird. Nachdem der ganze Apparat mit Chlorgas gefüllt ist, erwärmt man die Schwefelmetalle in der Kugel *e* sehr mässig. Zuerst entwickelt sich Chlorschwefel, welcher in der Flasche hinabfließt und durch das Wasser zersetzt wird, indem Schwefel sich ausscheidet, welcher sich in Tropfen lange flüssig erhält; dann destilliren noch die flüchtigen Chlorverbindungen der Metalle über; die nicht flüchtigen Chlormetalle dagegen bleiben in der Kugel zurück. Den Chlorschwefel sowie die flüchtigen Chlormetalle treibt man durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe immer weiter nach der Flasche zu, worin sie durch das in ihr befindliche Wasser aufgelöst und zersetzt werden. Wenn sich keine flüchtigen Chlorverbindungen von der Kugel *e* aus mehr bilden, so ist die Operation beendigt; man hört dann allmählig mit dem Erhitzen der Kugel auf, und nimmt nach vollständigem Erkalten den Apparat auseinander. Die flüchtigen Chlormetalle müssen vorher so weit von der Glaskugel entfernt worden sein, dass die Glasröhre bis *g* möglichst frei davon ist; hierauf schneidet man mit einer scharfen Feile bei *g* die Glasröhre ab und bringt sie in ein grosses Becherglas, welches mit einer Glasplatte vollkommen bedeckt werden kann und verdünnte Chlorwasserstoffsäure enthält. Die in der Röhre enthaltenen flüchtigen Chlormetalle ziehen hier nach und nach Feuchtigkeit an, hören auf zu rauchen, zerfliessen, und lassen sich dann leicht aus der Röhre abspülen. Da dieselben leicht noch mit etwas Chlorschwefel gemengt sein können, so ist es gut, wenn man die in das Becherglas zu giessende Chlorwasserstoffsäure nicht mit reinem Wasser, sondern mit concentrirtem Chlorwasser verdünnt. Diese Flüssigkeit vereinigt man mit dem Inhalte der Flaschen *f* und *h*. Um nun das Gewicht der in der Kugel befindlichen nicht flüchtigen Chlormetalle zu bestimmen, kann man die Kugelhöhle nebst Inhalt wägen und nachher das Gewicht der leeren und getrockneten Röhre bestimmen; oder auch, man braucht nur den abgeschnittenen Theil der Glasröhre nach dem Reinigen zu trocknen und sammt der Kugelhöhle und den darin befindlichen Chlormetallen zu wägen, da das Gewicht der leeren, ganzen Kugelhöhle bekannt ist. In dem Falle aber, dass die untersuchte Verbindung Kupfer enthielt, hat das Wägen der leicht flüchtigen Chlormetalle keinen Zweck, weil das Kupfer als ein Gemenge von Kupferchlorür und Kupferchlorid darin enthalten ist. — Besonders gelinde muss die Kugel *e* erhitzt werden bei dieser Methode, wenn die zu untersuchende Verbindung Blei enthält, weil das Chlorblei in zu hoher Temperatur mit den anderen flüchtigen Chloriden weggehen könnte; es genügt dann die geringste Hitze, welche man durch die Flamme einer Spirituslampe mit doppeltem Luftzuge hervorbringen kann.

Die Flaschen *f* und *h* enthalten neben den flüchtigen Chlormetallen die gebildete Schwefelsäure, sowie in der Regel noch nicht oxydirten

Schwefel; letzterer kann wohl allmählig vollständig in Schwefelsäure übergeführt werden, wenn man, nach vollendeter Zersetzung, das Chlorgas noch sehr lange (bisweilen mehrere Tage lang) durch die Flüssigkeit der Vorlage streichen lässt, indessen wird man es doch in der Regel vorziehen, diese höchst langwierige Operation zu umgehen, und den ausgeschiedenen Schwefel als solchen bestimmen. Nach beendigter Zersetzung verjagt man das in den beiden Flaschen *f* und *h* enthaltene freie Chlor durch sehr vorsichtiges und gelindes Erwärmen derselben, filtrirt und nach erfolgter vollständiger Erhärtung des Schwefels von letzterem ab, bestimmt im Filtrate die Menge der Schwefelsäure auf bekannte Weise.

Wenn die nach dieser Methode zu untersuchende Schwefelverbindung Schwefelantimon enthält, so muss die in den Flaschen *f* und *h* enthaltene Flüssigkeit aus einer schwachen Auflösung von Weinstein säure nebst etwas Chlorwasserstoffsäure bestehen. Bei der nachherigen Fällung der Schwefelsäure muss man Sorge tragen, den schwefelsauren Baryt sogleich zu filtriren, sobald er sich vollständig abgesetzt hat, indem sich beim Erkalten leicht, trotz der Gegenwart von Chlorwasserstoffsäure, krystallinischer weinsaurer Baryt abscheiden könnte, welcher sich durch Auswaschen nur sehr schwierig entfernen lässt. — Bei Gegenwart von Schwefeleisen, wobei sich stets ein Theil des gebildeten Eisenchlorids, niemals aber die ganze Menge desselben verflüchtigt, lässt man den Chlorstrom so lange über die erhitzte Substanz streichen, bis ausser Eisenchlorid keine anderen flüchtigen Chlorometalle mehr überdestilliren. Ersteres ist an der braungelben Farbe seines Gases leicht kenntlich, sowie auch an den Krystallblüthen, welche es bildet, wenn dasselbe in der Röhre, worin es sich sublimirt hat, durch die Flamme einer kleinen Spirituslampe weiter getrieben wird, und lässt sich dadurch von anderen leichter flüchtigen Chlormetallen gut unterscheiden. Sobald nur noch Eisenchlorid übergeht, lässt man den Apparat erkalten. War Antimon zugegen, so findet sich dieses neben dem zum grössten Theile überdestillirten Eisenchlorid in den Vorlagen, und man muss zur Trennung des Eisens vom Antimon, wegen Anwesenheit der Weinsteinsäure, zuerst das Antimon durch Schwefelwasserstoffgas, und aus dem mit Ammoniak übersättigten Filtrate das Eisen durch Schwefelammonium niederschlagen. — Etwa vorhandenes gebildetes Chlorzink findet sich bei Anwendung einer mässigen Hitze stets der ganzen Menge nach bei den nicht flüchtigen Chlormetallen.

Bei der Analyse quecksilberhaltiger Fahlzerze nach dieser Methode findet sich die ganze Menge des Quecksilbers als Quecksilberchlorid theils in der Röhre *g* sublimirt, theils in der Flasche *f* aufgelöst. Nachdem man nun in der Auflösung der flüchtigen Chlorverbindungen den Schwefel und die Schwefelsäure bestimmt und den Ueberschuss des Barytsalzes durch Schwefelsäure wieder entfernt hat, übersättigt man das Filtrat mit Ammoniak, und fügt darauf Schwefelammonium in solcher Menge hinzu, dass sämmtliches Schwefelarsen und Schwefelantimon vollständig gelöst sind, filtrirt von den ungelösten Schwefelmetallen (Schwefelquecksilber, Schwefelzink, Schwefeleisen) ab, und wäscht den Niederschlag mit schwefelammoniumhaltigem Wasser aus. Die weitere Trennung geschieht nach den bei den einzelnen Metallen angeführten Methoden.

Diese Methode, die Schwefelmetalle durch Chlorgas zu zersetzen, ist besonders bei Mineralien zu empfehlen, welche aus sehr vielen Schwe-

felverbindungen bestehen, und sie ist sogar die einzige anwendbare Methode bei der Analyse von Schwefelverbindungen, welche neben Schwefelantimon zugleich noch solche Schwefelmetalle enthalten, deren Metalle in Wasser und in Säuren unlösliche oder schwerlösliche Chlorverbindungen bilden, wie z. B. Schwefelsilber und Schwefelblei, welche so häufig in der Natur mit Schwefelantimon verbunden vorkommen. Will man hierbei freilich auf die Schwefelbestimmung verzichten, so kann man natürlich die Trennung dieser Schwefelmetalle sehr leicht und gut durch Schwefelammonium bewirken. Königswasser lässt sich in diesen Fällen gar nicht anwenden, und der Oxydation durch rauchende Salpetersäure steht der Umstand entgegen, dass die Abscheidung des Antimons niemals vollständig ist, sondern dass stets etwas davon in Lösung bleibt.

Es lassen sich sämmtliche Schwefelmetalle durch Chlorgas zersetzen, nur ist die Länge der Zeit, in welcher dies vollständig geschieht, verschieden, indem einige Schwefelverbindungen leichter, andere schwieriger durch Chlorgas angegriffen werden. Die Zersetzung der Verbindungen von Schwefelarsen und Schwefelantimon mit basischen Schwefelmetallen, wie der Föhlerze, des Rothgültigerzes, Bournonits u. s. ist, wenn die Substanzen recht fein gepulvert sind, in einigen Stunden beendigt, da dieselben schon in der Kälte durch einen lange anhaltenden Strom von Chlorgas zersetzt werden, so dass in diesen Fällen die nachherige Erwärmung vorzüglich nur den Zweck hat, die flüchtigen Chloride von den nicht flüchtigen zu trennen. Dagegen widerstehen die einfachen Schwefelmetalle, namentlich solche, deren entsprechende Oxyde starke Basen bilden, und deren Chlorverbindungen nicht flüchtig sind, wie die Verbindungen des Bleies, Silbers, Kupfers, Kobalts, Mangans u. s. w., der Einwirkung des Chlorgases sehr hartnäckig, so dass die vollständige Zersetzung nur bei Anwendung von Wärme und manchmal mehrere Tage lang fortdauerndem Ueberleiten von Chlorgas erzielt werden kann. Diejenigen Schwefelmetalle, deren entsprechende Oxyde Säuren bilden, und deren Chloride flüchtig sind, wie Schwefelzinn, Schwefeltitan, Schwefelarsen u. s. w., werden schon bei gewöhnlicher Temperatur vollständig zersetzt. Die Verbindungen von basischen Schwefelmetallen (z. B. Schwefelkobalt und Schwefelnickel) mit Arsenik- und Antimonmetallen (Glanzkobalt, Nickelglanz, Nickelspiessglanz) lassen sich, wie die basischen Schwefelmetalle selbst, nur äusserst langsam und schwierig zersetzen.

Ist die Zersetzung durch Chlorgas nicht vollständig geschehen, so müssen die nicht flüchtigen Chlormetalle in der Kugel in Wasser gelöst und von der unzersetzten Substanz abfiltrirt werden; das Gewicht der letzteren wird von dem der angewandten Substanz abgezogen. Befindet sich indessen unter den nicht flüchtigen Chloriden Chlorsilber, so bleibt dieses ebenfalls neben der unzersetzten Substanz zurück, und müsste dann durch Ammoniak aufgelöst werden, was jedoch bei dem geschmolzenen Chlorsilber nur sehr schwierig gelingt. In solchen Fällen ist daher die Zersetzung durch Chlorgas weniger zu empfehlen.

Einige, wiewohl nur sehr wenige, Schwefelmetalle verwandeln sich beim Erhitzen in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas in regulinische Metalle, und können daher so analysirt werden, dass man dieselben in eine Kugelhöhle bringt, und während des Erhitzens einen Strom von trockenem Wasserstoffgas darüber leitet. Hierbei entwickelt sich

Schwefelwasserstoffgas und die Metalle bleiben rein zurück. Soll auch der Schwefel bestimmt werden, so leitet man das Schwefelwasserstoffgas in eine metallische Auflösung. Von den häufiger vorkommenden Schwefelmetallen lassen sich nur Schwefelantimon, Schwefelwismuth und Schwefelsilber auf diese Weise bei einer Temperatur, welche das Glas noch nicht angreift, vollständig in regulinische Metalle verwandeln. Die in der Natur unter dem Namen „dunkles Rothgültigerz“ vorkommende Verbindung von Schwefelantimon mit Schwefelsilber kann auf diese Weise in eine Legirung von Antimon und Silber verwandelt werden. Man kann dann aus dem Gewicht beider Metalle die Menge des Schwefels aus dem Gewichtsverluste berechnen, wenn man denselben nicht aus dem entweichenden Schwefelwasserstoffgas bestimmen will. Letzteres kann indessen nur dann geschehen, wenn nicht die geringste Spur von Arsen in der Verbindung enthalten ist.

Die Trennung der Schwefelmetalle von den Selenmetallen und die quantitative Bestimmung des darin enthaltenen Schwefels und Selens geschieht in den meisten Fällen am besten durch Zersetzung der Verbindung mittelst Chlorgas nach der beschriebenen Methode, wobei Chlorschwefel und Chlorselen gemeinschaftlich in die Vorlage überdestilliren. Man setzt das Durchleiten von Chlorgas so lange fort, bis alles gelöst und somit das Selen vollständig in Selensäure verwandelt ist. Letztere wird von der Schwefelsäure nach der im Art. Schwefelsäure, Bestimmung und Trennung, angegebenen Methode getrennt.

Bestimmung des Schwefels in Verbindungen von Schwefelmetallen mit Metalloxyden. Bei solchen derartigen Verbindungen, denen nur ein einziges Metall zu Grunde liegt, und welche im Wasserstoffgas in regulinisches Metall verwandelt werden, braucht man nur die betreffende Verbindung in einem Strom von Wasserstoffgas zu erhitzen; dies ist jedoch unter allen Schwefelmetallen, welche Verbindungen mit Oxyden bilden, nur bei dem Schwefelantimon der Fall. Man bestimmt dann die Menge des erhaltenen Metalles, sowie die des gebildeten Wassers, berechnet daraus die Menge des Oxydes und aus der Quantität des letzteren ergibt sich die des Schwefelmetalles. — Sind aber die Verbindungen von Schwefelmetallen mit Oxyden durch Wasserstoffgas nicht reducirbar, so werden sie gerade so behandelt, wie die Schwefelmetalle für sich. Man digerirt eine gewogene Menge davon mit Salpetersäure, mit Königswasser oder mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure, und bestimmt die Menge des Schwefels, sowie die der entstandenen Schwefelsäure. Hierauf bestimmt man die Menge des Metalloxyds, das zum Theil schon vorhanden gewesen, zum Theil durch Einwirkung oxydirender Agentien entstanden ist, und berechnet nach diesen Daten die Menge des Schwefelmetalles und auch die des Oxydes. Gr.

Schwefeläther, *Vitriolnaphtha*, *Aether sulphuricus* syn. für Aether, weil er mit Hülfe von Schwefelsäure dargestellt wird (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 202).

Schwefelätherin, einfach Schwefelelayl von Löwig und Weidmann, $C_4H_4S_2$, ist das Zersetzungsprodukt des Oels der holländischen Chemiker mittelst alkoholischer Lösung von Schwe-

Schwefelätherinschwefelsäure. — Schwefelamid. 449

felkalium, das diesem Chlorür entsprechende Sulfür (s. d. Bd. IV, S. 556). Nachdem man in dieser Reihe Verbindungen in neuester Zeit den Kohlenwasserstoff, C_4H_4 , als ein zweiatomiges Radical, Aethylen, erkannt hat, ist diese Verbindung, Schwefeläthylen oder Aethylen-sulfür: oder das Sulfür des im Glycolalkohol enthaltenen Radicals. Mit Fünffach-Schwefelkalium giebt das Aethylenchlorür das Fünffach-Schwefelätherin oder Fünffach-Schwefelalayl, $C_4H_4S_{10}$ (s. Bd. IV, S. 557).

Schwefelätherinschwefelsäure, Zersetzungsprodukt des Schwefelätherins durch kochende Salpetersäure (s. Bd. IV, S. 557).

Schwefelätherin - Schwefelwasserstoff, Schwefelalayl - Schwefelwasserstoff, Elaysulfhydrat oder Elaylmercaptan von Löwig, $2HS.C_4H_4S_2$, bildet sich bei Zersetzung des Oels des ölbildenden Gases mit einer weingeistigen Lösung von Kaliumsulfhydrat (s. Bd. IV, S. 558). Es ist das Sulfhydrat des zweiatomigen Aethylens, C_4H_4 , das dem Mercaptan ($C_4H_6S_2$) entsprechende Sulfhydrat des zweisäurigen Glycolalkohols $C_4H_6S_4 = \begin{matrix} C_4H_4 \\ H_2 \end{matrix} S_4$.

Schwefeläthersäure nennt Böttger¹⁾ die saure Flüssigkeit, welche er beim langsamen Verbrennen von unreinem Aether mittelst einer Glühlampe mit Platin-Asbestdocht erhielt; die saure Flüssigkeit hatte 1,027 specif. Gewicht, war stark sauer, hatte einen stechenden Geruch, reducirte beim Erhitzen Goldchlorid, wie Silbersalz, bei Zusatz von etwas Ammoniak auch das Platinchlorid; löste Quecksilberoxyd ohne es zu Metall zu reduciren, aber verwandelte es in eine weisse Masse, dem essigsauen Oxydulsalz ähnlich, reducirte das Quecksilberchlorid zu Chlorür; beim Erhitzen wurde die Flüssigkeit durch concentrirte Schwefelsäure dunkelgelb, während sich äusserst stechende Dämpfe vom Geruch der Ameisensäure abschieden. *Fe.*

Schwefelätherschwefelsäure, syn. Aetherschwefelsäure (s. 2. Aufl., Bd. I, S. 235).

Schwefelätherweingeist, *Spiritus sulphurico-aethereus*, Hoffmann's schmerzstillender Liquor; *Liquor anodinus mineralis Hoffmanni* heisst das Gemenge von Aether und Alkohol, gewöhnlich 1 Thl. des ersteren auf 3 Thle. des letzteren (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 205).

Schwefeläthyl s. Aethylsulfurete (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 316).

Schwefelalkohol nannte Lampadius das Kohlenulfid, weil es in manchen Eigenschaften Flüchtigkeit, Brennbarkeit u. s. w. mit dem gewöhnlichen Alkohol Aehnlichkeit hat (s. Bd. IV, S. 522).

Schwefelamid hatte Forchhammer eine Verbindung (nach ihm NH_2S) genannt, die sich nach seiner Ansicht neben schwefelsaurem

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XII, S. 335.

Ammoniak bildete beim Zusammentreffen von schwefliger Säure mit wasserfreiem Ammoniakgas.

Schwefelamilensäure syn. für Amyloxyd-schwefelsäure (s. 2. Aufl., Bd. I, S. 795).

Schwefelantimonwasserstoff, vergl. Schwefelarsenwasserstoff.

Schwefelarsenwasserstoff. Meurer¹⁾ gab an, dass, wenn man in eine wässerige, Arsen (oder Antimon) haltende Flüssigkeit Schwefelwasserstoff bringe, dann Zink und verdünnte Schwefelsäure zusetze, sich Schwefelwasserstoff entwickle, welcher Schwefelarsen (oder Schwefelantimon) enthalte. Fresenius und Schlossberger²⁾ zeigten, dass sich hier keine eigenthümliche Verbindung bilde, sondern ein Gemenge von Schwefelwasserstoff mit Arsenwasserstoff (Antimonwasserstoff) sich entwickle. Fe.

Schwefelarsensäure s. Arsenschwefelsäure (2. Aufl. Bd. II, S. 315).

Schwefelbalsam, Balsamum sulphuris s. Bals. sulph. simplex (s. Bd. II, S. 640).

Schwefelbenzoësäure, Schwefelelessigsäure und andere gepaarte Schwefelsäure, s. bei Benzoëschwefelsäure, Essigschwefelsäure u. s. w.

Schwefelblausäure s. Schwefelcyanwasserstoff (S. 469).

Schwefelblausäure, geschwefelte, oder Uberschwefelblausäure, syn. Xanthanwasserstoff (s. d. A. und S. 469 und 471).

Schwefelblumen, *flores sulphuris*, s. unter Schwefel, S. 419.

Schwefelbrand nennt man den beim Abdestilliren oder Absaugern von Schwefel aus Schwefelkies bleibenden Rückstand, hauptsächlich Eisensulfür enthaltend, der zur Darstellung von Eisenvitriol zuweilen auch zur Schwefelwasserstoffentwicklung benutzt wird (S. 421).

Schwefelbromide. Die Angaben über diese Verbindungen sind sehr widersprechend; es ist durchaus wahrscheinlich, dass Brom und Schwefel sich in analogen Verhältnissen verbinden, wie Chlor und Schwefel; da diese Verbindungen sich aber sowohl mit Brom mengen, als auch Schwefel auflösen, so sind sie noch nicht rein dargestellt.

Schwefel löst sich in Brom bei gewöhnlicher Temperatur ohne merkliche Wärmeentwicklung zu einer öligen braunrothen Flüssigkeit, nach Löwig entsteht hier Schwefelbromür S_2Br ; beim Destilliren wird es zersetzt, nach Löwig destillirt Schwefelbromid SBr über, während die Hälfte Schwefel zurückbleibt; Rose fand bei der wieder-

¹⁾ Arch. d. Pharm. [2.] Bd. XXXVI, S. 33. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LI, S. 421.

holten fractionirten Destillation der Lösung von Schwefel in Brom die Produkte von sehr wechselnder Zusammensetzung, in 100 Thle. des Destillats von gegen 90 Proc. Schwefel bis 9,5 Proc. enthaltend, während der letzte Rückstand der Destillation ein brauner bromhaltender Schwefel war. Die Verbindungen von Schwefel und Brom mengen sich also in jedem Verhältniss unter einander und mit Brom, und lösen Schwefel auf.

Die braunrothe Lösung von Schwefel in Brom riecht dem Schwefelchlorür ähnlich, sie raucht an der Luft, durch Wasser besonders warmes wird sie zersetzt, es bildet sich Bromwasserstoff, schweflige Säure und je nach dem Verhältniss der Elemente Schwefel oder Schwefelwasserstoff. Durch Salpetersäure, wie durch Ammoniak wird der Bromschwefel zersetzt, erstere bildet Bromwasserstoff und Schwefelsäure, durch Ammoniak entsteht Bromammonium neben Stickgas und Schwefel. Eisen zerlegt die Verbindung leicht in der Glühhitze.

Die flüssige Auflösung von Schwefel in Brom absorbirt die Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure ohne Aenderung des Ansehens. Bei der Destillation dieser Flüssigkeit entwickelt sich keine schweflige Säure, es gehen flüssige rothbraune Producte über, und es bleibt Schwefel zurück. Die Destillate enthalten wahrscheinlich eine Bromschwefelsäure, oder ein Schwefelacibromid; mit Wasser zusammengebracht zersetzen die Destillate sich, es bildet sich Bromwasserstoff und Schwefelsäure, die ersteren Destillate scheiden ausserdem Brom ab, die letzteren dagegen Schwefel (Rose).

Fe.

Schwefelchloride. Chlor und Schwefel vereinigen sich mit grosser Leichtigkeit direct mit einander; schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller noch geht die Vereinigung von Statten, wenn man Schwefel im Chlorgas sublimirt. Die einzige im reinen Zustande bekannte Verbindung ist das Schwefelchlorür, S_2Cl_2 . Ausserdem nimmt man in Verbindung mit einigen Chlormetallen noch ein der schwefligen Säure correspondirendes Schwefelchlorid, S_2Cl_2 an. Aus den neuesten Untersuchungen von Carius ¹⁾ geht hervor, dass die von Millon zuerst dargestellte, von Marchand untersuchte krystallisirte Verbindung nicht Chlorschwefel ist, sondern Sauerstoff enthält und identisch ist mit der von Millon später als Chlorunterschwefelsäure (s. unter Verwandlungen S. 459) beschriebenen Verbindung, und dass ferner der braune sogenannte Einfach-Chlorschwefel keine chemische Verbindung, sondern nur ein Gemenge ist.

Schwefelchlorür.

Syn. Halb-Chlorschwefel, Chlorschwefel im Minimum, *Protochlorure de soufre*. Zusammensetzung: S_2Cl_2 . Carius betrachtet diese Verbindung als Sulfothionylechlorür, analog dem Phosphorsulfochlorid und giebt dafür die Formel $Cl_2S_2S_2 = \begin{matrix} S_2S_2 \\ Cl_2 \end{matrix}$.

Nachdem schon Hagemann die gegenseitige Einwirkung von Chlor und Schwefel beobachtet hatte, und Thomson und Berthollet das Schwefelchlorür als salzsaures Schwefeloxyd, schwefelhaltige Salzsäure, „*Acide muriatique-oxysulfurée*“ bezeichnet hatten, wurde

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 291.

diese Verbindung erst in neuerer Zeit Gegenstand genauerer Untersuchungen der Chemiker H. Rose, Dumas und Marchand.

Zur Darstellung des Schwefelchlorürs bringt man gewaschene und getrocknete Schwefelblumen in einen Kolben oder in eine tubulirte Retorte und leitet einen Strom getrockneten Chlorgases darüber, so lange bis der Schwefel grösstentheils gelöst ist. Da das Chlor sehr begierig absorbiert wird, so muss man nöthigenfalls das Gefäss, worin der Schwefel enthalten ist, abkühlen können, wenn die Wärmeentwicklung allzu heftig werden sollte. Es bildet sich allmählig eine rothgelbe schwere Flüssigkeit, eine Auflösung von Schwefel in Schwefelchlorür, welche man zur Entfernung des Schwefels, so oft mit Zurücklassung eines Antheils destillirt, bis der Siedepunkt constant auf 139° C. bleibt (H. Rose, Dumas, Marchand). Nach Mitscherlich leitet man gewaschenes und getrocknetes Chlogas in eine tubulirte Retorte, in welcher Schwefel bei gelinder Wärme sublimirt. Das Schwefelchlorür wird abdestillirt und in einer durch kaltes Wasser abgekühlten Vorlage aufgefangen. Durch Rectification trennt man dasselbe von überschüssigem Schwefel. — Das Schwefelchlorür entsteht auch bei der Destillation eines Gemenges von 1 Thl. Schwefel mit 9 Thln. Zinnchlorid oder 8,5 Thln. Quecksilberchlorid (Berzelius).

Das Schwefelchlorür ist eine rothgelbe öhlartige Flüssigkeit von 1,686 specif. Gewicht (Marchand), deren Siedepunkt bei 139° C. liegt; nach Marchand fängt dieselbe schon bei 134° C. an zu sieden, doch steigt der Siedepunkt bald auf 139° C. und bleibt dann constant. Das specif. Gewicht des Dampfes beträgt, nach Marchand, 4,77, nach der Berechnung 4,66. (1 Vol. [$\frac{1}{3}$ Vol.] Schwefelgas = 2,21 + 1 Vol. Chlogas = 2,45 giebt 1 Vol. Schwefelchlorür = 4,66.) Das Schwefelchlorür raucht stark an der Luft und riecht unangenehm erstickend, nach Seepflanzen. Der Dampf reizt die Augen zu Thränen. Es schmeckt sauer, heiss und bitter, und röthet, nach Martens, völlig getrocknetes Lackmuspapier. Das Schwefelchlorür ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Schwefel und nimmt, nach H. Rose, bei gewöhnlicher Temperatur 66,74 Proc. desselben auf; in der Wärme löset es so viel Schwefel auf, dass die Lösung eine syrupartige Consistenz annimmt und beim Erkalten mehrere Wochen lang Schwefel in Krystallen abscheidet. Beim Erwärmen von Chlorschwefel mit Chloraluminium bildet sich eine rothe Masse, die beim Erwärmen in Chlogas, Schwefelchlorür und ein Chloraluminium-Schwefelchlorid, $Al_2 Cl_3 \cdot S Cl_2$, giebt. (S. 456.)

Im Wasser sinkt das Schwefelchlorür in Gestalt von Oeltropfen zu Boden, zersetzt sich aber, $(2 S_2 Cl + 2 H O = S_2 O_2 + 2 H Cl + 2 S)$, in Chlorwasserstoffsäure, niederfallenden Schwefel und unterschweflige Säure, welche letztere dann sofort wieder in schweflige Säure und Schwefel zerfällt (Thomson). Zugleich entsteht auch, nach Buchholz und H. Rose, etwas Schwefelsäure, selbst wenn der Chlorschwefel viel überschüssigen Schwefel enthält. Da das Schwefelsuperchlorür, $S Cl_2$, wie es in Verbindung von Chlormetallen erhalten wird, durch Wasser ebenfalls in unterschweflige Säure und Schwefelsäure zerlegt wird, so könnte das Schwefelchlorür, nach H. Rose, möglicherweise eine Verbindung von Superchlorür mit 3 Aeq. Schwefel sein = $S Cl_2 + S_3$.

Das Schwefelchlorür löst sich in Schwefelkohlenstoff, Alkohol und Aether, in den beiden letzteren jedoch nicht unzersetzt. Phosphor entzieht der Verbindung das Chlor, wobei eine mässige Tem-

peraturerhöhung stattfindet; bei der Destillation geht Dreifach-Chlorphosphor über, während Schwefel zurückbleibt (Gaultier de Claubry). Durch Schwefelwasserstoff wird der Halbchlorschwefel ebenfalls zersetzt, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Abscheidung von Schwefel. — Grobgepulvertes Arsen oder Antimon erhitzen sich, in einer tubulirten Retorte mit Schwefelchlorür übergossen, nach wenigen Augenblicken bis zum Sieden des letzteren, sodass ein grosser Theil unverändert überdestillirt. Wird dieses erste Destillat zurückgegossen und unterwirft man das Ganze einer nochmaligen Destillation, so erhält man in der Vorlage vollkommen reines Arsenchlorür oder Antimonchlorür, während im Rückstande Schwefelmetall bleibt. Auripigment und Realgar, selbst im geschmolzenen Zustande, sowie schwarzes Schwefelantimon wirken mit gleicher Heftigkeit. Die heftigste Einwirkung auf das Schwefelchlorür übt Zinnfeile aus; auf Zinnsulfid dagegen wirkt es nicht zersetzend; auf Zink, Eisen, Nickel und Kupfer zeigt es nur geringe und langsame Einwirkung (Stümcke¹⁾. — Leitet man den Dampf des Schwefelchlorürs mit Schwefelsäuredämpfen durch eine glühende Röhre, so erhält man als Zersetzungsproducte Schwefel, schweflige Säure, Schwefelwasserstoffgas, Chlorwasserstoffgas und freies Chlor (Brault und Poggiale). — Lässt man den Dampf des Schwefelchlorürs mit Ammoniakgas in einer Glaskugel zusammentreten, so erhält man, nach Martens, Schwefelchlorür-Ammoniak (*Chlorsulfite d'ammoniaque*), $2\text{H}_3\text{N} + \text{S}_2\text{Cl}$, als hellgelbes Liquidum, welches sich an der Luft längere Zeit unzersetzt erhält, sich in absolutem Alkohol ohne Zersetzung löst, mit Wasser zusammengebracht aber allmählig in Salmiak, unterschwefligsaures Ammoniumoxyd und Schwefel zerfällt. Nach Fordos und Gélis existirt jedoch diese Verbindung nicht, sondern es bilden sich Verbindungen von Schwefelchlorür mit Schwefelstickstoff, analog denen, welche bei der Einwirkung von Ammoniak auf das sogenannte Schwefelchlorid entstehen. — Das Schwefelchlorür wird mit Schwefelkohlenstoff gemischt zum Vulcanisiren des Cautschuks auf kaltem Wege angewendet (s. unter Cautschuck).

Schwefelchlorid.

Syn. Einfach-Chlorschwefel, *Deutchlorure de soufre*. Zusammensetzung: SCl oder S_2Cl_2 . Diese Verbindung entsteht, nach Davy, bei fortgesetzter Einwirkung von Chlor auf Schwefelchlorür. Dumas und Marchand haben die Bedingungen näher ermittelt, unter welchen man dieselbe rein erhält. Carius hat sie weiter untersucht. Zur Darstellung des Schwefelchlorids leitet man mehrere Tage lang einen mässigen Strom von trockenem Chlorgas durch Schwefelchlorür, welches sich in einer tubulirten Retorte befindet, die mit einer gleichfalls tubulirten Vorlage in Verbindung steht. Die Retorte muss stets mit Chlorgas angefüllt sein und der ganze Apparat im Dunkeln stehen, da das Licht zersetzend auf das Chlorid wirkt. Die Farbe des Chlorürs wird nach und nach tiefer roth und das Volumen der Flüssigkeit vermehrt sich beträchtlich. Ein sicheres Kennzeichen für die vollständige Umwandlung des Chlorürs in Chlorid ist nicht bekannt.

Das Schwefelchlorid ist ein dunkelbraunrothes, dünnflüssiges Li-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXIII, S. 374.

quidum von 1,620 specif. Gewicht. Es raucht beständig, entwickelt Chlorgas und riecht wie Chlor und Schwefelchlorür, besitzt einen sauren, heissen und bitteren Geschmack und röthet, nach Martens, trockenes Lackmuspapier. Bei 50°C. fängt es an, unter der Erscheinung des Siedens Chlorgas auszustossen, und der Siedepunkt steigt, nach Marchand, bis über 64°C. Dumas fand denselben constant bei 64°C. Destillirt man es aus einem Wasserbade und leitet durch die Retorte fortwährend einen starken Strom von Chlorgas, so erhält man als Destillat wiederum Chlorid, welches bei 64°C. einen fast constanten Siedepunkt zeigt. Die Dampfdichte beträgt 3,7 (Dumas) ($\frac{1}{2}$ [oder $\frac{1}{6}$] Vol. Schwefelgas = 1,10 + 1 Vol. Chlorgas = 2,45 giebt 3,35 specif. Gewicht). Das Schwefelchlorid wird bei - 30°C. noch nicht fest. Mit Wasser zersetzt es sich, und bildet Salzsäure und unterschweflige Säure, die schnell in Schwefel und schweflige Säure zerfällt; mit Weingeist und Aether braust es heftig auf. Lässt man ein Stück Kalium in Schwefelchlorid fallen, so verpufft das Ganze bisweilen mit rothem Licht unter Zertrümmerung des Glasgefässes. Leitet man seine Dämpfe über glühende Eisen- oder Kupferfeile, so entsteht unter Feuererscheinung Chlor- und Schwefelmetall. Durch Salpetersäure wird der Einfach-Chlorschwefel in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure verwandelt.

Arsensuperechlorür-Schwefelchlorid: $\text{AsCl}_3 + 3\text{SCl}$. Entsteht, nach H. Rose¹⁾, bei der Einwirkung von trockenem Chlorgas auf Dreifach-Schwefelarsen. Die Verbindung stellt eine braune Flüssigkeit dar, welche von Wasser in Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure, unterschweflige Säure und arsenige Säure zerlegt wird.

Nach Carius ist das Schwefelchlorid keine selbständige chemische Verbindung, sondern ein blosses Gemenge von Schwefelchlorür und Schwefelsuperechlorür. Bei der fractionirten Destillation des bei 0° mit Chlor gesättigten Chlorschwefels, wobei die Vorlage durch Eis abgekühlt und durch Anfügen eines Trockenrohres vor dem Zutritt der Feuchtigkeit geschützt ist, geht anfangs, während die Flüssigkeit in ununterbrochenem gelinden Sieden erhalten wird, ein dunkelgefärbtes Gas über, welches mit Wasser geschüttelt eine von Schwefel getrübbte Lösung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und freiem Chlor giebt. Sobald die Temperatur bis 20°C. gestiegen ist, hört diese Gasentwicklung fast ganz auf und es destillirt unter fortwährendem Steigen des Siedepunktes eine braune Flüssigkeit über. Der Siedepunkt bleibt nicht, wie Marchand angiebt, auf 78°C. angekommen, hier constant, sondern steigt fortwährend, bis die letzten Antheile constant bei 138° bis 139°C. sieden, und die immer heller werdende Farbe des Destillats nun in die dunkelgelbe des Halbchlorschwefels übergegangen ist. Der zwischen 20° und 30°C. übergegangene Theil des ersten Destillats zeigt wiederum das bereits beschriebene Verhalten. Wenn man ferner durch den Einfach-Chlorschwefel, bei einer allmähig erhöhten aber stets unterhalb des Siedepunktes bleibenden Temperatur einen langsamen Strom trockener Luft leitet, so verwandelt sich derselbe schon nach einigen Stunden in eine gelbe Flüssigkeit, mit allen Eigenschaften des Halbchlorschwefels. Bei Einwirkung auf Salze zerfällt er stets unter Bildung von Halbchlorschwefel, und die Einwirkung hört auf, sobald nur noch letztere Verbindung vorhanden ist, insofern natürlich nicht die Temperatur überschrit-

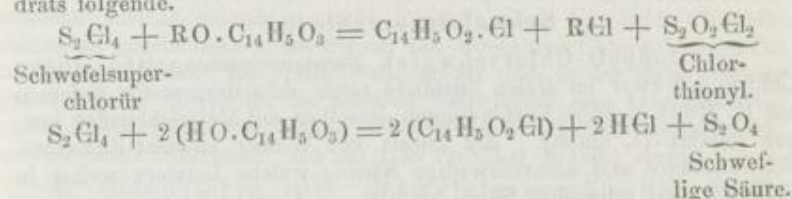
¹⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCII, S. 536.

ten wurde, jenseits welcher auch der Halbchlorschwefel in Umsetzung eintritt (Carius).

Da bei den erwähnten, sowie allen übrigen Versuchen über die Einwirkung des Einfach-Chlorschwefels weder freies Chlorgas auftritt, noch auch Substitutionsproducte entstehen, so hält Carius das Schwefelchlorid nicht sowohl für ein Gemenge von Schwefelchlorür, S_2Cl , und freiem Chlorgas, sondern für ein Gemenge von S_2Cl , mit einem der schwefeligen Säure entsprechenden Doppelt-Chlorschwefel S_2Cl_2 .

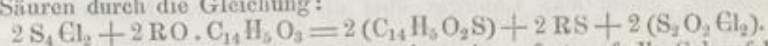
Was die Einwirkung des Chlorschwefels, des Einfach-Chlorschwefels, sowie des Halb-Chlorschwefels auf verschiedene organische Substanzen betrifft, so haben die Arbeiten von Heintz ¹⁾, Carius ²⁾, Carius und E. Fries ³⁾ zu nachfolgenden Resultaten geführt. Lässt man Einfach-Chlorschwefel auf wasserfreies essigsaures Natron und benzoësaures Natron einwirken, so entstehen nach den übereinstimmenden Resultaten von Heintz und Carius im ersten Falle wasserfreie Essigsäure neben schwefelsaurem Natron und Chlornatrium, im letzteren Falle Chlorbenzoyl, Halbchlorschwefel, schwefelsaures Natron und Chlornatrium. Der Halb-Chlorschwefel verhält sich gegen benzoësaures Natron im Wesentlichen ebenso (Carius).

Nach Carius, der den braunen Chlorschwefel als eine Mischung von Schwefelsuperchlorür und Schwefelchlorür ansieht, ist dessen Einwirkung auf Salze oder Säurehydrate, wie z. B. des Benzoësäurehydrats folgende.

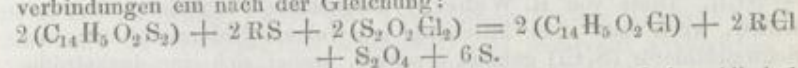


Im ersten Falle wird das Auftreten des Chlorthionyls durch die Bildung secundärer Producte meistens verdeckt, wie z. B. durch das Auftreten von schwefeliger Säure oder schwefelsaurer Salze.

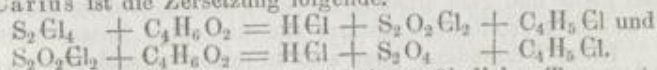
Den Halb-Chlorschwefel betrachtet Carius als S_4Cl_2 , und erklärt seine Einwirkung auf die Salze oder Hydrate der einbasischen Säuren durch die Gleichung:



Das Chlorthionyl wirkt dann seinerseits sofort auf die Schwefelverbindungen ein nach der Gleichung:



Lässt man den braunen Chlorschwefel auf wasserfreien Alkohol einwirken, so erhält man als Zersetzungsproducte Chlorwasserstoffsäure, schwefelige Säure, Chloräthyl, Chlorthionyl und Halb-Chlorschwefel; nach Carius ist die Zersetzung folgende.

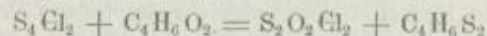


Der Halb-Chlorschwefel wirkt bei gewöhnlicher Temperatur etwas weniger heftig, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure, schwef-

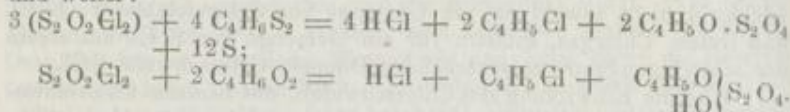
¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 370. — ²⁾ Ebendas. Bd. CVI, S. 291.

³⁾ Ebendas. Bd. CIX, S. 1.

liger Säure, Chloräthyl, Chlorthionyl, schwefligsaurem Aethyloxyd, geringen Mengen von Mercaptan, vielleicht äthyloxydschwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel:



und weiter:



Die Einwirkung der beiden Chlorschwefel auf Amylalkohol ist, nach Carius und Fries, im Wesentlichen dieselbe, wie bei dem Aethylalkohol. Es bilden sich namentlich im letzten Falle auch hier wieder Chloramyl und schwefligsaures Amyloxyd, nebst geringen Mengen von Amyl-Mercaptan.

Schwefelsesquichlorür.

Zusammensetzung: S_4Cl_3 oder $S_2Cl + 2SCl$. Diese intermediäre Verbindung soll, nach Marchand, entstehen, wenn man Schwefelchlorid längere Zeit erwärmt, oder so oft der wiederholten Destillation unterwirft, als noch Chlor entweicht und bis der Siedepunkt constant bei $78^{\circ}C$. bleibt. Nach den Untersuchungen von Carius existirt jedoch eine solche Verbindung nicht.

Schwefelsuperchlorür.

Syn. Doppelt-Chlorschwefel. Zusammensetzung: SCl_2 . Dieses Chlorid ist zwar im freien Zustande noch nicht dargestellt, indessen hat H. Rose mehrere Verbindungen desselben mit Metallchloriden kennen gelehrt (s. unten). Auf Zusatz von Wasser entsteht Salzsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure, welche Letztere weiter in Schwefel und schweflige Säure zerfällt. — Carius ist geneigt, diese Verbindung als einen Gemengtheil des sogenannten Schwefelchlorids zu betrachten. — An der Existenz dieser Verbindung ist um so weniger zu zweifeln, als das correspondirende Oxychlorid sowohl, als auch die diesem Chlorid entsprechende Selenverbindung, $SeCl_2$, bekannt sind.

Die Verbindungen dieses Chlorürs mit Chlormetallen erhält man meistens, indem man Chlorgas über die betreffenden Metallchloride leitet.

1. Aluminiumchlorid - Schwefelsuperchlorür: $Al_2Cl_3 + SCl_2$. Diese von R. Weber ¹⁾ dargestellte Verbindung wird erhalten, wenn man eine Mischung von reinem Chloraluminium und Schwefelchlorür (S_2Cl) gelinde erwärmt, wobei sich eine dunkelrothe dickflüssige Masse bildet, und über diese letztere bei etwas erhöhter Temperatur einen Strom von trockenem Chlorgase leitet. Während dieser Einwirkung färbt sich die Masse, unter Verdampfen von Chlorschwefel heller und geht allmählig in eine gelbliche ölarartige Flüssigkeit über, welche krystallinisch erstarrt und die obige Zusammensetzung zeigt. Diese Verbindung lässt sich in einer verschlossenen, zweischenkligigen Glasröhre destilliren und zersetzt sich, in Berührung mit

¹⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. CIV, S. 421; Chem. Centrbl. f. 1858, S. 730; Jahresber. v. Kopp u. Will f. 1858, S. 139.

Wasser, unter starkem Erwärmen, in freien Schwefel, Thonerde, Chlorwasserstoffsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure. In Berührung mit Schwefel zerfliesst dieselbe, besonders bei gelindem Erwärmen, zu einer tiefrothen Flüssigkeit, unter gleichzeitiger Bildung von Chlorschwefel (R. Weber).

2. Antimonperchlorid mit Schwefelperchlorür oder Zweifach-Chlorschwefel mit Fünffach-Chlorantimon: $\text{SbCl}_5 + 3\text{SCl}_2$. Diese Verbindung entsteht, nach H. Rose¹⁾, wenn man graues Schwefelantimon in einem Strome von Chlorgas gelinde an einer Stelle erwärmt. Zuerst entsteht hierbei eine braune Flüssigkeit, welche durch Aufnahme einer weiteren Menge von Chlor in ein weisses Pulver von obiger Zusammensetzung übergeht. Dasselbe zeigt keine krystallinische Structur, schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich dabei in Chlorschwefel und freies Chlor, welche entweichen, und Dreifach-Chlorantimon, welches zurückbleibt. In verdünnter Salpetersäure löst sich die Verbindung, unter Entwicklung von Untersalpetersäure, und zerfällt, in Berührung mit Wasser, in Chlorwasserstoffsäure, Antimonsäure, Schwefelsäure und unterschweflige Säure. Ammoniakgas wird von derselben in ziemlicher Menge absorbirt.

3. Titanchlorid mit Schwefelsuperchlorür. Diese Verbindung, welche keine constante Zusammensetzung zu haben, und auf 1 Aeq. Titanchlorid weniger als ein 1 Aeq. Schwefelsuperchlorür zu enthalten scheint, entsteht, nach H. Rose²⁾, wenn man beide Chloride zusammen mischt oder einen Strom von trockenem Chlorgas über Titanbisulfuret leitet. Im ersten Falle erhält man in der Kälte schöne, grosse, gelbe Krystalle, im anderen Falle bloss eine krystallinische gelbe Masse. Die Verbindung schmilzt beim Erkalten krystallinisch und sublimirt unzersetzt. An der Luft zerfliesst dieselbe rasch.

4. Zinnchlorid mit Schwefelsuperchlorür: $\text{SnCl}_2 + 2\text{SCl}_2$. Von H. Rose³⁾ dargestellt. Diese Verbindung entsteht bei der Einwirkung von Chlorgas auf Zinnsulfid. Zur Darstellung derselben leitet man über Zinnsulfid (Mussivgold), welches sich in einer Kugelhöhre befindet, bei gewöhnlicher Temperatur einen Strom von trockenem Chlorgas. Die anfänglich gebildete braune Flüssigkeit erstarrt allmähig zu schönen gelben Krystallen. Durch gelindes Erwärmen lässt sich die Verbindung mit Hülfe des Chlorstromes in die neben der Kugel etwas erweiterte Glasröhre treiben. Nachdem das Chlorgas durch einen trockenen Luftstrom ausgetrieben ist, schmilzt man die Röhre an beiden Enden zu. Die schönen grossen Krystalle rauchen stark an der Luft, sind schmelzbar und unzersetzt sublimirbar, lösen sich in verdünnter Salpetersäure allmähig vollständig unter Entwicklung salpetriger Dämpfe auf und liefern dabei Zinnoxid und Schwefelsäure. Mit Wasser giebt diese Verbindung eine sauer reagirende durch ausgeschiedenen Schwefel milchige Flüssigkeit. Die Krystalle absorbiren trockenes Ammoniakgas unter bedeutender Wärmentwicklung und verwandeln sich in eine gelbbraune Masse, welche bei Behandlung mit Wasser Zinnoxid und Schwefel in Form von weissen Flocken zurücklässt.

¹⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XLII, S. 532. — ²⁾ Ebendas. S. 527.

³⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XLII, S. 517.

Verwandlung der Schwefelchloride.

1. Durch Schwefelsäure. Leitet man in Schwefelchlorür, welches sich in einem durch eine Kältemischung abgekühlten Gefässe befindet, so lange Dämpfe von wasserfreier Schwefelsäure, bis diese sich unverändert condensiren, so entsteht eine flüssige Verbindung des Chlorürs mit Schwefelsäure: $S_2 Cl \cdot 5SO_2$, schwefelsaures Schwefelchlorür. Sobald man das Gefäss aus der Kältemischung entfernt, findet eine lebhaft entwickelte Entwicklung von schwefeliger Säure statt, und bei einer Temperatur von $10^\circ C.$ scheint die Flüssigkeit in Folge davon zu sieden. Beim gelinden Erwärmen in einer Retorte entweicht zuerst die schwefelige Säure vollständig, dann geht der etwa noch unveränderte Chlorschwefel oder die überschüssige Schwefelsäure über, und zuletzt, wenn der Siedepunkt bis auf $145^\circ C.$ gestiegen ist, erhält man ein Destillat von der Zusammensetzung $S_2 O_5 Cl$ ¹⁾; die Verbindung $S_7 O_{15} Cl$ zerfällt in $S_2 O_5 Cl$ und $5SO_2$. Man kann diesen Körper betrachten als Chlorschwefelsäure, $S_2 O_4 \cdot OCl$, oder als eine Verbindung von Schwefelsäure mit Chlorschwefelsäure $SO_3 + \left. \begin{matrix} S O_2 \\ Cl \end{matrix} \right\}$, oder $S_2 O_5 Cl$; wenn man, nach Berzelius, die Formel verdreifacht, als eine Verbindung von 1 Aeq. Schwefelsuperchlorid mit 5 Aeq. Schwefelsäure, als fünffach-schwefelsaures Schwefelsuperchlorid, Schwefelquinquacischlorid oder Schwefelquinquacisuperchlorid, $5SO_2 \cdot SCl_3$. Durch wiederholte Rectification befreit man dieselbe von Chlorschwefel und freier Schwefelsäure. Aus dem Destillate, welches zwischen 100° und $145^\circ C.$ übergeht, kann auch noch etwas von dieser Verbindung gewonnen werden (H. Rose). Diese Verbindung entsteht auch bei der Destillation des Chlorürs mit Nordhäuser Schwefelsäure; man vermischt das Chlorür mit dem 20- bis 30fachen Volumen der letzteren und destillirt nach einiger Zeit bei gelindem Feuer, wobei zuerst eine heftige Entwicklung von schwefeliger Säure stattfindet, dann der überschüssige Chlorschwefel und zuletzt obige Verbindung abdestillirt, während Schwefelsäurehydrat in der Retorte zurückbleibt. Durch wiederholte Rectification erhält man das Product rein (H. Rose).

Nach Williamson ist diese Verbindung wahrscheinlich identisch mit dem von ihm als Chlorwasserstoff-Schwefelsäure beschriebenen Körper (s. d. unter Schwefelsäure, Abkömmlinge).

Das schwefelsaure Schwefelsuperchlorid ist eine ölartige, farblose Flüssigkeit von 1,818 specif. Gewicht bei $16^\circ C.$, siedet bei $145^\circ C.$ und lässt sich unverändert destilliren. Es riecht eigenthümlich, nicht nach schwefeliger Säure; in Wasser sinkt es zu Boden, löst sich aber nach einiger Zeit auf unter Zersetzung in 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäure und 2 Aeq. Schwefelsäure (H. Rose). — Trockenes Ammoniakgas veranlasst bei seiner Einwirkung die Bildung von Sulfat-Ammon (s. unter Sulfaminsäure).

2. Durch Chlor. Bringt man einige Tropfen mit Chlorgas gesättigtes Schwefelchlorür oder sogenanntes Schwefelchlorid in eine unvollkommen ausgetrocknete Flasche, worin sich etwas feuchtes Chlor befindet, so überziehen sich die Wandungen des Gefässes im Innern mit

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 291; Bd. XLVI, S. 167 u. Bd. LII, S. 69.

farblosen, durchsichtigen Krystallen; zuviel Feuchtigkeit zerstört jedoch die Verbindung. Marchand hielt diese Krystalle früher für festes Schwefelchlorid. Die Untersuchungen von Millon¹⁾ haben jedoch dargethan, dass diese Verbindung sauerstoffhaltig ist und die Zusammensetzung $S_2O_3Cl_2$ besitzt. Sie liesse sich etwa als Chlorunterschweifelsäure, $S_2O_3Cl_2$, oder als $S_2Cl_2 \cdot SO_3$, betrachten. Zur Darstellung grösserer Mengen bringt man, nach Millon, in einem 4 bis 5 Liter fassenden, mit feuchtem Chlorgas gefüllten Kolben 20 bis 30 Grm. Chlorschwefel, welche man vorher mit Chlor vollständig gesättigt hat, und giebt alsdann noch 2 bis 3 Grm. Wasser hinzu. Man schüttelt um und kühlt das Gefäss 4 bis 5 Stunden lang mit einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis ab. Wenn unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure das Chlorgas verschwunden ist, füllt man den Kolben aufs Neue mit feuchtem Chlor, bringt wieder in die Kältemischung, und wiederholt diese Operation so oft, bis der Chlorschwefel ganz oder doch zum grössten Theile in eine krystallinische Masse verwandelt ist. Um diese Krystallmasse möglichst von anhängendem Chlorschwefel und etwas Schwefelsäure zu befreien, muss man 10 bis 12 Stunden lang einen Strom von trockenem Chlorgas darüber leiten, während man die Verbindung mittelst glühender Kohlen von einer Wand des Gefässes auf die andere sublimirt. Diese Krystalle zersetzen sich in Berührung mit Wasser, Alkohol und schwachen Säuren augenblicklich mit der grössten Heftigkeit und unter lebhaftem Zischen. Beim längeren Aufbewahren in geschlossenen Gefässen erleiden sie mit der Zeit eine eigenthümliche Umwandlung, ohne jedoch ihre Zusammensetzung zu ändern; sie erweichen allmählig und sind nach einigen Monaten in eine farblose Flüssigkeit verwandelt, welche noch nicht bei $-80^\circ C.$ erstarrt, beim Zusammentreffen der obengenannten Flüssigkeiten nicht mehr zischt, in Wasser zu Boden sinkt und sich ganz allmählig in Schwefelsäure, schwefelige Säure und Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

3. Durch Ammoniak. Nach den Untersuchungen von Martens und Soubeiran nahm man an, dass bei der Einwirkung von Ammoniak auf das sogenannte Schwefelchlorid unter Vermeidung einer beträchtlichen Temperaturerhöhung einfach nur eine Verbindung aus beiden Substanzen entstehe, und zwar je nach der Menge des zugeführten Ammoniaks zuerst die Verbindung $S_2Cl_2 + H_3N$ (*Chlorure de soufre ammoniacal*) und dann die Verbindung $S_2Cl_2 + 2H_3N$ (*Chlorure de soufre bi-ammoniacal*), aus welcher letzteren durch kaltes Wasser Schwefelstickstoff abgeschieden werde. Die neueren Untersuchungen von Fordos und Gélis²⁾ zeigen jedoch, dass jene obengenannten Verbindungen gar nicht existiren, und dass bei dieser Einwirkung sich gleich anfangs Gemenge von Verbindungen des Chlorschwefels mit Schwefelstickstoff bilden. Das Endresultat der Einwirkung des Ammoniaks sowohl auf das sogenannte Schwefelchlorid als auch auf Schwefelchlorür ist in allen Fällen die Bildung von Schwefelstickstoff (NS_2) Chlorammonium und freiem Schwefel.

Lässt man in ein Glasgefäss von etwa 15 Liter Inhalt, in dessen Mitte sich eine kleine Glasschale befindet, welche zur Aufnahme des

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXIX, p. 237; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXVI, S. 235. — ²⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXII, p. 408; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. LXXX, S. 263.

Chlorschwefels bestimmt ist, durch eine bis auf den Boden reichende Glasröhre trockenes Ammoniakgas eintreten, so beobachtet man, je nach der Schnelligkeit, womit das Gas eintritt, verschiedene Erscheinungen. Tritt das Gas in raschem Strome ein, so findet eine lebhaft Reaction statt, und in Folge der Wärmeentwicklung verflüchtigt sich ein grosser Theil des Chlorschwefels. Letzterer, welcher mit einem verhältnissmässig grossen Ueberschusse von Ammoniakgas in Berührung ist, nimmt eine dunkelrothe, dem Brom ähnliche Farbe an und scheidet eine Menge kleiner orangegelber Krystalle ($\text{S}\text{Cl} + \text{NS}_2$, *Chlorosulfate sulfo-azotique*) ab, während sich gleichzeitig das Gefäss mit verschieden gefärbten Dämpfen erfüllt. Lässt man dagegen das Ammoniakgas in langsamem Strome eintreten, so entstehen zu Anfang weissliche oder schwach gefärbte Dämpfe, welche an den kälteren Theilen sublimiren und fast reiner Salmiak sind; zu gleicher Zeit beobachtet man die Bildung eines rothen oder, wenn der Chlorschwefel mit Schwefel gesättigt ist, eines braunen Körpers. Ersterer hat die Zusammensetzung $\text{S}\text{Cl} + 2\text{NS}_2$ (*Chlorosulfate bisulfo-azotique*), letzterer ist $\text{S}_2\text{Cl} + 2\text{NS}_2$.

Auf eine Lösung des sogenannten Schwefelchlorids in Schwefelkohlenstoff wirkt das Ammoniak ebenso, nur lassen sich hierbei die einzelnen Phasen der Reaction besser beobachten. Anfangs bilden sich mitten in der Flüssigkeit fast farblose Flocken von Chlorammonium, die röthlichgelbe Farbe der Flüssigkeit wird merklich dunkler, und sehr bald scheidet sich die gelbe Verbindung $\text{S}\text{Cl} + \text{NS}_2$ aus. Zuletzt setzt sich dann die cochenillerothe Verbindung $\text{S}\text{Cl} + 2\text{NS}_2$ ab. Mit der Bildung dieser Verbindungen ist jedoch die Einwirkung des Ammoniaks noch nicht beendigt, indem die rothe und gelbe Farbe alsbald in Chocolatebraun übergeht und Schwefel sich abscheidet. Der letztere verbindet sich sofort mit dem überschüssigen Schwefelchlorid zu der braunen Verbindung $\text{S}_2\text{Cl} + 2\text{NS}_2$ (Fordos und Gélis).

Bei weiterschreitender, aber sehr langsamer Einwirkung von Ammoniak entsteht alsdann der citrongelbe Körper, welchen man früher als Chlorschwefelammoniak betrachtete. Derselbe ist, nach Fordos und Gélis, ein Gemenge verschiedener Substanzen, zu deren Trennung sich Schwefelkohlenstoff am besten eignet. Durch Behandlung mit geringen Mengen von Schwefelkohlenstoff bei gewöhnlicher Temperatur wird demselben in Octaëdern krystallisirender Schwefel und etwas Schwefelstickstoff entzogen; siedender Schwefelkohlenstoff entzieht demselben grössere Mengen Schwefelstickstoff und lässt einen hauptsächlich aus Chlorammonium bestehenden Rückstand. Könnte man bei dieser Operation jede Temperaturerhöhung sowie jede Zersetzung durch Feuchtigkeit vermeiden, so würden Schwefel, Schwefelstickstoff und Chlorammonium die einzigen Bestandtheile dieses Gemenges sein. Da das Vermeiden der genannten Einflüsse nicht wohl möglich ist, so entstehen auch immer noch secundäre Zersetzungsproducte, welche in dem in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Theile neben dem Salmiak enthalten sind. Behandelt man diesen Rückstand mit Wasser, so bleibt Schwefel in der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification zurück, während in der Lösung neben dem Chlorammonium noch eine beträchtliche Menge Schwefel, wahrscheinlich in Form der von H. Rose untersuchten, leicht zersetzbaren Verbindung $\text{H}_3\text{N} \cdot 2\text{SO}_2$ zurückbleibt (Fordos und Gélis). Gr.

Schwefelchlorkohlenstoff. — Schwefelcyan, sogenanntes. 461

Schwefelchlorkohlenstoff, Zersetzungsprodukt des Kohlensulfids durch Chlor (s. unter Kohlensulfid Bd. IV, S. 529).

Schwefelchyziksäure, ein nicht gebräuchlicher, aus den Anfangsbuchstaben, der Wörter, *Carbo*, *Hydrogenium* und *Azot* gebildeter Name für Schwefelcyanwasserstoff.

Schwefelcyan, Sulfoeyan, Rhodan. Das Radical, C_2NS_2 oder CyS_2 im Schwefelcyanwasserstoff und in den Schwefelcyanmetallen, bis jetzt noch nicht isolirt, zeigt in seinem chemischen Charakter grosse Uebereinstimmung mit dem Cyan, es verbindet sich mit Metallen zu Schwefelcyanmetallen und mit Wasserstoff zu Schwefelcyanwasserstoffsäure. Liebig nennt das Radical Schwefelcyan, weil es die Elemente von Cyan und Schwefel enthält; Berzelius gab ihm den Namen Rhodan wegen seiner Eigenschaft, mit Eisen eine sehr charakteristische blutroth gefärbte auflösliche Verbindung einzugehen, in Folge welcher die Schwefelcyanwasserstoffsäure und die löslichen Schwefelcyanmetalle durch Eisenoxydsalzlösung blutroth gefärbt werden. Die Versuche, es rein aus seinen Verbindungen abzuscheiden, sind noch nicht gelungen, durch Zersetzung der Rhodanüre erhaltene und früher als das Radical Schwefelcyan angesehene Körper (s. d. folgd. Art.) ist nach neueren Untersuchungen dieser nicht.

Verbindungen von Schwefelcyan finden sich in der Natur; so z. B. enthält, nach Pettenkofer, der Speichel von Menschen und Schafen ein Schwefelcyanmetall, und das ätherische Oel von *Sinapis nigra* ist eine Verbindung von Schwefelcyan mit Allyl. Gr.

Schwefelcyan, sogenanntes; Pseudoschwefelcyan. Von Liebig zuerst dargestellt, ist ein Product der Einwirkung von Chlor oder Salpetersäure auf eine Lösung von Schwefelcyankalium. Dieser Körper ward früher als das Radical der Schwefelcyanüre betrachtet, nach späteren Untersuchungen ist es das nicht; seine chemische Constitution ist nicht bekannt, selbst die Zusammensetzung ist nicht mit Sicherheit ermittelt. Liebig machte zuerst die Beobachtung, dass sich beim Einleiten von Chlor in eine concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium ein gelber Körper abscheidet, welcher Kohlenstoff, Stickstoff und Schwefel, im Verhältnisse von 2:1:2, also in demselben Verhältnisse wie diese Körper in dem hypothetischen Radical der Schwefelcyanwasserstoffsäure enthalten sind; man hielt denselben deshalb lange Zeit für dieses Radical selbst. Später fand jedoch Parnell¹⁾, dass diese für Schwefelcyan gehaltene Substanz neben den Elementen des Cyans und neben Schwefel auch noch Wasserstoff und Sauerstoff enthalte (den letzteren fand er aus dem Verlust). Versuche, welche auf Veranlassung Liebig's, von Gundlach und Bengiesser²⁾ hierüber angestellt wurden, haben im Allgemeinen die Resultate Parnell's bestätigt, führten aber zugleich zu der Annahme, dass es mehrere ähnliche, jedoch in ihrer Zusammensetzung verschiedene gelbe Körper geben müsse. Die analytischen Resultate Völkel's³⁾ stimmen ebenfalls mit denen Parnell's überein; ebenso fand auch Jamieson⁴⁾ noch Wasserstoff und

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 198. — ²⁾ Ebendasselbst, S. 212. —

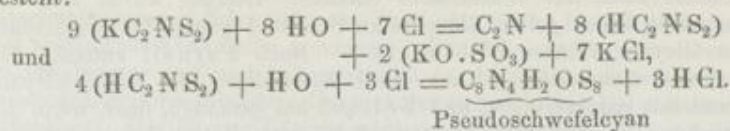
³⁾ Dasselbst Bd. XLIII, S. 74. — ⁴⁾ Dasselbst Bd. LIX, S. 339.

Sauerstoff, während Gerhardt und Laurent ¹⁾ neben den Elementen des Cyans nur Schwefel und Wasserstoff fanden. Nach der neuesten Untersuchung von Völkkel ²⁾ ist das sogenannte Schwefeleyan im ganz reinen Zustande frei von Sauerstoff. Auch Liebig hält den Sauerstoffgehalt desselben für problematisch, da bei der Destillation dieses Körpers kein sauerstoffhaltiges Product auftritt; er hält das sogenannte Schwefeleyan für ein Gemenge verschiedener Verbindungen. Parnell berechnet aus seinen Analysen die empirische Formel $C_{12}N_6S_{12}H_3O$, während Völkkel bei seiner früheren Untersuchung $C_8N_4S_8H_2O$ vorschlägt. Jamieson fand, dass das sogenannte Schwefeleyan beim Kochen mit Wasser unter Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas, an das Wasser etwas Schwefeleyanwasserstoffsäure nebst einer geringen Menge einer gelben, schwefelhaltigen Körpers abgibt, während der grössere Theil des Schwefelecyans zurückbleibt. Er wiederholte diese Operation, so lange das Wasser beim Kochen noch etwas auflöste und fand das zurückbleibende gelbe Pulver nach der Formel $C_4N_2S_4H_2O$ zusammengesetzt, welche die Elemente von 1 Aeq. Schwefeleyan, 1 Aeq. Schwefeleyanwasserstoff und 1 Aeq. Wasser umfasst. Völkkel fand neuerdings für das auf gleiche Weise behandelte und erhaltene Product dieselbe Formel wie Jamieson; indem er nun aber die nicht mit Wasser ausgekochte Verbindung nach völligem Trocknen in concentrirter Schwefelsäure löste, die gelbe Lösung mit Wasser fällte und die ausgeschiedenen gelben Flocken nach dem Auswaschen mit kaltem Wasser und Auskochen mit absolutem Alkohol der Elementaranalyse unterwarf, gelangte er zu der Formel $C_4N_2HS_4$. Dieselbe weicht von der von Jamieson gefundenen nur um 1 Aeq. Wasser ab, welches der gelbe Körper hiernach bei dem Kochen mit Wasser aufnimmt. Die Formel $C_4N_2HS_4$ unterscheidet sich von der Formel für 2 Aeq. Schwefeleyanwasserstoff, $C_4N_2H_2S_4$, nur durch ein Minus von 1 Aeq. Wasserstoff. Da nun bei dem Einleiten von Chlor in eine Auflösung von Schwefeleycankalium diese sogleich sauer wird, und sich demnach freie Schwefeleyanwasserstoffsäure bildet, so hält es Völkkel für wahrscheinlich, dass das Pseudoschwefeleyan aus der Schwefelblausäure durch Wasserstoffentziehung entstehe, und sich vielleicht als eine gepaarte Verbindung des Schwefeleyanwasserstoff mit Schwefeleyan betrachten lasse: $C_2NHS_2 \cdot C_2NS_2$. — Laurent und Gerhardt endlich fanden unter dem Mikroskope, dass dem fraglichen gelben Körper sehr häufig weisse Nadeln oder Schuppen beigemengt sind, und dass, wenn man das Durchleiten des Chlors durch die Lösung des Schwefeleycankaliums zu verschiedenen Zeiten unterbricht, einzelne der entstehenden Niederschläge fast frei von diesen Krystallen erhalten werden können. Aus der Analyse der von diesen Krystallen möglichst befreiten Substanz berechneten sie die Formel $C_6N_3S_6H = H \cdot C_2NS_2 + 2(C_2NS_2)$.

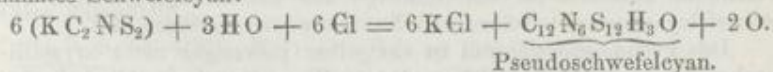
Zur Darstellung des sogenannten Schwefelecyans leitet man in eine concentrirte Auflösung von Schwefelkalium, während man dieselbe durch kaltes Wasser beständig abkühlt, einen Strom von Chlorgas, wobei sich dasselbe unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure oder Cyan als ein gelber Körper abscheidet. Treten ausser den genannten Verbindungen noch Kohlen-

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XIX, p. 99. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIX, S. 125.

säure und Ammoniak auf, so rühren diese nur von einer Verunreinigung des Schwefelcyankaliums durch cyansaures Kali her. Beim Abdampfen der von dem gelben Körper getrennten Flüssigkeit entweicht eine Menge Chlorwasserstoffsäure, während schwefelsaures Kali und Chlorkalium zurückbleiben. Ist die Auflösung des Schwefelcyankaliums sehr verdünnt, so bildet sich bei dem Einleiten von Chlor nichts von dem gelben Körper, sondern es erfolgt eine vollständige Zersetzung in Cyan, Schwefelsäure und Chlorwasserwasserstoffsäure, wie dies schon früher von Liebig beobachtet wurde. Völckel erklärt die Entstehung des sogenannten Schwefelcyans unter den angegebenen Umständen auf folgende Weise: Da der gelbe Körper Wasserstoff enthält, so muss er ein Zersetzungsproduct einer wasserstoffhaltigen Substanz, d. h. der Schwefelcyanwasserstoffsäure sein; letztere muss daher bei der Einwirkung des Chlors auf Schwefelcyankalium der Bildung des gelben Körpers vorausgehen, was indessen nur bei Gegenwart einer Säure möglich ist. Hiermit hängt nun die Bildung von Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure und Cyan zusammen. Zuerst wird nämlich 1 Aeq. Schwefelcyankalium durch das Chlor unter Mitwirkung des Wassers in die genannten drei Verbindungen zerlegt, und zwar so, dass sich 6 Aeq. Schwefelsäure und 6 Aeq. Chlorwasserstoffsäure bilden, welche nun ihrerseits aus einem anderen Theile des Schwefelcyankaliums Schwefelcyanwasserstoffsäure frei machen, aus welcher sich endlich, unter Einwirkung des Chlors der gelbe Körper bildet. Die erste Einwirkung des Chlors auf Schwefelcyankalium besteht in einer Entziehung des Schwefels; das übrigbleibende Cyankalium wird durch die gebildeten Säuren in Cyanwasserstoffsäure und diese wieder durch einen Ueberschuss von Chlor in Cyan zerlegt. Das Endresultat der Zersetzung wird durch folgende Schemata dargestellt:



Parnell erklärt die Bildung des Schwefelcyans auf andere Weise; nach ihm zersetzen sich 6 Aeq. Schwefelcyankalium mit 6 Aeq. Chlor und 3 Aeq. Wasser, und geben 6 Aeq. Chlorkalium und 1 Aeq. sogenanntes Schwefelcyan:



Hiernach würden noch 2 Aeq. Sauerstoff übrig bleiben; da nun aber kein Sauerstoff hierbei frei wird, so nimmt Parnell an, dass derselbe zur Oxydation eines Theils der gebildeten Substanz in Schwefelsäure und Cyansäure verwendet würde, welche letztere aber selbst wieder in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt werden müsste. Dieses widerspricht jedoch den Erfahrungen Völckel's, welcher ausdrücklich hervorhebt, dass sich bei Anwendung von reinem Schwefelcyankalium in der Kälte weder Kohlensäure noch Ammoniak, sondern nur Cyanwasserstoffsäure oder bei Ueberschuss von Chlor Cyan bildet.

In höherer Temperatur ist die Zersetzung der Schwefelcyanwasserstoffsäure durch Chlor bei weitem complicirter. Leitet man in eine concentrirte Lösung von Schwefelcyankalium, ohne dieselbe abzukühlen,

einen Strom von Chlorgas, so steigt die Temperatur nach und nach selbst bis zum Sieden, und nach einiger Zeit findet die Abscheidung eines gelben Körpers statt, während gleichzeitig unzersetzte Schwefeleyanwasserstoffsäure, sowie eine bedeutende Menge Kohlensäure und etwas Cyangas entweicht. Die von dem gelben Körper abfiltrirte Flüssigkeit enthält eine grosse Menge Ammoniak; beim Abdampfen derselben entweicht viel Chlorwasserstoffsäure, und im Rückstande befindet sich nach schwachem Glühen schwefelsaures Kali, zum Theil als saures Salz. Der hierbei erhaltene gelbe Körper stimmt in seinen Eigenschaften fast ganz mit dem sogenannten Schwefeleyan überein; er besitzt eine etwas hellere Farbe und wird in geringer Menge von siedendem Alkohol gelöst. Seine Zusammensetzung ist $C_3N_4H_2OS_9$, und das Verhältniss von Kohlenstoff zum Schwefel nicht mehr dasselbe wie im Schwefeleyanwasserstoff. Er ist wahrscheinlich ein Gemenge des sogenannten Schwefelecyans mit einem Zersetzungsproducte der Xanthanwasserstoffsäure. Das Schwefeleyankalium erleidet dieselbe Zersetzung wie bei der Darstellung des sogenannten Schwefelecyans; aus der Schwefeleyanwasserstoffsäure bildet sich durch Einwirkung des Chlors neben dem sogenannten Schwefeleyan noch Chlorwasserstoffsäure, welche in der Wärme einen andern Antheil Schwefeleyanwasserstoffsäure in Kohlensäure, Ammoniak und Schwefelwasserstoff zerlegt, welcher letztere im *status nascens* durch das Chlor in Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure verwandelt wird. Durch die grosse Menge der durch diese Zersetzung der Schwefeleyanwasserstoffsäure entstandenen Säuren wird aber eine andere Menge Schwefelblausäure in Xanthanwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure übergeführt, und die erstere erleidet nun ihrerseits durch das Chlor eine weitere Zersetzung, indem dasselbe ihr einen Theil des Wasserstoffs entzieht. Hieraus würde sich der Mehrgehalt dieses gelben Körpers an Schwefel gegen das sogenannte Schwefeleyan erklären (Völekel). — Nach Parnell entsteht das sogenannte Schwefeleyan auch durch Behandlung des Schwefeleyankaliums mit Salpetersäure, und Völekel hat gefunden, dass, wenn die Einwirkung in der Wärme stattfindet, unter Entwicklung grosser Mengen von Kohlensäure und Stickoxydgas sich eine in ihren Eigenschaften dem durch Behandlung des Schwefeleyankaliums mit Chlor in der Wärme erhaltenen gelben Körper ähnliche Verbindung abscheidet, welche er ebenfalls für ein Gemenge aus Zersetzungsproducten der Schwefeleyanwasserstoffsäure und Xanthanwasserstoffsäure hält.

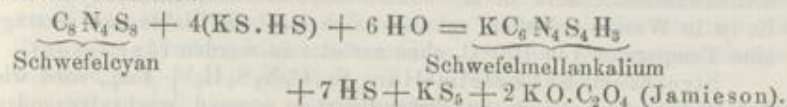
Das Pseudoschwefeleyan ist ein gelber pulveriger nicht krystallinischer Körper, welcher sich weder in Wasser noch in Alkohol oder Aether löst. Verdünnte Kalilauge löst ihn in der Kälte schwierig, in der Wärme leicht und vollständig mit intensiv rother Farbe. Am leichtesten bewirkt man diese Auflösung, wenn man die Substanz mit einer concentrirten Kalilauge zusammenreibt und dann eine grosse Menge Wasser hinzufügt. Säuren schlagen ihn aus dieser Auflösung unverändert nieder. Beim längeren Kochen dieser Lösung findet Zersetzung statt; die Farbe wird heller und Säuren fallen dann daraus einen helleren Körper, während Schwefelwasserstoff und Schwefeleyanwasserstoffsäure entweichen. Ammoniak nimmt nur wenig von dieser Verbindung auf (Völekel). Concentrirte Schwefelsäure löst das sogenannte Schwefeleyan auf und Wasser fällt es daraus wieder unverändert. Mit Kalium erwärmt liefert dasselbe Schwefelkalium, Cyankalium und

Schwefelcyanalkalium (Liebig). Beim Erhitzen für sich wird das sogenannte Schwefelcyanalkalium zersetzt, unter Entweichen von Schwefel, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff und Ammoniak, während sich im Rückstand Mellan befindet, welches in starker Glühhitze in Cyangas und Stickgas zerfällt (Liebig, Völckel).

Verwandlungen des sogenannten Schwefelcyans. Es mögen hier die beiden Säuren und deren Verbindungen abgehandelt werden, von welchen die eine, Schwefelmellanwasserstoffsäure, von Jamieson entdeckt und genauer studirt wurde, nachdem bereits Liebig schon früher erkannt hatte, dass durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf sogenanntes Schwefelcyan eine Lösung entsteht, aus welcher Säuren einen gelblichweissen, schleimigen Niederschlag fällen; die andere Säure, Thiocyanwasserstoffsäure, wurde von Parnell durch Einwirkung der Alkalien auf das sogenannte Schwefelcyan erhalten und ausführlich untersucht.

Schwefelmellanwasserstoff.

Schwefelmellanwasserstoffsäure. Schwefelmellanwasserstoff: $C_6N_4S_4H_4 = H(C_6N_4S_4H_3)$ oder $HS.C_6N_4S_3H_3$. Von Jamieson ¹⁾ untersucht. Sie entsteht durch Einwirkung von Kaliumsulfhydrat auf das sogenannte Schwefelcyan. Zur Darstellung derselben setzt man zu einer ziemlich concentrirten siedenden Lösung von Kaliumsulfhydrat sogenanntes Schwefelcyan, bis die Flüssigkeit nichts mehr davon auflöst. Um die Lösung, welche eine bedeutende Menge von Schwefelcyanalkalium enthält, von einer geringen Menge eines ungelöst bleibenden braunen Körpers zu befreien, filtrirt man dieselbe, hält sie darauf 10 bis 12 Stunden im Sieden, lässt erkalten und neutralisirt alsdann mit Essigsäure. Der hierbei entstehende Niederschlag ist ein Gemenge der Schwefelmellanwasserstoffsäure mit Schwefel; ein Theil der Säure bleibt gelöst und lässt sich durch Abdampfen gewinnen. Den Niederschlag wäscht man gut mit Wasser aus und behandelt ihn in der Kälte mit wässrigem Ammoniak, welches die Säure löst und den Schwefel beinahe vollständig zurücklässt. Die filtrirte Lösung wird warm stehen gelassen, bis jede Spur von Schwefelammonium verschwunden ist, worauf man dieselbe mit Thierkohle versetzt und so lange kocht, bis auf Zusatz einer Mineralsäure ein schneeweisser Niederschlag entsteht, welcher die reine Säure darstellt. Die Entstehungsweise der Säure lässt sich in folgender Weise darstellen:



Die Schwefelmellanwasserstoffsäure ist in kaltem Wasser kaum, und selbst in siedendem Wasser nur in geringer Menge löslich; sie scheidet sich aus dieser Lösung beim Erkalten in sehr kleinen, weissen, nadelförmigen Krystallen ab. Auch in Alkohol und Aether ist die Säure so gut wie unlöslich. Sie ist vollkommen geschmacklos, aber ihre Lösung röthet Lackmus. Beim Erhitzen entwickelt dieselbe Schwefelwasserstoffgas und Mellan bleibt zurück; diese Zersetzung beginnt schon bei 140° bis 150°C. Mit Chlorwasserstoffsäure oder

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIX, S. 341.

Schwefelsäure erhitzt, entweicht Schwefelwasserstoffgas und man erhält im Rückstande Cyanursäure. Auch beim Erhitzen mit Salpetersäure entsteht Cyanursäure (Jamieson).

Schwefelmellanverbindungen. Die Salze mit Alkalimetallen sind sämmtlich in Wasser und Alkohol löslich und krystallisiren in schönen, deutlichen Formen; auch viele der Salze mit Schwermetallen sind krystallisirbar.

Barium-Schwefelmellan, $\text{Ba.C}_6\text{N}_4\text{S}_4\text{H}_3 + 5 \text{ aq.}$, wird am besten erhalten durch Kochen von fein gepulvertem kohlen sauren Baryt mit Schwefelmellanwasserstoffsäure, bis keine Kohlensäure mehr entweicht; beim Abdampfen der filtrirten Flüssigkeit scheidet sich die Verbindung in farblosen, diamantglänzenden Krystallnadeln ab, welche sich leicht in Wasser lösen (Jamieson).

Calcium-Schwefelmellan, $\text{Ca.C}_6\text{N}_4\text{S}_4\text{H}_3 + 2 \text{ aq.}$, wird wie das vorige Salz erhalten; es krystallisirt in farblosen, glasglänzenden klinorhomboidischen Säulen, ähnlich den Formen des Axinits (Jamieson).

Kalium-Schwefelmellan, $\text{K.C}_6\text{N}_4\text{S}_4\text{H}_3 + 3 \text{ aq.}$ Man erhält dasselbe durch Auflösen der Säure in ziemlich concentrirter warmer Kalilauge bis zur vollständigen Sättigung der letzteren. Die filtrirte Lösung giebt beim Erkalten eine reichliche Menge farbloser, glasglänzender Prismen des klinorhomboidischen Systems. Das Salz löst sich sehr leicht in Wasser und Alkohol; bei 100°C. verliert es einen Theil seines Wassers. Das trockene Salz zerlegt sich beim stärkeren Erwärmen in Schwefelammonium und Cyanwasserstoffsäure, welche entweichen, während ein in Wasser löslicher Rückstand bleibt, aus dessen Lösung Chlorwasserstoffsäure einen nicht weiter untersuchten gallertartigen Niederschlag fällt (Jamieson).

Magnesium-Schwefelmellan, $\text{Mg.C}_6\text{N}_4\text{S}_4\text{H}_3 + 6 \text{ aq.}$, wird wie das Bariumsalz erhalten, und krystallisirt in feinen glasglänzenden Nadeln.

Natrium-Schwefelmellan, $\text{Na.C}_6\text{N}_4\text{S}_4\text{H}_3 + 3 \text{ aq.}$, wie das Kaliumsalz erhalten. Es krystallisirt in breiten, durchscheinenden, fettglänzenden Tafeln; bei rascher Abkühlung erhält man dasselbe in kleinen, perlmutterglänzenden Blättchen, die dem Cholesterin ähnlich sind (Jamieson).

Silber-Schwefelmellan, $\text{Ag.C}_6\text{N}_4\text{S}_4\text{H}_3$, entsteht als voluminöser, weisser, flockiger Niederschlag, wenn man zu einer Lösung von Schwefelmellanwasserstoffsäure in Ammoniak salpetersaures Silberoxyd setzt. Es ist in Wasser unlöslich, schwärzt sich nicht am Lichte und verträgt eine Temperatur von 100°C. ohne zersetzt zu werden (Jamieson).

Strontium-Schwefelmellan, $\text{Sr.C}_6\text{N}_4\text{S}_4\text{H}_3 + 4 \text{ aq.}$, wird wie das Bariumsalz bereitet, und krystallisirt in grossen, wachsglänzenden klinorhombischen Tafeln (Jamieson).

Thiocyanwasserstoff.

Thiocyanwasserstoffsäure: $\text{C}_{10}\text{N}_5\text{S}_{12}\text{H}_6\text{O}_2$; Parnell, der diese Verbindung zuerst darstellte, hält sie für eine vierbasische Wasserstoffsäure und schreibt demgemäss die rationelle Formel: $\text{H}_4(\text{C}_{10}\text{N}_5\text{S}_{12}) + 2 \text{ aq.}$ Zur Darstellung derselben verfährt man, nach Parnell¹⁾, auf folgende Art: Man digerirt 3 Thle. des sogenannten Schwefelcyans (am

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIX, S. 203.

besten des mittelst Salpetersäure dargestellten) mit ungefähr 4 Thln. Kalihydrat und 20 bis 25 Thln. Wasser, oder auch 1 Thl. sogenanntes Schwefelcyan mit 27 bis 28 Thln. einer Kalilauge von 1,06 specif. Gewicht drei Stunden lang bei 48°C. und lässt das Ganze zuletzt während einer halben Stunde sieden. Hierbei löst sich alles auf, und beim Erkalten scheidet sich eine geringe Menge einer schwarzen Masse ab, welche man durch Filtriren entfernt. Versetzt man nun das Filtrat mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure, so scheidet sich ein citrongelber, häufig aber auch brauner bis schwarzer Niederschlag aus, ein Gemenge von zwei verschiedenen Substanzen; nachdem man diesen Niederschlag auf einem Filter mit kaltem Wasser bis zur völligen Entfernung des Chlorkaliums oder schwefelsauren Kalis ausgewaschen hat, löst man denselben in heissem Alkohol und erhält aus der filtrirten Lösung beim Verdampfen und Erkalten die reine Thiocyanwasserstoffsäure in Gestalt eines citrongelben, krystallinischen Pulvers (Parnell). Indessen bedürfen die Resultate dieser Untersuchung noch sehr der Bestätigung, da weder Gundlach und Bengiesser noch Völckel ein so constantes Product erhielten, wie es von Parnell dargestellt und beschrieben worden ist.

Die Säure besitzt einen stark bitteren und scharfen Geschmack, verdickt den Speichel und der Staub davon erregt Niesen. Zu ihrer Lösung bedarf sie mehr als 1000 Thle. kalten Wassers; kochendes Wasser löst 2,36 Proc., kalter Alkohol 4 Proc., kochender ungefähr 14 Proc. davon auf. Die Lösungen röthen das Lackmuspapier nach einiger Zeit. Beim Erhitzen der Thiocyanwasserstoffsäure an der Luft verbrennt der Schwefel und es bleibt eine braune Substanz zurück, welche sich in starker Hitze auch vollständig verflüchtigt; beim Erhitzen in einer Röhre entweicht Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, unter Zurücklassung derselben braunen Substanz. Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure und wird aus dieser Lösung durch Wasser wieder unverändert niedergeschlagen; von Salpetersäure wird sie vollständig zersetzt, unter Bildung von Schwefelsäure, Kohlensäure und salpetriger Säure (Parnell).

Thiocyanmetalle, oder Thiocyanüre. Sie sind sämmtlich gelb, braun oder schwarz gefärbt und nicht krystallisirbar, und die löslichen werden theilweise beim Abdampfen der Lösung zersetzt. Die kohlensaurer Alkalien werden von der Thiocyanwasserstoffsäure bei gewöhnlicher Temperatur nicht zersetzt, beim Kochen jedoch erfolgt unter Entweichen von Kohlensäure vollständige Zersetzung, indem sich die entsprechende Thiocyanverbindung bildet. Sämmtliche neutrale Thiocyanverbindungen sollen 4 Aeq. Metall enthalten 4 R. $C_{10}N_5S_{12}$ (Parnell).

Barium-Thiocyanür wird erhalten durch Digeriren der Säure mit Barytwasser und Entfernung des überschüssigen Baryts durch einen Strom von Kohlensäure. Die gelbe Auflösung liefert beim Verdampfen ein mit Krystallen von Barythydrat gemischtes Salz.

Blei-Thiocyanür entsteht durch Fällung von neutralem und basischessigsaurem Bleioxyd durch eine Lösung von Thiocyanwasserstoffsäure als gelber Niederschlag, welcher durch stärkere Säuren, sowie durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird, im letzteren Falle unter Abscheidung der reinen Säure. Beim Erhitzen in einer Röhre liefert er Cyansäure, Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Schwefelblei.

Kupfer-Thiocyanür. Eine Auflösung der Thiocyanwasserstoffsäure

erzeugt in einer Kupfervitriollösung einen ocherbraunen Niederschlag, welcher durch Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure und concentrirte Schwefelsäure sowie auch durch Schwefelwasserstoff zerlegt wird unter Abscheidung der freien Säure. Durch Alkalien wird derselbe unter Bildung eines basischen Thiocyanids geschwärzt. Beim Erhitzen in einer Röhre entweicht Schwefel, Schwefelkohlenstoff und Cyansäure, unter Zurücklassung von Schwefelkupfer.

Quecksilber-Thiocyanür entsteht beim Versetzen einer Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, oder von Quecksilberchlorid mit der wässerigen Lösung der Säure. Der anfangs weisse Niederschlag färbt sich beim Erhitzen gelb. In seinem Verhalten in höherer Temperatur sowie gegen Alkalien stimmt er mit der Blei- und Kupferverbindung überein. — Bei Anwendung von salpetersaurem Quecksilberoxydul erhält man einen schwarzen Niederschlag.

Silber-Thiocyanür. Beim Vermischen der Auflösungen von salpetersaurem Silberoxyd und Thiocyanwasserstoffsäure entsteht ein flockiger gelber Niederschlag, welcher nach kurzer Zeit oder beim Erwärmen sogleich sich zusammenballt und dabei eine schwarze Farbe annimmt. Durch Schwefelwasserstoff wird derselbe in Thiocyanwasserstoffsäure und Schwefelsilber zerlegt; concentrirte Schwefelsäure wirkt nicht darauf ein, während man bei Umwandlung verdünnter Säure schwefelsaures Silberoxyd und die freie Säure erhält; beim Erhitzen mit Chlorwasserstoffsäure findet eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt. — Platin- und Zinnchloridlösungen werden durch die Säure gelb gefüllt.

Gr.

Schwefelcyanbisulphhydrat, syn. Hydranzothin. Zersetzungsproduct von Schwefelcyanammonium durch Eisenchlorid oder Chlor (s. unter Ammoniumsulfocyanhydrat 2. Aufl. Bd. I, S. 751).

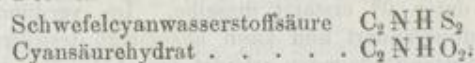
Schwefelcyan-Doppel-Schwefelwasserstoff
s. Schwefelcyanbisulphhydrat.

Schwefelcyanide, Schwefelcyanmetalle oder Rhodanmetalle zum Theil, Rhodanüre, Sulfocyanmetalle, Sulfocyanüre. Durch Neutralisiren der Schwefelcyanwasserstoffsäure mit Basen erhält man die Schwefelcyanmetalle. Die Schwefelcyan-Alkali- und -Erdalkalimetalle sind sämmtlich in Wasser löslich, ertragen im trockenen Zustande und bei Abschluss der Luft eine hohe Temperatur, ohne Zersetzung zu erleiden; erhitzt man dieselben jedoch bei Luftzutritt, so verwandeln sie sich unter Entwicklung von schwefeliger Säure in cyansaure und schwefelsaure Salze. In Schwefelcyanverbindungen, welche etwas freie Säure enthalten, wird durch übermangansaures Kali nur der Schwefel zu Schwefelsäure oxydirt (Hadow). Das Schwefelcyan-Kalium oder -Ammonium bildet gewöhnlich den Ausgangspunkt zur Darstellung der übrigen Schwefelcyanverbindungen, so namentlich der Sulfocyanüre der schweren Metalle, welche man durch wechselseitige Zersetzung des Schwefelcyankaliums mit Metallsalzen erhält. Sie sind zum Theil nur wenig löslich, zum Theil unlöslich in Wasser, werden in hoher Temperatur zerlegt, indem Schwefeldampf und Schwefelkohlenstoff entweichen, und ein Gemenge von Schwefelmetall und Mellon (Bd. V, S. 168), nach früheren Untersuchungen, C_6N_4 ,

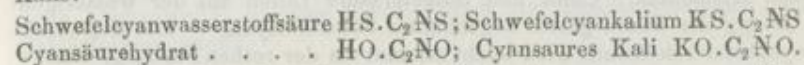
nach neueren $C_{18}H_{12}$ ¹⁾, zurückbleibt; bei der trockenen Destillation des Ammoniumrhodanürs entsteht ein anderes Produkt, das Melam, $C_{12}H_9N_{11}$, (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 745). Bei der Behandlung der Schwefelcyanide mit Chlor oder Salpetersäure scheidet sich ein gelber, pulveriger Körper, das sogenannte Schwefelcyan aus (s. dieses). Die löslichen Schwefelcyanmetalle zeigen mit Eisenoxydlösungen dieselbe Reaction, wie die freie Schwefelcyanwasserstoffsäure. Die einzelnen Schwefelcyanmetalle sind bei den betreffenden Metallen beschrieben. Gr.

Schwefelcyan-Schwefelwasserstoff s. Schwefelcyanbisulfhydrat.

Schwefelcyanwasserstoff, Schwefelcyanwasserstoffsäure, Schwefelcyansäure, Sulfoeyanwasserstoffsäure, Sulfoeyansäure, Rhodanwasserstoffsäure. Formel: HC_2NS_2 oder $H.CyS_2$. Völckel betrachtet dieselbe als ein dem Cyansäurehydrat $HO.CyO$ analoges Sulfid = $HS.CyS$, da er die Existenz eines eigenthümlichen Radicals, Schwefelcyan nicht annimmt. Er sucht die Constitution der Schwefelcyanwasserstoffsäure in Uebereinstimmung mit der des Cyansäurehydrats zu bringen, gestützt auf die Aehnlichkeit in dem chemischen Verhalten, welches die analogen Verbindungen beider Säuren zeigen, indem sich z. B. Cyankalium beim Schmelzen bei Gegenwart von Sauerstoff in cyansaures Kali verwandelt, dagegen bei Behandlung mit Schwefel in hoher Temperatur in Schwefelcyankalium übergeht. Andererseits macht Völckel auch auf die analogen Zersetzungsproducte der Salze beider Säuren aufmerksam; so wie nämlich die durch eine Säure aus ihren Verbindungen abgetrennte Cyansäure in Kohlensäure und Ammoniak zerlegt wird, so wird die Schwefelcyanwasserstoffsäure durch stärkere Säuren ebenfalls in Ammoniak und unter Umständen in Schwefelkohlenstoff zersetzt. Diese Analogie des chemischen Verhaltens sucht Völckel auf folgende Weise auf die Formeln beider Säuren und ihrer Salze zu übertragen.



Dieselbe Beziehung besteht zwischen Schwefelcyankalium und cyansaurem Kali. Aendert man nun die rationellen Formeln der Schwefelcyanwasserstoffsäure und des Schwefelcyankaliums in die Formeln $HS.C_2NS$ und $KS.C_2NS$ um, d. h. betrachtet man diese Körper als Sulfosalze, als Verbindungen von Schwefelwasserstoff oder Schwefelkalium mit einem nicht isolirbaren Cyansulfür, C_2NS , so entspricht die erstere Formel der des Cyansäurehydrats, letztere der des cyansauren Kalis:



Dieser Ansicht stehen jedoch einige Thatsachen entgegen, namentlich diejenige, dass Schwefelcyan Kupfer, Schwefelcyanblei u. s. w. vollständig durch Schwefelwasserstoff zerlegt werden, unter Bildung von Schwefelcyanwasserstoffsäure und des entsprechenden Schwefelmetalls; dass ferner das neutrale Schwefelcyanblei durch Digeriren oder Kochen mit Wasser in Schwefelcyanwasserstoffsäure und eine basische Verbindung

¹⁾ Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 270.

zerfällt, und dass die freie Schwefelcyanwasserstoffsäure einen rein sauren Geruch und Geschmack besitzt. Ausserdem schmecken auch die Schwefelcyanverbindungen von Kalium, Natrium u. s. w. rein salzig und entwickeln auf Zusatz einer Säure keinen Schwefelwasserstoff.

Die wasserfreie Schwefelcyanwasserstoffsäure erhält man, nach Wöhler, durch gelindes Erhitzen von Schwefelcyanquecksilber in einem Strome von trockenem Chlorwasserstoffsäuregas oder Schwefelwasserstoffgas als farbloses in der Kälte erstarrendes öartiges Liquidum, welches sich jedoch sehr rasch in Cyanwasserstoffsäure und Ueberschwefelblausäure zerlegt. — Die wässrige Schwefelcyanwasserstoffsäure wird erhalten durch Destillation einer concentrirten Lösung des Kaliumsalzes mit Phosphorsäure. Anstatt der Phosphorsäure kann man auch verdünnte Schwefelsäure, aber unter Vermeidung eines Ueberschusses anwenden. Nach Meitzendorf nimmt man gleiche Aequivalente Rhodankalium und Schwefelsäure, welche letztere mit dem vierfachen Gewichte Wasser verdünnt wird. Das erhaltene Destillat lässt man mehrere Tage in flachen Schalen an der Luft stehen, damit die Beimengungen, wie Cyanwasserstoffsäure, Schwefelkohlenstoff und Schwefelwasserstoff, allmählig abdunsten. — Man erhält dieselbe ferner, wenn man ein unlösliches Schwefelcyanmetall, besonders Schwefelcyanquecksilber, Schwefelcysilber oder Schwefelcyanblei, in Wasser suspendirt und durch die Flüssigkeit einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet; hierbei wird Schwefelmetall gefällt, und Schwefelcyanwasserstoffsäure befindet sich in Lösung. Das neutrale Schwefelcyanblei zerfällt schon beim Digeriren mit heissem Wasser in freie Säure und eine basische Verbindung: $(\text{Pb Cy S}_2 + \text{Pb O} \cdot \text{H O})$. Man kann auch die Schwefelcyanwasserstoffsäure gewinnen, wenn man das Schwefelcyanblei mit verdünnter Schwefelsäure digerirt, oder wenn man aus einer Lösung von Schwefelcyanbarium den Baryt durch Schwefelsäure genau ausfällt.

Die wässrige Schwefelcyanwasserstoffsäure ist farblos, hat einen stechenden, der Essigsäure ähnlichen Geruch, schmeckt sauer und wirkt giftig; unter 0° erstarrt dieselbe. Im verdünnten Zustande hält sie sich unverändert und kann unzersetzt destillirt werden; im concentrirten Zustande dagegen erleidet sie, besonders in hoher Temperatur, eine Zersetzung unter Abscheidung von Ueberschwefelblausäure und Entwicklung von Cyanwasserstoffsäure. Diese Zersetzung erfolgt noch rascher bei Einwirkung von starken Säuren; es treten jedoch in diesem Falle noch Kohlensäure, Schwefelwasserstoff, Ammoniak oder auch schweflige Säure als secundäre Zersetzungsproducte auf. Beim Sättigen mit Schwefelwasserstoffgas verwandelt sich die wässrige Schwefelcyanwasserstoffsäure allmählig in Schwefelkohlenstoff und Ammoniak. Chlor und Salpetersäure fallen aus der wässrigen Lösung der Säure gelbes sogenanntes Schwefelcyan. — Die Schwefelcyanwasserstoffsäure wird leicht erkannt an der rothen Färbung, welche sie in Eisenoxydsalzen hervorbringt. — Durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure wird die Schwefelcyanwasserstoffsäure in der Kälte in Ueberschwefelcyanwasserstoffsäure verwandelt (s. Art. Xanthanwasserstoffsäure).

Gr.

Schwefelcyanwasserstoff, geschwefelter, syn. geschwefelte Schwefelblausäure oder Xanthanwasserstoff.

Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelwasserstoff von Zeise, Schwefelwasserstoff-Urensulfid von Berzelius und Völkel, Hydrothion-Schwefelblausäure von L. Gmelin, s. unter Ammoniumsulfocyanhydrat, Zersetzung durch Säuren (2. Aufl. Bd. I, S. 750) und unter Sulfo carbaminsäure.

Schwefelelay! s. Schwefelätherin.

Schwefelerz s. Schwefelkies.

Schwefeleisal, Schwefelesyl, Zersetzungsproduct der bei Einwirkung von Schwefelammonium auf Benzoylwasserstoff entstehenden Producte durch trockene Destillation (s. unter Benzoylwasserstoff, Abkömmlinge, 2. Aufl. Bd. II, Abth. 1, S. 933).

Schwefelerulyl hat man das schwefelhaltende Asa-foetida-Oel genannt, indem man den darin mit Schwefel verbundene Kohlenwasserstoff, $C_{12}H_{11}$, als Ferulyl bezeichnete (s. 2. Aufl. Bd. II, S. 337).

Schwefelfettsäuren. Die mit Schwefelsäure gepaarten Fettsäuren (s. Margarinschwefelsäure, Bd. V, S. 132; und Oleinschwefelsäure, Bd. V, S. 672).

Schwefelgeist, *Spiritus sulphuris per campanam*, alter Name einer wässerigen, durch Verbrennen von Schwefel in einer lufthaltenden Glocke über Wasser dargestellten schwefligen Säure, ein Name, den sie ihrer leichten Flüchtigkeit und ihrem starkem Geruch verdankt.

Schwefelholzsäure s. Holzschwefelsäure (s. Bd. III, S. 907).

Schwefelige Säure s. unter Schwefelsäuren II.

Schwefeljodide. Jod und Schwefel verbinden sich beim Erhitzen selbst unter Wasser und zwar unter schwacher Wärmeentwicklung. Die resultirende Verbindung S_2I ist eine schwarzgraue, strahlig krystallinische, dem Schwefelantimon ähnliche Masse, welche beim stärkeren Erhitzen zersetzt wird und schon beim Liegen an der Luft Jod verliert; sie ist in Wasser unlöslich. — Die durch Zusammenschmelzen von 1 Aeq. Jod und 1 Aeq. Schwefel erhaltene Verbindung SI riecht schwach nach Jod und ist, nach Biett, ein kräftiges Mittel gegen Hautausschläge. — Einen zinnoberrothen Jodschwefel soll man, nach Grosourdi, erhalten durch Fällen von Dreifach-Chlorjod mit Schwefelwasserstoff. Gr.

Schwefelkies, Pyrit, Schwefeleisen, Schwefelerz, Gelbeisenkies, Eisenkies, Büchsenstein, hexaëdrischer Eisenkies, gemeiner Schwefelkies, Zellkies, Kyrosit, *Fer sulfurd*, *Iron Pyrites*. Das tesseral krystallisirende Zweifach-Schwefeleisen, FeS_2 , kommt häufig krystallisirt vor, und die Krystalle bilden am öftersten das Hexaëder und das Diakishexaëder, $\frac{\infty O_2}{2}$, beide für sich oder in

472 Schwefelkohlenstoff. — Schwefelmargarinsäure.

Combination mit einander, ausserdem kommen auch andere Dyakis-hexaëder, wie $\frac{\infty O_2^1}{2}$ und $\frac{\infty O_3}{2}$, Trapezoidikositetraëder, $\frac{m O_n}{2}$, das Oktaëder und das Rhombendodekaëder vor, bisweilen sehr flächenreiche Combinationen; auch Zwillinge, so besonders Durchkreuzungszwillinge mit parallelen Achsensystemen, die bei Ausbildung von Diakishexaëdern durch rechtwinklige Kreuzung der Hauptkanten erkenntlich sind. Die Hexaëderflächen sind häufig einfach gestreift. Die Krystalle oft gross bis sehr klein, auf- und eingewachsen, verwachsen, kugelige traubige, nierenförmige, kolbige Gestalten, derb eingesprengt, dabei krystallinisch körnig bis dicht; als Versteinerungsmittel von Organismen. Unvollkommen spaltbar, parallel den Hexaëderflächen; Bruch muschlig bis uneben. Speisgelb, im Gegensatz zum Markasit dem orthorhombisch krystallisirenden Zweifach-Schwefeleisen mehr gelb, zuweilen bis goldgelb, oft braun, selten bunt angelaufen; metallisch glänzend undurchsichtig. Strichpulver bräunlichschwarz. Härte = 6,0 bis 6,5; spröde, specif. Gewicht = 5,0 bis 5,2, bisweilen etwas niedriger durch Beimengungen und beginnende Umwandlung. In Salpetersäure auflöslich, Schwefel ausscheidend; im Glasrohre erhitzt Schwefel und schweflige Säure gebend; vor dem Löthrohre ziemlich leicht schmelzbar zu schwarzem magnetischen Korne. Der Schwefelkies verändert sich oft, doch seltener als der Markasit durch äussere Einflüsse, und wandelt sich in wasserhaltiges Eisenoxyd um, in Pyrrhosiderit, $HO \cdot Fe_2O_3$, oder Brauneisenerz $3 HO \cdot 2 Fe_2O_3$, seltener vitriolescirt er, im Gegensatze zu dem Markasit.

K.

Schwefelkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetalle, syn. Kohlensulfid und Kohlensulfidsalze (s. Bd. IV, S. 522 u. 532).

Schwefelkohlenstoff-Schwefelmetall s. Kohlensulfidsalze, Bd. IV, S. 532.

Schwefelleber, *Hepar sulphuris*, heissen wegen der Farbe zunächst die Gemenge von Alkalimetallpolysulfuret mit unterschwefligsaurem oder schwefelsaurem Salz, welche durch Zusammenschmelzen von Schwefel mit kohlen-saurem Alkali dargestellt werden, deren Auflösung aber auch direct erhalten werden kann durch Kochen des wässerigen Alkalis mit Schwefel. Diese Gemenge wurden früher den Bestandtheilen nach als Schwefelalkalien bezeichnet.

Weiter bezeichnet man auch die unreinen Polysulfurete der Erdalkalimetalle als Schwefelleber, und endlich die Verbindungen von elektronegativen Sulfiden mit Alkalimetallsulfureten, so die Spiessglanzleber, *Hepar antimonii* (vergl. d. Art. Hepar 1. Aufl., Bd. III, S. 850 u. 2. Aufl. unter Antimonsulfide, Bd. II, S. 124).

Schwefelleber, flüchtige, *Hepar sulphuris volatile*, syn. für den *Liquor Bequini* (2. Aufl. Bd. I, S. 753).

Schwefelleberluft, Schwefelluft oder stinkende Schwefelluft, ältere Bezeichnungen des Schwefelwasserstoffs.

Schwefelmargarin-, Schwefelolein s. Schwefelfettsäure.

Schwefelmellon, Schwefelmellonwasserstoff, Hydrothiomellon, s. unter Schwefeleyen, sogenanntes, S. 465.

Schwefelmetalle s. unter Sulfide.

Schwefelmethylensäure, syn. Methyloxydschwefelsäure (Bd. V, S. 267).

Schwefelmilch. Präcipitirter Schwefel. Schwefelniederschlag. *Lac sulphuris, Sulphur praecipitatum.* Man versteht darunter den Schwefel im Zustande der feinsten Vertheilung, wie er aus den Lösungen von alkalischen Polysulfureten durch eine Säure niedergeschlagen wird. Die ersten Nachrichten über die Darstellung der Schwefelmilch rühren aus der zweiten Hälfte des achten Jahrhunderts von Geber her. Buchholz wies 1807 nach, dass dieselbe weder oxydirter noch wasserstoffhaltiger sondern nur reiner Schwefel sei.

Zur Darstellung dieses officinellen Präparates kann man die Polysulfurete von Kalium, Natrium oder Calcium benutzen, und da diese bei der Zersetzung durch Säuren eine um so grössere Menge Schwefel abscheiden, je höher die Schwefelungsstufe ist, so wird man stets die Fünffach-Schwefelmetalle zur Darstellung der Schwefelmilch wählen. Unter diesen empfiehlt sich vor allen anderen das Calciumsupersulfuret schon durch seine grössere Billigkeit, ganz besonders aber dadurch, dass es das schönste und reinste Präparat liefert. Nach Mohr übergiesst man 1 Thl. möglichst reinen frisch gebrannten Kalk auf einmal mit 6 Thln. am besten warmen Wassers, setzt zu der entstandenen Kalkmilch auf einmal $2\frac{1}{8}$ Thle. Schwefelblumen und 24 Thle. Wasser und kocht das Ganze, am besten in einem tiefen, gusseisernen Kessel, wenigstens eine Stunde lang, bis sich aller Schwefel aufgelöst und die Masse eine grünliche Farbe angenommen hat. Das verdampfende Wasser muss von Zeit zu Zeit ersetzt werden. Man lässt das Ungelöste in dem Kessel sich absetzen, decantirt die Lösung oder hebt sie mittelst eines Hebers ab in ein geräumiges Gefäss aus Steinzeug oder in einen grossen Glasballon, in welchem sich die noch suspendirten festen Theilchen nach einiger Zeit vollkommen zu Boden setzen, kocht darauf den Rückstand nochmals mit 10 Thln. Wasser oder rührt ihn auch nur mit Wasser an, und vereinigt diese zweite, ebenfalls klare Lösung mit der ersten. Die Lösung enthält alsdann auf 2 Aeq. Fünffach-Schwefelcalcium stets 1 Aeq. unterschwefligsauren Kalk: $3 \text{CaO} + 12 \text{S} = 2 \text{CaS}_5 + \text{CaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2$.

Nachdem man die Flüssigkeit mindestens zwölf Stunden ruhig hat stehen lassen, bringt man sie möglichst klar, mittelst des Hebers, in ein geräumiges Gefäss aus Steinzeug oder in eine reine hölzerne Bütte, indem man zuletzt den kleinen trüben Rest filtrirt, und giest dann nach und nach, unter beständigem Umrühren mit einem hölzernen Stabe, mit gleichen Theilen Wasser verdünnte rohe Chlorwasserstoffsäure hinzu, (welche jedoch möglichst frei von Eisen und Schwefelsäure sein muss), so lange bis die Flüssigkeit einen schwachen Stich ins Gelbliche behält, noch schwach alkalisch reagirt und eine klare Probe auf Zusatz von mehr Säure sogleich noch einen Niederschlag giebt, zum Beweise, dass noch ein kleiner Theil des Supersulfurets unzersetzt geblieben ist. Bei

dieser Operation, welche wegen der starken Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas im Freien und mit der nöthigen Vorsicht vorgenommen werden muss, scheidet sich die Schwefelmilch als zarter, gelblich weisser oder grauer Niederschlag aus. Dieser wird, nachdem er sich abgesetzt hat, durch mehrmaliges Decantiren mit Brunnenwasser ausgewaschen, darauf mit soviel Chlorwasserstoffsäure versetzt, dass auf jedes Pfund Schwefel 2 Unzen Säure kommen, und nach einiger Zeit auch von dieser durch Waschen mit Wasser, zuletzt mit destillirtem, befreit. Nach dem vollständigen Auswaschen bringt man den Niederschlag zum Abtropfen auf einen Spitzbeutel, bindet letzteren oben zu, presst die Masse anfangs gelinde mit den Händen, zuletzt mittelst einer Presse aus, und trocknet sie schliesslich an der Luft oder in sehr gelinder Wärme. Durch die Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure werden eines Theils etwa vorhandene Verunreinigungen wie Schwefeleisen entfernt, andern Theils aber auch der bei Anwendung von Brunnenwasser in den Niederschlag gekommene kohlensaure Kalk beseitigt. — Wollte man die Flüssigkeit durch einen Ueberschuss von Chlorwasserstoffsäure vollständig ausfällen, so könnte sich etwas Wasserstoffschwefel, H_2S , in der sauren Flüssigkeit bilden, was dem Präparate einen widrigen Geruch nach Schwefelwasserstoff ertheilen würde. Ein anderer Vortheil der unvollständigen Fällung besteht darin, dass das Präparat nicht durch Schwefelarsen (von einem Arsengehalte des Schwefels und der Chlorwasserstoffsäure herrührend) verunreinigt werden kann, wegen der Löslichkeit desselben in alkalischen Flüssigkeiten. Endlich wird auch dadurch das Absetzen des Niederschlags sehr beschleunigt. Das vollständige Ausfällen der Schwefelleberlösung unter Anwendung eines Säureüberschusses hat ausser den bereits angeführten Nachtheilen auch noch den Uebelstand, dass, in Folge der Abscheidung der unterschwefligen Säure diese rasch in schweflige Säure und freien Schwefel zerfallen, letzterer sich dem *Sulphur praecipitatum* beimengen würde, während gleichzeitig aus der Zersetzung des in der Lösung enthaltenen Schwefelwasserstoffes mit der freiwerdenden schwefligen Säure sich dann ebenfalls Schwefel abscheidet und mit dem Niederschlage vereinigt. Dem aus sauren Flüssigkeiten sich abscheidenden Schwefel fehlen aber gerade die charakteristischen Eigenschaften der Schwefelmilch, indem jener viel grobkörniger, von tieferer gelber Farbe ist und mehr den Schwefelblumen gleicht.

Früher bereitete man die Schwefelmilch allgemein aus Kaliumsupersulfuret, indem man entweder in siedende concentrirte Kalilauge so lange Schwefel eintrug, als sich derselbe noch darin löste (Buchholz), oder gleiche Theile trockene, gereinigte Potasche und gepulverten Schwefel in einem geräumigen Tiegel oder eisernen Topfe so lange mässig erhitzte, bis die Masse ruhig floss, diese ausgoss und die so erhaltene Schwefelleber in Wasser löste. Wenn man nach der zuletzt beschriebenen Darstellungsmethode der Schwefelleber die schmelzende Masse stark erhitzt, so wird das unterschwefligsaure Kali in schwefelsaures Salz zersetzt. — Die auf die eine oder andere Art erhaltene Lösung von Fünffach-Schwefelkalium und unterschwefligsaurem Kali wurde dann, nachdem sie sich geklärt hatte, mit reiner verdünnter Schwefelsäure ausgefällt. Statt Schwefelsäure kann man natürlich hier auch Salzsäure anwenden, man kann aber bei dem Calciumsupersulfuret nicht umgekehrt Schwefelsäure nehmen, wegen der geringen Löslichkeit des schwefelsauren Kalks.

Die Erfahrung lehrt, dass die Wahl der Schwefelleber von wesentlichem Einfluss auf die Beschaffenheit des Präparates ist, dass man, um eine ganz reine, den Anforderungen der Pharmacopoeen entsprechende gelblich weisse Schwefelmilch zu erzielen, Kalkschwefelleber anwenden muss, indem das aus Kaliumschwefelleber bereitete Präparat stets mehr oder weniger schmutzig grauweiss bis grünlich weiss gefärbt ist, in Folge eines geringen Gehalts an Schwefelkupfer, da die Potasche meistens etwas kupferhaltig ist. Behandelt man ein solches missfarbiges Präparat mit Chlorwasser, so nimmt es sofort eine gelbliche Farbe an, und in der abfiltrirten Flüssigkeit lässt sich das Kupfer nachweisen (Otto). — Der Berechnung nach müssten zwei Drittel des Gewichts vom angewandten Schwefel, also 66 Proc. als Schwefelmilch erhalten werden; nach Otto's Erfahrungen betrug die höchste Ausbeute 63 Proc. des wirklich aufgelösten Schwefels bei Anwendung von Kalischwefelleber; aus der Kalkschwefelleber erhielt derselbe nur 54 Proc. des angewandten Schwefels. Hierbei ist jedoch auch zu berücksichtigen, dass die gewöhnlich angewendeten Schwefelblumen etwa 5 Proc. Feuchtigkeit enthalten.

Die reine Schwefelmilch muss ein gelblich weisses, äusserst feines und zartes, aus vollkommen runden mikroskopischen Kügelchen bestehendes Pulver darstellen, und frei sein von hepatischem Geruche. Sie muss sich in jeder Beziehung wie chemisch reiner Schwefel verhalten, sie giebt aber beim Erhitzen, nach H. Rose, immer etwas Schwefelwasserstoff aus, da sie stets geringe Mengen von Wasserstoffschwefel eingemengt enthält. Das Präparat muss, ohne einen Rückstand zu lassen, verbrennen; bei der Behandlung mit Wasser darf das Filtrat nicht sauer reagiren von Schwefelsäure (diese bildet sich bisweilen unter nicht festgestellten Umständen) und durch Chlorbarium und Silberlösung nicht getrübt werden. Beim Kochen mit Wasser darf dasselbe nicht in eine kleisterartige Masse verwandelt werden, welche sich nach dem Erkalten durch Jodtinctur bläut (Verfälschung mit Stärkmehl), kochende Salzsäure darf nichts daraus lösen. Gr.

Schwefelmylafer nennt L. Gmelin (Handbuch der organischen Chemie) das Amylsulfür.

Schwefeln nennt man das Imprägniren mit durch Verbrennen von Schwefel dargestellter schwefliger Säure, behufs des Bleichens oder der Zerstörung von säulnissfähigen Stoffen u. dergl. (s. unter schweflige Säure).

Schwefelnaphtha, *Naphta vitrioli*, älterer Name für Aether (s. d. A.).

Schwefelniederschlag, niedergeschlagener, gefällter oder präcipitirter Schwefel, *Sulphur praecipitatum*, syn. Schwefelmilch (s. d. Art.).

Schwefelöl, Beguins, s. *Spiritus sulphuris Beguini*, unreines Schwefelammonium (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 753).

Schwefelöl, Vitriolöl, syn. für Schwefelsäurehydrat.

Schwefeloxalimid nennt Laurent den gelben Cyanschwefelwasserstoff, weil er sich als oxalsaures Ammoniak minus Wasser ansehen lässt, worin der Sauerstoff dann durch Schwefel ersetzt ist. (S. Cyanschwefelwasserstoff.)

Schwefeloxamid nennt Laurent den rothen Cyanschwefelwasserstoff (s. d. A.), weil er als Oxamid betrachtet werden kann, worin der Sauerstoff durch Schwefel ersetzt ist.

Schwefeloxyd, unpassende, aber auch nicht mehr gebräuchliche Bezeichnung der unterschwefligen Säure (s. unter Schwefelsäuren).

Schwefeloxyd, salzsaures, ältere Bezeichnung des Schwefelchlorürs, S_2Cl , nach der Ansicht, dass Chlor oxydirte Salzsäure oder ein Hyperoxyd der Salzsäure sei. (S. 451.)

Schwefelphosphorsäure, Zersetzungsproduct des Phosphorsulfochlorids unter Einwirkung von Basen (s. unter Phosphorchloride Bd. VI, S. 277).

Schwefelphyllit, syn. Auripigment.

Schwefelplatinssäure. Platinoxyd, nach Döbereiner's Methode (s. Bd. VI, S. 599) bereitet, löst sich leicht in wässriger schwefeliger Säure zu einer farblosen sehr sauren Flüssigkeit, welche, nach Döbereiner¹⁾, $PtO_2 \cdot 2SO_2$ ist, oder sich vielleicht als eine eigenthümliche Platinschwefelsäure, PtS_2O_6 , ansehen lässt. Die Verbindung bildet sich, nach ihm, auch beim Auflösen von Platinchlorid in wässriger schwefeliger Säure. Die farblose Lösung, bei Abschluss der Luft dargestellt, enthält keine Schwefelsäure, sie verändert sich nicht an der Luft, beim Eintrocknen hinterlässt sie eine gummiartige Masse; sie verbindet sich mit Metalloxyden und mit schwefeligen Salzen; die Verbindungen sind farblos und zersetzen sich an der Luft nicht.

Die Platinschwefelsäure zerfällt beim starken Erhitzen in Schwefelsäure und metallisches Platin; durch Schwefelsäure oder Salzsäure wird sie nicht zersetzt, durch Zinnchlorür wird sie dunkelbraunroth gefärbt und schweflige Säure abgeschieden; mit Goldchlorid erwärmt, zerfällt sie, es bildet sich Platinchlorid, Schwefelsäure, und metallisches Gold scheidet sich ab. Fe.

Schwefel, präcipitirter, s. Schwefelmilch.

Schwefelpropionsäure, eine gepaarte Schwefelsäure, $2HO \cdot C_6H_4O_2 \cdot S_2O_6$ durch Einwirkung von Schwefelsäure auf Propionamid von Hofmann und Buckton²⁾ dargestellt.

Schwefelpurpursäure oder Purpurschwefelsäure s. Phönicinschwefelsäure unter Indigo Bd. IV, S. 45.

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XV, S. 315. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. C, S. 151.

Schwefelquellen oder Schwefelwässer s. Mineralwasser (Bd. V, S. 311).

Schwefelrubin nennt Beguin die rothe dickliche, in der Hitze gesättigte Lösung von Schwefel in Terpentinöl (s. Art. Terpentinöl).

Schwefelsäuren. Unter diesem Namen begreift man sämtliche saure Oxyde des Schwefels, deren man bis jetzt sieben, theils im freien Zustande, theils nur in Verbindung mit Basen kennt. Bei Einführung der jetzt gebräuchlichen chemischen Nomenclatur kannte man nur zwei Säuren des Schwefels, von denen die sauerstoffreichere den Namen Schwefelsäure, SO_2 , und die sauerstoffärmere den Namen schweflige Säure, SO , erhielt. Später, als man noch zwei andere Säuren kennen lernte, ertheilte man der zwischen der Schwefelsäure und schwefligen Säure in der Mitte stehenden Verbindung S_2O_3 den Namen Unterschweifelsäure, während man die Säure, welche nur halb so viel Sauerstoff als die schweflige Säure enthält, unterschweiflige Säure, S_2O_2 , nannte. Nachdem die Entdeckung von Langlois, sowie von Fordos und Gélis die Reihe der Schwefelsäuren abermals um zwei neue Glieder, S_2O_5 und S_4O_5 , vermehrte, führte Berzelius eine neue für alle sauren Oxyde des Schwefels durchführbare Nomenclatur ein. Er nannte die Säuren des Schwefels im Allgemeinen Thionsäuren, von *θειον*, Schwefel, und bezeichnete die Anzahl der Schwefeläquivalente einer jeden Verbindung durch Vorsetzung des betreffenden griechischen Zahlwortes. Auf diese Weise erhält man folgende Benennungen:

| | |
|--|------------------------|
| Monothionige Säure, schweflige Säure . . . | S O_2 |
| Monothionsäure, Schwefelsäure | S O_3 |
| Dithionige Säure, unterschweiflige Säure . . . | S_2O_2 |
| Dithionsäure, Unterschweifelsäure | S_2O_3 |
| Trithionsäure | S_3O_3 |
| Tetrathionsäure | S_4O_5 |
| Pentathionsäure | S_5O_5 |

Man kann hiernach die Schwefelsäuren, jenachdem ein Aequivalent Säure ein oder mehrere Aequivalente Schwefel enthält, auch in Monothionsäuren und Polythionsäuren eintheilen. Zu den ersteren würden dann die Schwefelsäure und die schweflige Säure, zu den letzteren die unterschweiflige Säure, die Unterschweifelsäure, Trithionsäure, Tetrathionsäure und Pentathionsäure zu zählen sein.

Von allen diesen Verbindungen entsteht nur die schweflige Säure durch directe Vereinigung der Elemente in der Wärme, durch rasche Verbrennung des Schwefels in Sauerstoff oder atmosphärischer Luft; alle übrigen Säuren erhält man mittelbar oder unmittelbar aus dieser. So entsteht die Schwefelsäure aus derselben durch Aufnahme von Sauerstoffgas bei Gegenwart von Wasser, die Unterschweifelsäure durch Behandlung der wässrigen schwefligen Säure mit Superoxyden, namentlich Braunstein, die unterschweiflige Säure durch Behandlung eines neutralen schwefligsauren Alkalis mit freiem Schwefel, die Trithionsäure durch Behandlung eines sauren schwefligsauren Alkalis mit freiem Schwefel, oder durch Einwirkung von schwefliger Säure auf unterschweifligsaures Alkali, während man zur Darstellung der Tetrathion-

säure Jod auf unterschwefligsaures Salz einwirken lässt. Die Pentathionsäure endlich wird erhalten, wenn schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser auf einander wirken.

Die Schwefelsäuren sind, mit Ausnahme der unterschwefligen Säure, sämtlich im freien Zustande bekannt. Mit Ausnahme der schwefligen Säure, und der Schwefelsäure, zeigen alle, besonders die sogenannten Polythionsäuren, nur eine geringe Beständigkeit und verwandeln sich, namentlich im concentrirten Zustande, unter Aufnahme von Sauerstoff und bisweilen unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung schwefliger Säure, schliesslich alle in Schwefelsäure.

Wir werden zuerst 1) die Schwefelsäure beschreiben, 2) die schweflige Säure, 3) die Unterschwefelsäure, 4) die unterschweflige Säure, 5) die Trithionsäure, 6) die Tetrathionsäure und 7) die Pentathionsäure.

I. Schwefelsäure.

Vitriolöl, Vitriolsäure¹⁾. Nachdem Geber in der zweiten Hälfte des 8. Jahrhunderts und Vincentius von Beauvais

¹⁾ Literatur: Ausführlich findet sich der Process der Schwefelsäurefabrikation abgehandelt in: Graham-Otto, Ausführliches Lehrbuch der Chemie, 3. Aufl., Bd. II, Abthl. 1., S. 248 ff., ferner in: Payen, Gewerbschemie von Fehling, 2. Aufl., S. 147. — Ausserdem sind über die Schwefelsäure überhaupt folgende Abhandlungen anzuführen: Clement u. Désormes, Annal. de chim. T. LIX, p. 329; Gehlen's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. IV, S. 456. — Provostaye, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 194. — Phillip's, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IV, S. 171. — Péligot, Annal. d. Chem. und Pharm. Bd. LI, S. 221. — Döbereiner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. II, S. 343. — Magnus, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IV, S. 171. — F. C. Vogel, Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. IV, S. 121. — Bussy, Annal. de chim. et de phys. T. XXVI, p. 411; Journ. f. Pharm. Bd. X, S. 386. — Wach, Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. Bd. I, S. 1. — H. Rose, Annal. d. Phys. Bd. XXXIX, S. 173; Annal. d. Chem. u. Phys. Bd. XIX, S. 184; Bd. XXII, S. 167; Bd. XXXII, S. 215. — A. Rose, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXVI, S. 190. — Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. IX, S. 8. — Mitscherlich, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 163. — Wackenroder, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 189; Bd. XVIII, S. 152 u. 156. — Barruel, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XII, S. 235; Bd. XIII, S. 325; Bd. XXII, S. 286. — Ficinus, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 77. — Graham, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XX, S. 144. — Mosander, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XX, S. 159. — Späth, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXI, S. 76 u. 296. — Soubeiran, Journ. de pharm. [3] T. I, p. 221; Annal. d. Chem. u. Pharm., Bd. XLII, S. 350. — Dumas, Annal. de chim. et de phys. [3] T. XVIII, p. 502; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 187. — Barreswil, Compt. rend. T. XXV, p. 30; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 245. — Albert d'Heureuse, Annal. d. Phys. Bd. LXXV, S. 255; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 242. — Jaquelin, Journ. de pharm. et de chim. T. I, p. 537; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XLIV, S. 230; Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXX, p. 343; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVI, S. 233. — Naumann, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 219; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XLIII, S. 1. — Bineau, Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXIV, p. 337; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 240; Bd. LXXII, S. 226. — Becker, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXIII, S. 6 u. Bd. LXXV, S. 94. — Wittstein, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LII, S. 222 u. Buchner's Repert. Bd. XXXV, S. 350. — Anthon, Repert. f. d. Pharm. Bd. XLI, S. 1; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 234. — Kopp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 179. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 255. — Schwarz, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 98. — Marignac, Annal. de chim. et de phys. [3] T. XXXVII, p. 206; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 228. — Mohr, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 165; Jahresber. v. Liebig u. Kopp, 1854, S. 722. —

(*Bellovacensis*) in der Mitte des 13. Jahrhunderts, wiewohl nur sehr unbestimmt, von dem Spiritus, welcher sich durch starke Hitze aus dem Alaun austreiben lasse und auflösende Kraft besitze, schon gesprochen hatten, beschrieb Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert zuerst ausführlicher die Darstellung der Schwefelsäure aus calcinirtem Vitriol. Die Entdeckung, Schwefelsäure direct aus dem Schwefel darzustellen, stammt aus England, und es soll dieses Verfahren um die Mitte des 18. Jahrhunderts von Cornelius Drebbel dort zuerst eingeführt worden sein. Nach anderen Angaben aber hatte schon 1746 ein Dr. Roebuck in Birmingham die ersten Bleikammern errichtet, welche 1774 in Frankreich bereits eingeführt wurden. Lavoisier lehrte zuerst die Zusammensetzung der Schwefelsäure kennen, während Clément und Désormes 1806 die Erklärung des Bildungsprocesses aus Schwefel und Salpetersäure gaben. Die wasserfreie Schwefelsäure hielt man lange Zeit für eine noch nicht vollkommen oxydirte Säure, bis Vogel 1812 zuerst Aufschluss über die Constitution derselben gab.

Die Schwefelsäure findet sich, wiewohl im Ganzen selten, im freien Zustande in der Natur, z. B. in einigen vulkanischen Gewässern. Nach Boussingault führt der Rio Vinagre, der am Vulkan Purace in den Anden entspringt, täglich 38000 Kilogr. Schwefelsäure und etwa 30000 Kilogr. Salzsäure mit sich fort, sein Wasser enthält in 1000 Thln. nämlich 1,11 freie Schwefelsäure, und 0,91 freie Salzsäure; eine saure Quelle am Paramo de Ruiz, einem Vulkan in Neu-Granada, enthält nach Lewy in 100 Wasser 5,1 Schwefelsäure und 0,88 Salzsäure, die nur zum Theil mit Basen verbunden sind. Hauptsächlich findet sich die Schwefelsäure gebunden an Basen im Mineralreich, sie bildet, besonders in Verbindung mit Kalk und Baryt, bisweilen mächtige Ablagerungen von Gyps und Schwerspath. Von untergeordneter Wichtigkeit ist das Vorkommen derselben in Verbindung mit Ammoniak, Kali, Natron, Strontian, Magnesia, Thonerde, Uranoxydul und Uranoxyd, Kobaltoxydul, Zinkoxyd, Bleioxyd, Eisenoxydul und Eisenoxyd, sowie mit Kupferoxyd. In sehr geringer Menge findet sich die Schwefelsäure auch in organischen Körpern und zwar an Basen gebunden; sehr merkwürdig ist das Vorkommen der freien Säure im Thierkörper, Froeschel und Bodeker¹⁾ fanden im Speicheldrüsensecret von *Dolium galla* (Lam.) neben 1,4 Proc. wasserfreier, an Basen gebundener Schwefelsäure, 1,6 Magnesia, Kali, Natron, wenig Kalk und organischer Materie, noch 0,4 Proc. freie Salzsäure und 2,7 Proc. freies Schwefelsäurehydrat.

Die Bildungsweisen der Schwefelsäure lassen sich im Wesentlichen auf die drei folgenden zurückführen; sie entsteht entweder unmittelbar aus dem Schwefel, oder aus den niedrigeren Oxydationsstufen desselben, oder endlich aus Schwefelwasserstoff und den Schwefelmetallen. So lässt sich z. B. in ganz reinen Schwefelblumen, welche einige Wochen dem Einflusse der Atmosphäre ausgesetzt waren, deutlich Schwefelsäure nachweisen. Sehr rasch findet diese Oxydation des Schwefels statt durch Einwirkung von Chlorgas, chlorsauren Salzen, Salpetersäure, Königswasser, jodsauren und bromsauren Salzen, sowie durch Schmelzen mit kaustischen, kohlensauren und salpeter-

Williamson, Proceed. of the London Royal Soc., T. VII p. 11; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 242.

¹⁾ Ber. d. Akad. d. Wissensch. zu Berlin. 1854. S. 486 bis 494.

sauren Alkalien. Die für die Technik wichtigste Entstehungsweise ist die aus der schwefligen Säure durch Oxydation; hierbei ist jedoch, wie wir später sehen werden, die Gegenwart von Wasser eine sehr wesentliche Bedingung; aber fein vertheiltes, rothglühendes Platin kann die Vereinigung beider Gase in trockenem Zustande bewirken. Wir kennen die Schwefelsäure als Anhydrid, und in Verbindung mit mehr oder weniger Wasser in den Schwefelsäurehydraten. Die sogenannten Polythionsäuren verwandeln sich sämmtlich schon durch einfache Temperaturerhöhung oder durch Einwirkung von Chlorgas, Salpetersäure u. s. w. in Schwefelsäure; ebenso die Schwefelmetalle.

Nach Mahla¹⁾ sind auch einige Metalloxyde, wenn dieselben bis zum schwachen Glühen erhitzt werden, im Stande, die Vereinigung von schwefligsaurem Gas und Sauerstoffgas zu bewirken. Erhitzt man z. B. Kupferoxyd, Eisenoxyd oder Chromoxyd, jedes für sich, in einem Glasrohre und leitet das wohlgetrocknete Gasgemenge darüber, so beobachtet man sogleich die Bildung dicker, weisser Nebel von Schwefelsäure. Ganz besonders kräftig wirkt in dieser Beziehung ein durch Fällung bereitete Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd. Eine und dieselbe Menge von Oxyd scheint hierbei unbegrenzte Mengen der Gase in Schwefelsäure überführen zu können.

A. Schwefelsäureanhydrid.

Wasserfreie Schwefelsäure. Formel: SO_2 oder S_2O_5 . Man stellt dieselbe gewöhnlich aus dem rauchenden Nordhäuser Vitriolöl dar. Zu diesem Zwecke erhitzt man dasselbe gelinde in einer Retorte mit gut abgekühlter Vorlage, wobei die wasserfreie Säure sich in der letzteren zu einer krystallinischen asbestartigen Masse verdichtet. Man darf jedoch die Temperatur nicht zu hoch steigern und muss nach einiger Zeit die Vorlage wechseln, weil später wasserhaltige Schwefelsäure mit überdestillirt. — Nach Osann²⁾ erhält man eine grössere Ausbeute von Anhydrid und die Destillation geht leichter, wenn man in die Retorte mit rauchender Schwefelsäure einen zusammengewickelten Platindraht bringt, dessen eines Ende den Boden berührt, während das andere über den Boden der Flüssigkeit herausragt; Osann destillirt so über einer Lampe mit doppeltem Luftzuge. Nach Prelier erhitzt man zur Darstellung wasserfreier Schwefelsäure saures schwefelsaures Natron, und legt, sobald die übergehenden Tropfen beim Herabfallen in Wasser zischen, eine trockene Vorlage vor. — Schwefelsaures Eisenoxyd, auf gleiche Weise behandelt, liefert ebenfalls wasserfreie Schwefelsäure; gerade so verhält sich auch das trockene schwefelsaure Platinoxyd in höherer Temperatur. Auch bei der trockenen Destillation von schwefelsaurem Antimonoxyd und schwefelsaurem Wismuthoxyd soll wasserfreie oder doch wenigstens eine sehr stark rauchende Schwefelsäure erhalten werden. — Nach Barreswil bildet sich wasserfreie Schwefelsäure auch bei der Destillation von concentrirter Schwefelsäure mit wasserfreier Phosphorsäure; das Hydratwasser der Schwefelsäure tritt hierbei an die wasserfreie Phosphorsäure, so dass man im Rückstande glasige Phosphorsäure behält. Zur Darstellung der wasserfreien Schwefelsäure

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXI, S. 255.

²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVI, S. 442.

auch in grösseren Mengen leitet man, nach Piria¹⁾, Sauerstoff aus einem Gasometer und schweflige Säure aus einem Gasentwicklungsapparat, in welchem verdünnte Schwefelsäure langsam zu einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Natron tritt, zuerst durch concentrirte Schwefelsäure, darauf über Bimsstein, welcher mit Schwefelsäure befeuchtet ist, und endlich durch ein Glasrohr, welches mit Platinschwamm oder mit platinirtem Bimsstein gefüllt ist und in einem Verbrennungssofen erhitzt wird.

Die wasserfreie Schwefelsäure bildet eine zähe, faserige, krystallinische, asbestartige Masse von federartigen oder sternförmigen Gruppierungen, welche sich zwischen den Fingern wie Wachs kneten lässt. Ihr specif. Gewicht beträgt bei 13° C. 1,9546 (Morveau), bei 20° C. 1,97 (Bussy); sie schmilzt zwischen 12° und 19° C. (Vogel), zwischen 22° und 24° C. (Fischer); nach Bussy liegt der Schmelzpunkt etwas unter 25° C. Marignac²⁾, der sich in neuester Zeit mit der Bestimmung desselben beschäftigt hat, erhielt so wenig übereinstimmende Resultate, dass er es für wahrscheinlich hält, dass dieselbe verschiedene Modificationen von sehr differirendem Schmelzpunkte bilde. So beobachtete er, dass die reine, wasserfreie Säure bald den Schmelzpunkt bei 15° bis 18° C. zeigte, und sich bei 100° C. rasch verflüchtigte, während dieselbe in anderen Fällen bei der letztern Temperatur noch längere Zeit fest blieb und sich nur langsam verflüchtigte. Unmittelbar nach dem Erstarren liegt ihr Schmelzpunkt niedriger, aber nach einigen Tagen ist sie schwerer schmelzbar geworden. Marignac ist daher geneigt, zwei Modificationen der wasserfreien Schwefelsäure anzunehmen, eine bei 18° C. schmelzende, welche bei der Destillation und dem Schmelzen der andern Modification entsteht und einmal erstarrt bald in die letztere übergeht, und dann diese andere, erst bei etwa 100° C. schmelzende Modification, welche wahrscheinlich nur schmilzt, um durch Verflüchtigung in die erste Modification überzugehen. Sie bildet dann ein Liquidum, welches dünner als Vitriolöl und im reinen Zustande wahrscheinlich farblos ist, in der Regel aber durch organische Substanzen etwas bräunlich gefärbt erscheint. Bei ungefähr 35° C. fängt sie an zu sieden und verwandelt sich in einen farblosen Dampf von 3,0 specif. Gewicht (in 1 Vol. Säuredampf daher 0,5 Vol. Schwefel und 1,5 Vol. Sauerstoff, danach berechnet 2,76) (Mitscherlich), welcher mit der atmosphärischen Feuchtigkeit dicke weisse Nebel bildet. Die feste Säure kann eine Zeit lang zwischen trockenen Fingern gehalten werden, verursacht aber bald einen empfindlichen Schmerz. Sie hat eine äusserst energische Verwandtschaft zu dem Wasser und verursacht, in Berührung damit gebracht, ein heftiges Zischen wie beim Eintauchen eines glühenden Metalls in Wasser; gleichzeitig findet dabei eine sehr bedeutende Wärmeentwicklung statt. Niemals darf man Wasser zu der wasserfreien Säure tröpfeln, sondern muss stets umgekehrt die Säure in Wasser werfen, weil sonst die Masse unfehlbar umhergeschleudert werden würde. Holz, Papier, sowie überhaupt organische Körper, werden in Folge der energischen Wasserentziehung augenblicklich davon zerstört und verkohlt; sie wirkt daher äusserst giftig. Die wässrige Lösung derselben schmeckt stark sauer und röthet Lackmus, während die

¹⁾ Cimento T. II, p. 293; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 308.

²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVIII, S. 228; Arch. phys. nat. T. XXII, p. 225.

wasserfreie Säure auf trockenes Lackmus keine Reaction ausübt. Das Anhydrid löst sich in wasserfreiem Schwefelkohlentoff, die klare Lösung raucht an der Luft, und ertarrt in der Kälte zu einer verfilzten, an der Luft zerfliessenden Krystallmasse.

Der Dampf der wasserfreien Schwefelsäure wird in starker Rothglühhitze in schweflige Säure und Sauerstoff zerlegt; kommt derselbe in Berührung mit erhitztem Aetzbaryt oder Aetzkalk, so wird die Masse in Folge der äusserst heftigen Absorption hellglühend, indem sich jene Oxyde dabei in schwefelsaure Salze verwandeln. Phosphor entzündet sich in dem Dampfe der wasserfreien Schwefelsäure schon bei gewöhnlicher Temperatur; der Schwefel schlägt sich hierbei in Form einer dicken Kruste nieder (Vogel). Leitet man Phosphorwasserstoffgas bei gewöhnlicher Temperatur über wasserfreie Schwefelsäure, so findet eine reichliche Entwicklung von schwefliger Säure statt, während sich die Wandungen des Gefässes mit Phosphoroxyd beschlagen (H. Rose). Ausserdem entstehen hierbei, nach Aimé, gelbe Dämpfe, welche sich zu einem Pulver von gleicher Farbe verdichten; letzteres verwandelt sich binnen 24 Stunden in ein blaues Liquidum, eine Lösung von Schwefel in wasserfreier Schwefelsäure. Trockener Schwefelwasserstoff zersetzt die wasserfreie Schwefelsäure, die Säure färbt sich blau; es bildet sich Wasser und Schwefel wird abgeschieden (Geuther). — Metallisches Quecksilber entzieht der Säure in höherer Temperatur Sauerstoff, so dass schweflige Säure frei wird; gleichzeitig verbindet sich aber das gebildete Quecksilberoxyd mit einem weiteren Aequivalent Schwefelsäure zu schwefelsaurem Quecksilberoxyd. — Rothglühendes Eisen zersetzt die Dämpfe der wasserfreien Schwefelsäure unter Bildung von Schwefeleisen und Eisenoxyduloxyd; Zink verwandelt sich unter gleichen Verhältnissen in Schwefelzink und Zinkoxyd (Albert d'Heureuse).

Nach Geuther¹⁾ wird die wasserfreie Schwefelsäure durch den galvanischen Strom nicht zerlegt, selbst nicht bei Anwendung von 14 Bunsen'schen Elementen. Vermischt man dagegen die wasserfreie Säure mit verschiedenen Mengen des Monohydrats, so findet eine directe Zerlegung der Schwefelsäure durch den Strom in Schwefel und Sauerstoff statt, der erstere scheidet sich am negativen, der letztere am positiven Pole ab. Es hängt hierbei ganz von der Concentration der Flüssigkeit ab, ob dieser Vorgang noch von einer secundären Wasserzersetzung und in Folge dieser von dem Auftreten von schwefliger Säure begleitet ist. Dies ist besonders der Fall, wenn man ein Gemisch aus 3 Thln. wasserfreier Schwefelsäure und 1 Thl. Monohydrat nimmt, oder noch viel lebhafter bei Anwendung von 2 oder 1 Thl. wasserfreier Säure auf 1 Thl. Monohydrat. Am positiven Pole findet alsdann eine lebhafte Sauerstoffentwicklung statt; am negativen Pole ist die Gasentwicklung schwach. Nach einiger Zeit zeigen sich aber hier blaue Streifen von ausgeschiedenem Schwefel und zugleich bemerkt man den Geruch nach schwefliger Säure. In dem Maasse als bei längerer Einwirkung des Stromes die Temperatur der Flüssigkeit steigt, vermehrt sich auch die Gasentwicklung am negativen Pole und damit zugleich das Auftreten der schwefligen Säure, unter Verschwinden der blauen Färbung.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 130.

Verbindungen der wasserfreien Schwefelsäure mit Schwefel. Nach Vogel verbindet sich die wasserfreie Schwefelsäure in mehreren Verhältnissen mit Schwefel und bildet damit eine braune, eine grüne und eine blaue Verbindung. Die erste enthält am meisten, die letzte am wenigsten Schwefel. Sie geben sämmtlich beim Erhitzen schweflige Säure, bisweilen auch wasserfreie Schwefelsäure aus, während Schwefelsäurehydrat zurückbleibt. In Berührung mit Wasser verwandeln sich dieselben unter bedeutender Wärmeentwicklung in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. Sie entstehen, nach Wachs, im Allgemeinen, wenn man gewaschene und gut getrocknete Schwefelblumen und die feste wasserfreie Schwefelsäure in abwechselnden Schichten in eine gebogene Glasröhre bringt, letztere verschliesst und einer Temperatur von 16° bis 19° C. aussetzt. Hierbei verwandelt sich der Schwefel, unter mässiger Temperaturerhöhung und Gasentwicklung, in ein dickes rothbraunes Liquidum, welches nach einander durch Aufnahme einer grösseren Menge der Säure eine braune grüne und blaue Farbe annimmt.

Die blaue Verbindung wird erhalten durch Vereinigung von 1 Aeq. (1 Thl.) Schwefel mit 4 Aeq. (10 Thln.) Säure. Bei Anwendung eines Ueberschusses der letzteren resultirt ein Gemenge der blauen Verbindung mit unveränderter Schwefelsäure. Diese Verbindung ist eine indigblaue durchsichtige Flüssigkeit, welche bei $-22,5^{\circ}$ C. noch nicht erstarrt, im zerstreuten Tageslicht allmählig blässer wird, und nach 5 bis 6 Wochen eine bräunlich gelbe Farbe annimmt unter gleichzeitiger Ausscheidung von Schwefel. Im directen Sonnenlichte findet dieselbe Umwandlung schon binnen wenigen Stunden statt. Erhitzt man den Schenkel der Röhre, worin sich die Verbindung befindet, vorsichtig auf 56° C., während der andere Schenkel auf -10° C. abgekühlt wird, so bilden sich zwei Flüssigkeitsschichten, eine untere von bräunlicher und eine obere von weingelber Farbe. Zu gleicher Zeit geräth die Flüssigkeit ins Sieden, welches selbst bei 31° C. noch ruhig fort dauert, wobei die obere Schicht unter Abscheidung von blassgelbem Schwefel vollständig in den abgekühlten Schenkel in Form von flüssiger schwefliger Säure überdestillirt. Letztere enthält ungefähr 5 Proc. Schwefelsäure und vermischt sich nicht mit dem braunen Rückstande des andern Schenkels, sondern schwimmt als farblose Flüssigkeit darüber. Jener braune Rückstand zeigt die Eigenschaften des Vitriolöls.

Leitet man den Dampf der wasserfreien Schwefelsäure unter möglichster Vermeidung des Zutritts von Feuchtigkeit in eine Röhre, welche Schwefel enthält, und verschliesst diese darauf, so bemerkt man die Entstehung der blauen Verbindung nur an einigen Punkten; doch zersetzt sich dieselbe augenblicklich wieder unter Bildung einer dünnflüssigen Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit schwefliger Säure. Die geringste Spur von Feuchtigkeit veranlasst indessen das Auftreten einer zuerst braunen, darauf grün und endlich blau werdenden Flüssigkeit. Diese wird nach und nach blässer und verwandelt sich nach 1 bis 2 Tagen in ein farbloses Gemisch von Schwefelsäure und schwefliger Säure, welche letztere beim Oeffnen der Röhre mit Heftigkeit entweicht (Fischer). Ammoniakgas wirkt sehr energisch auf die blaue Verbindung, und verwandelt dieselbe zuerst in eine carminrothe Flüssigkeit, darauf in eine weisse Masse von Ammoniaksalzen, wel-

ehe von Wasser, unter Zurücklassung von Schwefel, gelöst werden (H. Rose).

Die grüne Verbindung entsteht durch Zusammenbringen von 6 Thln. Schwefel und 40 Thln. wasserfreier Schwefelsäure; sie bildet ein dunkelgrünes Liquidum selbst bei sehr niedriger Temperatur (Wach), nach Vogel ist dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur fest. Schon im zerstreuten Tageslicht nimmt sie bald eine braune Farbe an, während sich Schwefel in Flocken ausscheidet.

Die braune Verbindung endlich wird erhalten durch Vereinigung von 1 Thl. (1 Aeq.) Schwefel mit 5 Thln. (2 Aeq.) Schwefelsäure als Flüssigkeit, welche bei den stärksten Kältegraden nicht fest wird. Unter dem Einflusse des Tageslichts setzt sich daraus bei gewöhnlicher Temperatur innerhalb 24 Stunden Schwefel in Krystallnadeln ab. Sie siedet in der verschlossenen Röhre bei $37,5^{\circ}$ C., und trennt sich dabei in eine leichtere bräunlich gelbe und eine schwerere braune Schicht; zu gleicher Zeit destillirt flüssige schwefelige Säure mit wenig wasserfreier Schwefelsäure in den kältern Schenkel über, während in dem andern Schenkel eine Abscheidung von Schwefel stattfindet.

Die wasserfreie Schwefelsäure bildet ferner mit einem Zehntel ihres Gewichts Jod eine schöne grüne Verbindung, welche krystallisirt erhalten werden kann.

B. Schwefelsäurehydrate.

Die wasserfreie Schwefelsäure besitzt eine sehr energische Verwandtschaft zum Wasser. Obgleich sie sich in jedem Verhältniss darin löst und damit mischt, so lassen sich doch mehrere Verbindungen nach festen chemischen Proportionen, mehrere Hydrate unterscheiden:

| | |
|-----------------------------------|--|
| Subhydrat | HO.2 SO ₃ |
| Rauchende Schwefelsäure oder | |
| Nordhäuser Vitriol | HO.SO ₃ + $\frac{1}{2}$ SO ₃ |
| Monohydrat | HO.SO ₃ |
| Englische Schwefelsäure | HO.SO ₃ + $\frac{1}{2}$ HO |
| Bihydrat oder Eisöl | 2 HO.SO ₃ oder HO.SO ₃ + HO |
| Trihydrat | 3 HO.SO ₃ oder HO.SO ₃ + 2 HO. |

Wird der Wassergehalt noch grösser, so hat man verdünnte Schwefelsäure.

Diese Hydrate unterscheiden sich zwar nicht wie die Hydrate der Phosphorsäure durch eine grosse Verschiedenheit in den chemischen Eigenschaften von einander, und geben namentlich nicht, wie diese, Salze von verschiedener Zusammensetzung; dagegen nöthigt uns doch der Umstand, sie für feste chemische Verbindungen zu halten, dass sie sämmtlich von einander verschiedene, aber constante Siedepunkte zeigen, und bei Temperaturerniedrigung in festem Zustande krystallisirt erhalten werden. Die beiden wichtigsten Hydrate sind die rauchende und die englische Schwefelsäure, welche die Ausgangspunkte für die Darstellung aller anderen sowie der wasserfreien Säure selbst sind.

1. Schwefelsäuresubhydrat.

Formel: HO.2SO₃. Dasselbe bildet sich in Form einer durchsichtigen krystallinischen Masse, wenn wasserfreie Schwefelsäure mit wenig Wasser in Berührung kommt; die Einwirkung ist jedoch so heftig, dass die Vereinigung unter Feuererscheinung statt-

findet. Das Subhydrat findet sich ferner in grosser Menge in dem Nordhäuser Vitriol, und krystallisirt daraus, wenn man dasselbe unter 0° abkühlt (Mitscherlich). Es wird, nach Gmelin, auch erhalten durch anhaltendes Erhitzen der englischen Schwefelsäure bei 130° C. Für sich erhitzt, zerfällt es in wasserfreie und wasserhaltende Schwefelsäure. Nach Marignac krystallisirt dasselbe aus dem bei der Destillation des rauchenden Vitriolöls zuerst übergehenden Destillate bei gewöhnlicher Temperatur; es schmilzt bei 35° C.

2. Rauchende Schwefelsäure.

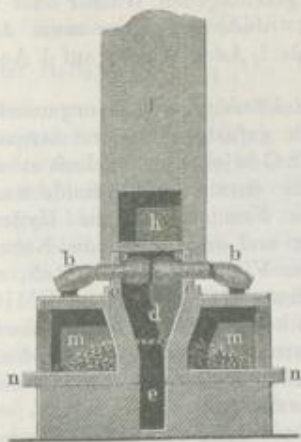
Nordhäuser, oder rauchendes Vitriolöl, sächsische Schwefelsäure. Diese Säure wurde früher vorzugsweise unweit Nordhausen am Harz dargestellt, daher auch der Name; jetzt wird sie besonders in Böhmen in grösserer Menge gewonnen. Was ihre Zusammensetzung betrifft, so kann dieselbe durch die Formel $\text{HO} \cdot \text{SO}_3 + \frac{1}{x} \text{SO}_3$ ausgedrückt werden, wonach sie ein Gemenge von Schwefelsäurehydrat mit wasserfreier Schwefelsäure ist.

Bei der Destillation des von seinem Krystallwasser zum grössten Theile befreiten Eisenvitriols findet zuerst eine Entwicklung von schwefliger Säure statt, indem das Eisenoxydul auf Kosten eines Aequivalents Sauerstoff von einem Theile der Schwefelsäure in Eisenoxyd übergeführt wird ($2 \text{FeO} \cdot \text{SO}_3$ geben $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + \text{SO}_2$), und darauf Dämpfe übergehen, welche sich in der Vorlage zu rauchendem Vitriol verdichten, so dass zuletzt nur noch reines Eisenoxyd, sogenanntes *Caput mortuum* oder *Colcothar Vitrioli*, in der Retorte zurückbleibt. Wie man aus der obigen Gleichung ersieht, wird auf diese Weise im günstigsten Falle nur die Hälfte der in dem reinen Eisenvitriol enthaltenen Schwefelsäure gewonnen; die Ausbeute wird daher bedeutend erhöht, wenn man die Oxydation des Eisenoxyduls in Eisenoxyd nicht auf Kosten des Sauerstoffs der Schwefelsäure, sondern durch den Sauerstoff der Luft bewerkstelligt, und das so gebildete schwefelsaure Eisenoxyd der Destillation unterwirft, wie dies auch in den Vitriolölfabriken geschieht. Man verwendet daselbst zur Fabrication des Vitriolöls den unreinen Eisenvitriol, welcher durch

Eindampfen der Mutterlaugen erhalten wird und hauptsächlich schwefelsaures Eisenoxyd mit wenig schwefelsaurer Thonerde enthält. Das letztere Salz verliert zwar auch in der Hitze seine Schwefelsäure, allein in Form von schwefliger Säure und Sauerstoff, so dass die Ausbeute an Schwefelsäure dadurch nicht vermehrt, wohl aber das Product durch schweflige Säure verunreinigt wird.

Die Destillation aus Eisenvitriol geschieht in den Fabriken im Grossen aus röhrenartigen Retorten von Schmelztiegelmasse, Fig. 50, *a*, in deren Hals man thönerne Vorlagen *b* von ähnlicher Form einführt, damit nichts von dem Lutum aus Thon in die Säure fallen kann. Diese Retorten liegen in

Fig. 50.



zwei Reihen so neben einander in einem Galeerenofen, dass auf jeder Seite drei über einander befindliche Reihen von Retorten unmittelbar dem Feuer ausgesetzt sind. Auf diese Weise enthält ein Galeerenofen oft 120 bis über 200 solcher Retorten, welche sämmtlich mit den Halsen eingemauert sind. Der Feuerraum *d* geht hinten in einen Schornstein aus; der hohle Raum *m* auf beiden Seiten des Feuerraumes, auf dessen Decke die Vorlagen ruhen, dient zum Entwässern des zur Destillation bestimmten Eisenvitriols. Das Füllen der Retorten geschieht mittelst blecherner Schaufeln, welche mit einer hölzernen Handhabe versehen sind; mit einem Kratzeisen nimmt man nach beendigter Destillation den Rückstand, bestehend aus unreinem Eisenoxyd, *Colcothar vitrioli* oder *Caput mortuum*, heraus.

Jede Retorte enthält etwa $2\frac{1}{2}$ Pfd. des getrockneten Eisensalzes, und die Ausbeute an Vitriolöl beträgt etwa 45 bis 50 Procent. Eine vollständige Destillation dauert 24 bis 36 Stunden. Enthält das Eisensalz noch etwas Wasser, so erhitzt man die Retorte zuerst ohne Vorlage, so lange noch Wasserdämpfe daraus entweichen; sobald Schwefelsäure übergeht, was an den dicken, weissen Nebeln leicht zu erkennen ist, legt man die Vorlage vor. Früher schlug man, bei Anwendung von ganz ausgetrocknetem Eisenvitriol, etwas Wasser in den Vorlagen vor, jetzt aber, bei dem niedrigen Preise der englischen Schwefelsäure, schlägt man vortheilhafter diese in den Vorlagen vor, und destillirt wasserfreie Schwefelsäure aus trockenem Eisensalz in dieselbe. Dies ist insofern wohl zu beachten, als alle Verunreinigungen, welche sich in der englischen Schwefelsäure finden, namentlich Blei und Arsen, auch in das daraus bereitete rauchende Vitriolöl übergehen.

In Frankreich stellt man in neuerer Zeit die rauchende Schwefelsäure durch Destillation des bei höherer Temperatur getrockneten sauren schwefelsauren Natrons dar, welche gleichfalls in thönernen Retorten ausgeführt wird; die Vorlagen sind in der Regel von Steingut.

Die Concentration des Vitriolöls, d. i. der Gehalt desselben an Schwefelsäure, hängt sowohl von dem Grade der Trockenheit des angewandten Rohmaterials ab, als auch selbstverständlich von der Menge der Säuredämpfe, welche man in dem vorgeschlagenen Wasser oder in der englischen Schwefelsäure condensirt. Jedenfalls aber muss das Vitriolöl, um rauchend zu sein, weniger als 1 Aeq. Wasser auf 1 Aeq. Schwefelsäure enthalten.

Das Nordhäuser Vitriolöl ist eine dickflüssige, durch organische Substanzen in der Regel etwas bräunlich gefärbte, äusserst ätzende und saure Flüssigkeit von etwa 1,854 specif. Gewicht; an der Luft stösst dasselbe dicke, weisse Nebel aus, indem die daraus verdunstende wasserfreie Säure mit der atmosphärischen Feuchtigkeit das Hydrat bildet, welches viel weniger flüchtig ist und in Form von Nebelbläschen sich abscheidet. Kühlt man das Vitriolöl unter 0° ab, so scheiden sich darin Krystalle des Subhydrats, $\text{HO} \cdot 2\text{SO}_3$, aus (Mitscherlich). Nach Marniac krystallisirt bei dem Erkalten von Schwefelsäure, welche auf 1 Aeq. wasserfreie Säure etwas weniger als 1 Aeq. Wasser enthält, bei -4° bis -6° C. das Monohydrat heraus, während eine an wasserfreier Säure reichere Schwefelsäure flüssig bleibt. — Nach H. Ludwig scheiden sich aus rauchender Schwefelsäure bei -10° C. Krystalle von der Zusammensetzung $3\text{HO} \cdot 4\text{SO}_3$ ab, deren

Schmelzpunkt bei 10° C. liegt (s. unten). Aus dieser geschmolzenen Masse setzen sich beim Erkalten andere Krystalle von der Zusammensetzung $6\text{HO} \cdot 7\text{SO}_3$ ab, welche bei 109,75° C. schmelzen. Bei 40° bis 50° C. siedet das Vitriolöl (Bussy), wobei wasserfreie Schwefelsäure fortgeht, während Monohydrat zurückbleibt. Den Gehalt an wasserfreier Schwefelsäure fand Wittstein bei 1,854 specif. Gewicht = 10,7 Proc. Mit wenig Wasser zusammengebracht, verwandelt es sich unter sehr starker Erhitzung in Monohydrat; tropft man dasselbe in Wasser, so hört man ein Zischen wie beim Eintauchen eines glühenden Metalls in Wasser; hierdurch unterscheidet es sich sofort von der englischen Schwefelsäure. Organische Substanzen werden augenblicklich davon zerstört resp. verkohlt.

Die Nordhäuser Schwefelsäure wird hauptsächlich in der Färberei benutzt zum Auflösen des Indigos, von welchem Farbstoff 4 Thle. derselben gerade so viel lösen, als 8 Thle. gewöhnlicher englischer Schwefelsäure. Zu vielen Zwecken, wie z. B. zur Füllung der Döbereiner'schen Zündmaschinen, ist sie jedoch ganz unbrauchbar, indem eine daraus dargestellte verdünnte Schwefelsäure, wegen des Gehalts an schwefeliger Säure, in Berührung mit Zink und Eisen nicht reines, sondern ein mit Schwefelwasserstoffgas verunreinigtes Wasserstoffgas liefert.

Im Anhang ist hier noch des Hydrats $3\text{HO} \cdot 4\text{SO}_3$ (s. oben) zu erwähnen, welches, nach Jacquelin, auch erhalten wird durch Einleiten des Dampfes von wasserfreier Schwefelsäure in sehr reines Einfach-Schwefelsäurehydrat. Selbst wenn man hierbei alle Ursachen der Färbung durch organische Stoffe vermeidet, nimmt dieses resultirende Schwefelsäurehydrat stets eine hellbraune Farbe an. Hierauf bringt man die Masse schnell zwischen zwei Platten von durchgeglühtem Porcellan und setzt dieselbe unter eine mit einer Glasplatte verschlossene Glocke über frisch bereitetes Einfach-Schwefelsäurehydrat. Nach ungefähr 14 Tagen hat sich obiges Hydrat in durchsichtigen prismatischen Krystallen ausgeschieden, welche an der Luft stark rauchen und in einem zugeschmolzenen Röhrchen bei 26° C. schmelzen.

3. Schwefelsäuremonohydrat.

Erstes Schwefelsäurehydrat. Zusammensetzung: $\text{HO} \cdot \text{SO}_3$ oder $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 = \frac{\text{S}_2\text{O}_4}{\text{H}_2}\text{O}_4$. Dieses Hydrat kann sowohl aus dem Nordhäuser rauchenden Vitriolöl, als auch aus der englischen Schwefelsäure dargestellt werden (vergl. unten). Nachdem man aus dem ersteren die wasserfreie Säure abdestillirt hat, erhitzt man die in der Retorte zurückbleibende Säure in einer Schale von Porcellan oder Platin so lange, bis der Siedepunkt nicht mehr steigt, sondern auf 326° C. constant bleibt. Alsdann hat man obiges Hydrat im unreinen Zustande; durch Destillation wird dasselbe in den meisten Fällen rein erhalten.

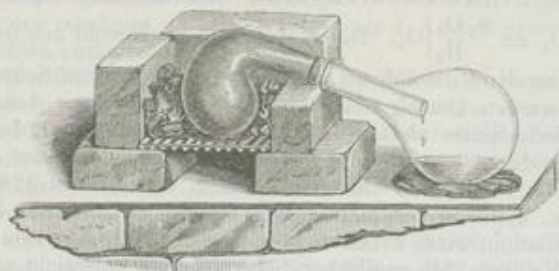
Beim Erhitzen der englischen Schwefelsäure entweicht zuerst eine verdünntere Säure unter fortwährendem Steigen des Siedepunktes. Sobald der letztere sich constant auf ungefähr 326° C. erhält, befindet sich im Rückstande das Monohydrat, welches unverändert verdampft und durch Destillation rein erhalten werden kann. Erfahrungsmässig muss man erst etwa den fünften Theil des Volumens der ursprünglichen Menge der englischen Schwefelsäure abdestilliren, um alsdann bei fort-

gesetzter Destillation in einer neuen Vorlage das reine Monohydrat zu erhalten. Natürlich muss man sich durch Beobachtung des Siedepunktes, sowie des specif. Gewichts überzeugen, ob das Destillat wirklich diese Concentration besitzt.

Früher nahm man diese Destillation der concentrirten Säure in grossen Retorten aus einer Sandcapelle vor. Da indessen Retorten von bedeutender Grösse in der Regel sehr dünn im Glase sind, namentlich in Betracht des sehr bedeutenden Gewichts der darin enthaltenen Schwefelsäure, so hat man dieselben gegen kleinere und dabei stärkere vertauscht. Um das bei der Destillation in Folge der Ausscheidung fester Körper (schwefelsaures Bleioxyd und schwefelsaures Eisenoxyd) eintretende heftige und gefährliche Stossen zu vermeiden, bringt man in die Retorte eine Spirale von Platindraht (Gay-Lussac), oder, nach Lemberg, feine Stückchen Quarz, oder man setzt der Säure in der Retorte $\frac{1}{2}$ bis $\frac{1}{3}$ ihres Gewichts wasserfreies schwefelsaures Kali oder Natron zu, destillirt $\frac{2}{3}$ bis $\frac{3}{4}$ der Säure ab und giebt dann wieder eine neue Quantität derselben hinzu. Man kann jedoch, wie Berzelius gezeigt hat, die Destillation der Schwefelsäure unmittelbar über freiem Feuer vornehmen, ohne dass selbst bei Ausscheidung von schwefelsaurem Bleioxyd und schwefelsaurem Eisenoxyd während dieser Operation irgend welches Stossen erfolgt, wenn man Sorge trägt, dass das Sieden nicht vom Boden, sondern von den Seitenwänden der Retorte aus stattfindet. Zu diesem Ende stellt man die Retorte auf einen oben abgeschnittenen, sehr stumpfen Kegel von Blech, so dass der Boden in dem Ausschnitte liegt und also nicht von dem Feuer getroffen wird, oder noch besser, man legt die Retorte auf eine Blechröhre oder Thonröhre von entsprechender Weite, welche auf den Rost eines Windofens gestellt wird. Will man die Destillation in einem Sandbade vornehmen, so richtet man es so ein, dass unter der Retorte die Sandschichte viel stärker ist als an den Seiten, damit das Sieden von hier und nicht vom Boden aus erfolgt. Nach einem andern Vorschlag soll man zu demselben Zweck unter die Retorte Asche (als schlechten Wärmeleiter) bringen, und an die Seiten Sand.

Sehr zweckmässig, mit der grössten Sicherheit und einem verhältnissmässig sehr geringen Aufwand an Kohlen lässt sich die Destillation

Fig. 51.



aus einer mit Lehm beschlagenen Retorte über freiem Feuer ausführen, Fig. 51¹⁾. Die Retorte liegt in einem aus einem Rost und Ziegelsteinen zu-

¹⁾ Nach Otto ist es vortheilhaft, zu den ersten Anstrichen einen Lehmbrei zu nehmen, welcher etwas kohlen-saures Natron oder Borax enthält, indem man dem

sammengestellten Feuerloche auf einem umgekehrten Schmelztiegeldeckel, welcher die directe Einwirkung des Feuers auf den Boden verhindert. Der Retortenhals muss bis in den Bauch der Vorlage reichen, damit die übergehenden Dämpfe nicht direct den Hals der Vorlage treffen, und damit die übergehenden Tropfen in die schon überdestillirte Säure fallen. Damit die Vorlage nicht unmittelbar mit dem heissen Retortenhalse in Berührung kommt, bringt man zwischen beide eine Schicht von faserigem Asbest. Das Feuer muss so regulirt werden, dass die übergehenden Dämpfe vollständig condensirt werden. Die Vorlage legt man zweckmässig zur Abkühlung in eine Schale mit kaltem Wasser. Wittstein hat es vorthellhaft gefunden, in die Retorte mit Schwefelsäure einen Glasstab zu bringen, der über die Oberfläche der Säure hervorragend; die Destillation soll so leichter von statten gehen. Osann bringt einen Platindraht in die Säure, der den Boden der Retorte berührt und zugleich über die Oberfläche der Säure hervorragend; man kann die Destillation nach ihm dann über einer Lampe mit doppeltem Luftzug vornehmen.

Das Schwefelsäurehydrat ist eine farblose und geruchlose Flüssigkeit von ölarziger Consistenz, welche an der Luft nicht raucht. Das specif. Gewicht beträgt bei 15° C. 1,8426 (Bineau); der Siedepunkt liegt bei 326° C. (Dalton), nach Jacquelin bei 310° C., nach andern Angaben bei 320° C. In offenen Gefässen erstarrt dasselbe beim Umrühren bei 0°, in zugeschmolzenen Glasröhren dagegen noch nicht bei — 40° C. (Jacquelin). Nach den neusten Versuchen von Marignac erhält man das Hydrat $\text{HO} \cdot \text{SO}_3$ weder beim Erhitzen der rauchenden, noch der englischen Schwefelsäure, sondern es bleibt eine Säure von etwas grösserem Wassergehalte, von ungefähr $1\frac{1}{12}$ bis $1\frac{1}{3}$ Aeq. Wasser. Diese letztere aber, auf ungefähr 0° abgekühlt, giebt grosse prismatische Krystalle des Monohydrats, welche, nachdem die Mutterlauge abgetropft ist, durch wiederholtes Schmelzen und Erkalten rein zu erhalten sind. Dieses Hydrat schmilzt bei 10°,5 C., aber es besitzt im hohen Grade die Fähigkeit, noch unter dieser Temperatur flüssig zu bleiben. Selbst durch Schütteln wird die Krystallisation nicht befördert. Bringt man aber einen Krystall in die flüssige Säure, so erstarrt dieselbe augenblicklich, und die Temperatur steigt dabei auf 10°,5 C. Eine sehr geringe Menge Wasser erniedrigt den Schmelzpunkt auf 0°. Bemerkenswerth ist, dass das Monohydrat beim Erhitzen in einer Retorte etwa 3 Proc. wasserfreie Schwefelsäure ausgiebt, unter Zurücklassung der Säure von ungefähr $1\frac{1}{12}$ Aeq. Wassergehalt, woher es auch rührt, dass weder rauchende, noch englische Schwefelsäure dieses Hydrat hinterlassen. Es raucht nicht an der Luft bei gewöhnlicher Temperatur, aber schon bei 30° bis 40° C. zeigen sich Nebel. Das Sieden beginnt bei etwa 290° C.; das Thermometer steigt aber rasch bis ungefähr 338° C., wo dann nicht mehr Dämpfe von wasserfreier Säure übergehen (Marignac).

Das *Acidum sulfuricum rectificatum* der Officinen, welches durch Rectification der englischen Schwefelsäure dargestellt wird, enthält meistens

Wasser zum Anrühren des Lehms eines jener Salze zusetzt. Dieselben kitten in hoher Temperatur die Theilchen des Beschlages und befestigen dieselben an dem Glase. Der Beschlage braucht nur einige Linien dick zu sein, und muss den Bauch sowie den Theil des Retortenhalses umhüllen, welcher von den heissen Gasen des Feuers getroffen werden kann.

etwas mehr Wasser als das Einfach-Hydrat, und hat in der Regel ein specif. Gewicht von 1,82 bis 1,83, sowie einen dieser Concentration entsprechenden niedrigeren Siedepunkt. In Betreff der Prüfung auf ihre Reinheit gilt dasselbe, wie bei der englischen Schwefelsäure (s. diese, S. 499).

4. Englische Schwefelsäure,

concentrirte Schwefelsäure. Englisch oder gewöhnliches, nicht rauchendes Vitriolöl, *Acidum sulphuricum anglicum*. Zusammensetzung: $\text{HO} \cdot \text{SO}_3 + \frac{1}{x} \text{HO}$. In weit grösserem Maassstabe als durch Destillation von Eisenvitriol, gewinnt man Schwefelsäure durch unmittelbare Oxydation des Schwefels, resp. der schwefligen Säure. Weil diese Bereitungsweise im Grossen zuerst in England angewendet wurde, so erhielt die dadurch erzielte Säure den Namen «englische Schwefelsäure».

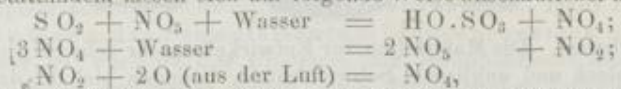
Durch Verbrennung von Schwefel in Sauerstoffgas oder in atmosphärischer Luft entsteht immer nur schweflige Säure; letztere kann jedoch auf mehrfache Weise in Schwefelsäure übergeführt werden. So bildet sich, nach Philipps, Schwefelsäure, wenn man ein Gemenge von gasförmiger schwefliger Säure und atmosphärischer Luft bei erhöhter Temperatur über Platinschwamm oder auch über dichtes Platin mit absolut reiner Oberfläche leitet. Dieser Chemiker gründete hierauf eine Methode zur Darstellung der englischen Schwefelsäure im Grossen, welche jedoch bis jetzt noch nicht zur Anwendung gekommen ist. Man treibt hiernach die durch Verbrennen von Schwefel oder durch Rösten von Schwefelkies erzeugte schweflige Säure, gemengt mit einem Ueberchusse von atmosphärischer Luft, mittelst eines Gebläses durch eine erhitzte Röhre, welche mit Platinschwamm oder Kugeln aus feinem Platindraht gefüllt ist. Zur Verdichtung der mit Stiekgas und atmosphärischer Luft gemengten Schwefelsäuredämpfe lässt man dieselben in einen langen, engen, aufrechten bleiernen Cylinder treten, welcher mit Kieselsteinen angefüllt ist, die man durch einen continuirlichen dünnen Strahl von Wasser feucht erhält.

Eine dem Platin ähnliche Wirkung zeigen manche poröse Körper, sowie manche Metalloxyde. So hat vor einigen Jahren Schneider in Belgien die Erfindung gemacht, die Schwefelsäure auf sehr einfache Weise so darzustellen, dass er das Gemenge von schwefliger Säure und atmosphärischer Luft durch ein System von Röhren leitet, welche mit besonders präparirtem, vielleicht platinirtem (es ist hierüber nichts Näheres angegeben) Bimsstein gefüllt sind. Man erhält hierbei ein sehr reines Product. — Besondere Beachtung für die Bereitung der Schwefelsäure im Grossen verdient die bereits erwähnte, von Mahla beobachtete leichte Bildungsweise derselben bei dem Ueberleiten von trockenem Schwefligsäuregas und Luft über ein durch Fällung erhaltenes, erhitztes Gemenge von Kupferoxyd und Chromoxyd (s. S. 480).

Alle diese Methoden haben noch keine praktische Anwendung gefunden, die einzige bis jetzt im Grossen und allgemein gebräuchliche Darstellungsmethode der englischen Schwefelsäure gründet sich auf die Wechselwirkung zwischen Schwefligsäuregas, Salpetersäure, Wasser und Sauerstoff, in Folge deren, wenigstens nach der Theorie, eine fast unbegrenzte Menge des ersteren durch ein Minimum Salpetersäure ununterbrochen in Schwefelsäure übergeführt werden kann.

Clement und Désormes waren es, welche zuerst die richtige Erklärung dieses für die Technik so bedeutenden und wichtigen Processes gaben. Trifft nämlich Schwefeligsäuregas mit concentrirter Salpetersäure (von 1,38 specif. Gewicht) zusammen, so oxydirt sich 1 Aeq. schweflige Säure auf Kosten eines Aequivalents Sauerstoffs der Salpetersäure zu Schwefelsäure. Die hierbei gleichzeitig auftretenden Dämpfe von Untersalpetersäure und die vorhandene überschüssige schweflige Säure wirken nun nicht weiter auf einander ein; lässt man jedoch zu diesem Gasgemenge Wasserdampf treten, so zerlegt sich bekanntlich die Untersalpetersäure in der Weise, dass aus 3 Aeq. derselben 2 Aeq. Salpetersäure und 1 Aeq. Stickoxydgas entstehen, und es kann dann eine weitere Menge schwefliger Säure durch die gebildete Salpetersäure oxydirt werden. Dieser Cyclus von Zersetzungen wiederholt sich so lange, bis nach Verlauf einer bestimmten Zeit, in Folge der allmähigen Desoxydation des grössten Theils der ursprünglichen Salpetersäuremenge zu Stickoxydgas, sich nur noch ein Minimum derselben regeneriren kann. Ist jedoch zugleich auch eine gewisse Menge Sauerstoff oder atmosphärische Luft vorhanden, so wird das Stickoxydgas im Augenblicke seiner Entstehung aus Untersalpetersäure und Wasser sofort auch wieder in Untersalpetersäure verwandelt durch Aufnahme des vorhandenen Sauerstoffs, so dass nun der unbegrenzten Regeneration der Salpetersäure und folglich auch der Bildung einer unbegrenzten Menge von Schwefelsäure aus einer und derselben geringen Menge von Salpetersäure theoretisch Nichts im Wege steht. Sobald der Process der Schwefelsäurebildung durch ein Minimum von Salpetersäure einmal eingeleitet ist, so wird unter Erfüllung der übrigen Bedingungen, im ferneren Verlaufe des Processes nur der von dem Stickoxydgas aus der Luft aufgenommene Sauerstoff zur weiteren Bildung der Schwefelsäure verwendet.

Diese Vorgänge, wie sie aber nur bei Gegenwart von hinreichend Wasser stattfinden, lassen sich auf folgende Weise anschaulicher machen,



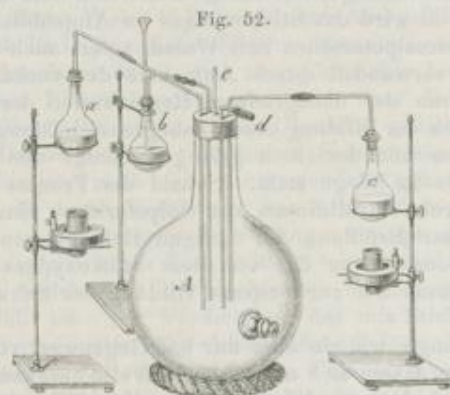
welche letztere Säure durch Wasser wieder sofort in Salpetersäure und Stickoxyd zersetzt wird.

Die Salpetersäure wird also durch schweflige Säure zu Untersalpetersäure (NO_2) reducirt, welche unter Einfluss des Wassers in Salpetersäure und Stickoxyd zerfällt; das letztere geht durch Aufnahme von Sauerstoff aus der Luft seinerseits wieder in Untersalpetersäure über, welche dann auch durch Wasser zersetzt wird, wobei wieder Stickoxyd frei wird, das bei nacheinander folgender Einwirkung von Luft und Wasser wieder neue Mengen Salpetersäure giebt. Es geht hier also unter Einfluss von Luft und Wasser nach und nach alle Untersalpetersäure in Salpetersäure über. Die Umwandlung von Stickoxyd in Untersalpetersäure ist also einestheils an das Vorhandensein einer hinreichenden Menge Luft und Wassers geknüpft und für den dauernden Verlauf der Schwefelsäurebildung unbedingt nöthig, weil bei Mangel an Wasser die gebildete concentrirte Schwefelsäure den Dampf der Untersalpetersäure mit grosser Begierde absorbirt, und sich damit zu einer krystallinischen Verbindung, den sogenannten Bleikammerkrystallen (s. S. 506), vereinigt. Die so gebundene Untersalpetersäure, resp. salpetrige

Säure, ist dann für den weiteren Process verloren. Bei Mangel an Luft oxydirt sich das Stickoxyd nicht wieder. Nach der älteren Ansicht giebt die Untersalpetersäure mit schwefliger Säure und Wasser Schwefelsäure und Stickoxyd ($2\text{SO}_2 + \text{NO}_4 = 2\text{SO}_3 + \text{NO}_2$), und ist hiernach also die Untersalpetersäure unmittelbar das Oxydationsmittel.

Die wesentlichsten Erfordernisse zur Darstellung der Schwefelsäure sind also: schweflige Säure, Stickoxydgas, Sauerstoff (atmosphärische Luft) und Wasser; das Stickoxydgas bildet den Vermittler, durch welchen der Sauerstoff der Luft zur schwefligen Säure gelangt. Man erhält es in den Fabriken stets durch Zersetzung von Salpetersäure. Die schweflige Säure wird meistens durch Verbrennen von Rohschwefel gewonnen; seit mehreren Jahren verwendet man hiezu an einigen Orten auch Schwefelkies, FeS_2 .

Das Wesentlichste der im Vorhergehenden mitgetheilten Theorie der Schwefelsäurebildung lässt sich mit Hilfe des Apparates Fig. 52 ver-



anschaulichen. Die Materialien zur Entwicklung der schwefligen Säure; Kupferblech und englische Schwefelsäure, befinden sich in dem kleinen Kolben *a*. Der Kolben *b* dient zur Entwicklung von Stickoxydgas; derselbe enthält ebenfalls Kupfer und so viel Wasser, dass dadurch die untere Oeffnung der Trichterröhre, die fast auf den Boden reicht, abgesperrt ist. Zur Entwicklung des Stickoxydgases gießt man wässrige Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht durch die Trichterröhre ein. Der Kolben *c* enthält das zur Bildung des Wasserdampfes nöthige Wasser. In dem Ballon *A* treten die schweflige Säure, der Untersalpetersäuredampf, Wasserdampf und die atmosphärische Luft in Wechselwirkung. Derselbe ist mit einem Kork oder einem Stöpsel aus Speckstein verschlossen, durch welchen, wie die Figur zeigt, fünf Glasröhren hindurchgehen. Drei derselben werden mittelst Röhren aus vulcanisirtem Kautschuk mit den kleinen Kolben *a*, *b* und *c* in Verbindung gesetzt; an die vierte Röhre *d* wird ein sich trichterförmig erweiterndes Kautschukrohr befestigt, welches zur Aufnahme der Düse eines Handblasbalges dient, wenn man Luft in den Ballon treiben will, oder es wird diese Röhre mit einem Luft enthaltenden Gasometer verbunden. Die fünfte Röhre *e* endlich gestattet dem bei dem Prozesse zurückbleibenden Stickstoff der Luft einen Ausweg.

Ist der Apparat gehörig zusammengestellt, so erhitzt man zuerst den Kolben *a* und giebt, sobald die Entwicklung der schwefligen Säure beginnt, durch die Trichterröhre des Kolbens *b* Salpetersäure auf das Kupfer, zur Entwicklung von Stickoxydgas. Sobald das letztere in den Ballon tritt, bildet es sofort mit dem atmosphärischen Sauerstoff rothe Dämpfe von Untersalpetersäure. Wenn nun das Schwefligsäuregas in den Ballon eintritt, so findet, wenn der Ballon sowie die Gase vollkommen trocken sind, nicht die geringste Einwirkung statt. Lässt man aber durch Erhitzen des Kolbens *c* ein wenig Wasserdampf hinzutreten, so beobachtet man sofort die Entstehung der erwähnten krystallisirten Verbindung, $\text{NO}_3 \cdot 2 \text{SO}_3$ (s. Bleikammerkrystalle unter Substitutionsproducten der Schwefelsäure S. 506), welche die Wandungen des Ballons überzieht oder in Flittern oder als Nebel niederfällt. Dies ist der fehlerhafte Schwefelsäurebildungsprocess, welcher stets in Folge einer unzulänglichen Menge von Wasser eintritt. Vermehrt man jedoch nun den Zutritt des Wasserdampfes oder giesst man etwas Wasser durch die Röhre *e* in den Ballon, so werden jene Bleikammerkrystalle unter lebhaftem Aufbrausen in Stickoxyd und in salpetersäurehaltige, verdünnte Schwefelsäure zersetzt; letztere verwandelt sich bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Schwefligsäuregas in reine, salpetersäurefreie, verdünnte Schwefelsäure, ebenfalls unter Entwicklung von Stickoxydgas, da hier verdünnte Salpetersäure und schweflige Säure auf einander wirken. Auf diese Weise ist das Resultat des fehlerhaften Processes verbessert worden. Befindet sich daher gleich von Anfang an eine hinreichende Menge Wasser in dem Ballon, entweder indem man die Wandungen desselben stark mit Wasser befeuchtet oder mit der schwefligen Säure und dem Stickoxydgase sogleich eine grössere Menge von Wasserdampf eintreten lässt, so leuchtet ein, dass alsdann jene krystallisirte Verbindung gar nicht entstehen kann; das Endresultat der Wechselwirkung ist dann eine zwar verdünntere, aber reine salpetersäurefreie Schwefelsäure und Stickoxydgas. Dies ist der normale Gang des Schwefelsäurebildungsprocesses.

Wenn im Verlaufe des Processes der atmosphärische Sauerstoff nach und nach verbraucht wurde, ohne durch frischen Luftzutritt erneuert worden zu sein, so kann natürlich die Bildung von Untersalpetersäure nicht mehr erfolgen; der Ballon enthält dann ein Gemenge von Stickoxydgas, Stickgas und schwefliger Säure und die Schwefelsäurebildung muss aufhören. Bläst man dann durch die Röhre *d* mittelst eines Blasebalges wieder frische atmosphärische Luft ein, so bemerkt man sofort wieder die Bildung rother Dämpfe von Untersalpetersäure, und der Process kann, unter Erfüllung der übrigen Bedingungen, wieder seinen normalen Fortgang nehmen, d. h. ohne dass rothe Dämpfe sichtbar werden, weil jetzt die Bildung der Untersalpetersäure wieder zusammenfällt mit ihrer Zersetzung.

Bei aufmerksamer Verfolgung dieses ganzen Processes wird man es auch erklärlich finden, warum in der Praxis nicht eine und dieselbe geringe Menge von Stickoxydgas resp. Salpetersäure hinreichen kann, um eine unendliche Menge von schwefliger Säure in Schwefelsäure überzuführen. Es ist dies einmal in dem Stickstoffgehalt der atmosphärischen Luft begründet, wodurch ein unvermeidlicher Verlust an Stickoxydgas resultirt. Da nämlich letzteres, wenn es bei der Schwefelsäurebildung frei wird, sich dem Stickstoff beimengt, so wird es bei dem Einblasen von neuer

Luft in den Ballon mit dem aus *e* entweichenden Stickstoffgas wenigstens theilweise, soweit es nämlich nicht in Untersalpetersäure resp. Salpetersäure sich verwandelt, mit entweichen, so dass man genöthigt ist, von Zeit zu Zeit eine neue Menge Stickoxydgas in dem Kolben *b* zu entwickeln. Andererseits verliert aber das Stickoxydgas, selbst wenn auch nur augenblicklicher Mangel an Luft eintritt, 1 Aeq. Sauerstoff, und verwandelt sich in Stickoxydul, welches letztere an den obigen chemischen Processen keinen Antheil mehr nimmt. Hierin liegt also eine zweite Ursache des Verlustes an Stickoxydgas für den Schwefelsäurebildungsprocess. Auf welche Weise man in der Praxis diesem Uebelstande zum Theile begegnet, soll weiter unten mitgetheilt werden.

Wäre die Luft reines Sauerstoffgas, so würde man allerdings im Stande sein, mit einem Minimum von Stickoxydgas eine unbegrenzte Menge schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln, wie sich durch obigen Apparat leicht zeigen lässt, wenn man die Röhre *d* mit einem Gasometer in Verbindung setzt, welches reines Sauerstoffgas enthält, und wenn man dann anfangs den Ballon mit Sauerstoff anfüllt. Schwefligsäuregas, Sauerstoffgas und Wasserdampf wirken nicht im mindesten auf einander ein, sobald aber zu diesem Gemenge nur eine einzige Blase Stickoxydgas tritt, so wird die schweflige Säure augenblicklich in Schwefelsäure übergeführt, und das Stickoxydgas findet sich unverändert wieder. Durch diesen Versuch erhält man erst die richtige Vorstellung von der wichtigen Rolle, welche das Stickoxyd bei diesem Prozesse spielt.

Dass man in dem Kolben *b* anstatt der Materialien zur Entwicklung von Stickoxydgas auch bloss concentrirte Salpetersäure bringen kann, ist selbstverständlich. Sobald beim Erhitzen die Dämpfe desselben mit dem Schwefligsäuregas in dem Ballon zusammentreffen, erfolgt sogleich die Bildung von Untersalpetersäuredämpfen, und der Process verläuft, wie bereits oben angegeben. Nur darf man in diesem Falle keine Röhren von vulcanisirtem Kautschuk anwenden zur Verbindung des Kolbens *b* mit dem Ballon.

Die durch gegenseitige Einwirkung von schwefliger Säure, Luft, Salpetersäure oder Stickoxyd und Wasserdampf erhaltene wässrige Säure, deren Fabrikation eingehender unter Schwefelsäure, Fabrikation der englischen (s. d. Art., S. 635 u. folgd.), beschrieben ist, wird durch Abdampfen concentrirt, und kommt dann im Handel unter dem angegebenen Namen als eine dickflüssige, ölarartige, farblose oder durch organische Substanzen etwas braun gefärbte Flüssigkeit von stark saurem Geschmack, welche sehr ätzend und corrodirend wirkt. Beim Vermischen derselben mit Wasser entsteht eine beträchtliche Temperaturerhöhung. Ueber die Wärmemengen, welche sich beim Vermischen der Schwefelsäurehydrate mit verschiedenen Mengen von Wasser entwickeln, haben Hess, Graham, Abria, Favre und Silbermann, sowie Thomson eine Reihe von Versuchen angestellt, deren Resultate in nachfolgenden Tabellen zusammengestellt sind ¹⁾.

¹⁾ Liebig u. Kopp, Jahresber. f. 1850, S. 31.

| | Hess. | Graham. | Abria. | Favre und Silbermann. |
|---|-------|---------|--------|-----------------------|
| $\text{SO}_3 + \text{HO}$ | 6 a | — | 6,02 a | — |
| $\text{SO}_3 \cdot \text{HO} + \text{HO}$ | 2 a | 2 a | 2,00 a | 2,00 a |
| $\text{SO}_3 \cdot 2\text{HO} + \text{HO}$ | a | 0,72 a | 0,95 a | 0,93 a |
| $\text{SO}_3 \cdot 3\text{HO} + \text{HO}$ | — | — | 0,57 a | 0,53 a |
| $\text{SO}_3 \cdot 4\text{HO} + \text{HO}$ | — | — | 0,35 a | 0,32 a |
| $\text{SO}_3 \cdot 5\text{HO} + \text{HO}$ | — | — | 0,22 a | 0,26 a |
| $3\text{HO} \cdot \text{SO}_3 + 3\text{HO}_2$ | a | 1,35 a | — | — |
| $\text{SO}_3 \cdot 6\text{HO} + x\text{HO}$ | a | 1,18 a | — | — |

Die Einheit a ist bei den verschiedenen Forschern nicht dieselbe; Hess fand zuerst $a = 38,9$, später $= 44,26$ und hierauf $46,55$; bei Abria ist $a = 39,33$, bei Favre und Silbermann $= 32,55$. Graham hat die Einheit gar nicht bestimmt.

Wärmeentwicklung beim Vermischen von 1 Gramm Einfach-Schwefelsäurehydrat, $\text{HO} \cdot \text{SO}_3$, mit Wasser, in Wärmeeinheiten (W. E.) nach Favre und Silbermann ¹⁾.

| | W. E. | | W. E. |
|--|-------|-------------------|-------|
| mit dem ersten $\frac{1}{8}$ Aeq. Wasser | 9,4 | mit 4 Aeq. Wasser | 122,2 |
| „ „ zweiten $\frac{1}{8}$ „ | 8,8 | „ 5 „ | 130,7 |
| „ „ ersten $\frac{1}{4}$ „ | 18,8 | „ 6 „ | 136,2 |
| „ „ zweiten $\frac{1}{4}$ „ | 17,2 | „ 7 „ | 141,8 |
| „ „ ersten $\frac{1}{2}$ „ | 36,7 | „ 8 „ | 145,1 |
| „ „ zweiten $\frac{1}{2}$ „ | 28,3 | „ 9 „ | 148,5 |
| „ „ 1 „ | 64,7 | „ 10 „ | 148,4 |
| „ „ 2 „ | 94,6 | „ 11 „ | 148,7 |
| „ „ 3 „ | 111,9 | | |

Bei der Vermischung von 1 Gramm Dihydrat: $2\text{HO} \cdot \text{SO}_3$, mit Wasser werden nach Favre und Silbermann folgende Wärmemengen entbunden:

| | W. E. |
|--|-------|
| Mit dem ersten $\frac{1}{4}$ Aeq. Wasser | 9,2 |
| „ „ zweiten $\frac{1}{4}$ „ | 7,8 |
| „ „ ersten $\frac{1}{2}$ „ | 17,3 |
| „ „ zweiten $\frac{1}{2}$ „ | 12,3 |

Die bei dem Vermischen von 1 Gramm Trihydrat: $3\text{HO} \cdot \text{SO}_3$, mit dem ersten $\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser entwickelten Wärmeeinheiten fanden Favre und Silbermann $= 9,5$, mit dem zweiten $\frac{1}{2}$ Aeq. $= 7,6$.

Thomson ²⁾ fand bei dem Vermischen der verschiedenen Schwefelsäurehydrate mit durchschnittlich 500 Aeq. Wasser folgende Zahlen:

| | | |
|---|------|---------------------------|
| $\text{HO} \cdot \text{SO}_3$ mit viel Wasser | 1078 | im Mittel aus 6 Versuchen |
| $2\text{HO} \cdot \text{SO}_3$ „ „ | 678 | „ „ „ 4 „ |
| $4\text{HO} \cdot \text{SO}_3$ „ „ | 393 | „ „ „ 3 „ |
| $6\text{HO} \cdot \text{SO}_3$ „ „ | 280 | „ „ „ 4 „ |

Zieht man die drei letzteren Werthe von dem ersten ab, so berechnen sich folgende mit den von Favre und Silbermann direct gefundenen übereinstimmende Wärmemengen:

¹⁾ Compt. rend. T. XXIV, p. 1081 ff. — ²⁾ Liebig u. Kopp, Jahresber. f. 1853. S. 32.

| | | nach Thomson | Favre u. Silbermann | nach |
|--------------------|--------------|--------------|---------------------|------|
| HO.SO ₃ | mit HO . . . | 400 | | 396 |
| HO.SO ₃ | „ 3 HO . . . | 685 | | 685 |
| HO.SO ₃ | „ 5 HO . . . | 798 | | 800 |

Die englische Schwefelsäure hat in Bezug auf den Wassergehalt keine constante Zusammensetzung; man drückt dieselbe am besten durch die Formel $\text{HO.SO}_3 + \frac{1}{x}\text{HO}$ aus. Sie hat in der Regel ein specif. Gewicht von ungefähr 1,83 und enthält dann 75 Proc. wasserfreie Säure oder 92 bis 94 Proc. Monohydrat. In diesem Falle kann man sie zusammengesetzt betrachten: $3\text{HO}.2\text{SO}_3$ oder $4\text{HO}.3\text{SO}_3$. Das Aequivalent beträgt alsdann 53,5 oder 52, womit man dieselbe bei Arbeiten in Rechnung zu bringen hat. Erhitzt man diese Säure zum Sieden, so verflüchtigt sich anfangs eine verdünntere Säure daraus in dicken weissen Nebeln unter fortwährendem Steigen des Thermometers. Sobald der Siedepunkt constant auf 326°C . bleibt, ist die zurückbleibende Säure das Monohydrat: HO.SO_3 (vergl. S. 489), welches bei dieser Temperatur unverändert verdampft.

5. Mehrfach-Schwefelsäurehydrate.

1) Schwefelsäurebihydrat, 2HO.SO_3 oder $\text{HO.SO}_3 + \text{HO}$. Wird erhalten entweder durch Vermischen des Monohydrats mit Wasser in dem erforderlichen Verhältnisse, oder auch durch Verdampfen von verdünnterer Schwefelsäure bei einer unter 200°C . bleibenden Temperatur (Graham). Das specif. Gewicht des Hydrats bei 15°C . = 1,785; sein Siedepunkt liegt bei 224°C ., wobei dasselbe jedoch nicht unverändert vergast, sondern es verdampft Wasser, und der Tension entsprechend Schwefelsäurehydrat, so dass also der Rückstand immer concentrirter wird, bis zuletzt Monohydrat zurückbleibt. Es erstarrt bei $+8^\circ\text{C}$. zu einer krystallinischen Masse, und scheidet sich aus der englischen Schwefelsäure des Handels sowie aus der rectificirten Säure mit etwas mehr als 1 Aeq. Wasser wenige Grade unter 0° in grossen, regelmässigen rhombischen Prismen aus, während in der Mutterlauge nun das Monohydrat enthalten ist (Wackenroder). Diese grosse Neigung des Bihydrats, auszukrystallisiren, kann zur Darstellung der reinen Schwefelsäure benutzt werden (Hayes, s. S. 501).

2) Schwefelsäuretrihydrat. Zusammensetzung: 3HO.SO_3 . Es wird erhalten durch directe Vermischung oder durch Verdampfen einer verdünnteren Säure im luftleeren Raume unter 100°C . Das specif. Gewicht ist 1,666 (Jacquelain); es fängt an bei ungefähr 170°C . zu sieden.

3) Ferner nimmt man noch ein Hydrat 4HO.SO_3 mit dem specif. Gewicht von 1,568, ein Hydrat 5HO.SO_3 mit dem specif. Gewicht 1,490 und ein Hydrat 6HO.SO_3 mit dem specif. Gewicht 1,431 an. Alle Hydrate, welche mehr als 2 Aeq. Wasser enthalten, erstarren noch nicht bei -20°C ., und gerade dieser Widerstand gegen das Gefrieren bei einer Temperatur von -20° und -40°C . spricht dafür, dass alle diese Producte in der That wirkliche chemische Verbindungen sind (Jacquelain).

Diese Hydrate verhalten sich beim Sieden wie das Bihydrat, sie verlieren zuerst Wasser und etwas Schwefelsäurehydrat, und bei steigendem Siedepunkt bleibt zuletzt Einfach-Schwefelsäurehydrat im Rückstande.

Nachstehende Tabelle giebt die Resultate der Versuche von Bi-

neue über das spezifische Gewicht der Gemische aus Schwefelsäurehydrat und Wasser.

Tabelle über das spezifische Gewicht der Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalte an Säurehydrat bei 15° C.

| Säurehydrat. | Specif. Gewicht. | Wasserfreie Säure. | Säurehydrat. | Specif. Gewicht. | Wasserfreie Säure. |
|--------------|------------------|--------------------|--------------|------------------|--------------------|
| 100 | 1,8426 | 81,63 | 50 | 1,398 | 40,81 |
| 99 | 1,8420 | 80,81 | 49 | 1,3886 | 40,00 |
| 98 | 1,8406 | 80,00 | 48 | 1,379 | 39,18 |
| 97 | 1,8400 | 79,18 | 47 | 1,370 | 38,36 |
| 96 | 1,8384 | 78,36 | 46 | 1,361 | 37,55 |
| 95 | 1,8376 | 77,55 | 45 | 1,351 | 36,73 |
| 94 | 1,8356 | 76,73 | 44 | 1,342 | 35,92 |
| 93 | 1,834 | 75,91 | 43 | 1,333 | 35,10 |
| 92 | 1,831 | 75,10 | 42 | 1,324 | 34,28 |
| 91 | 1,827 | 74,28 | 41 | 1,315 | 33,47 |
| 90 | 1,822 | 73,47 | 40 | 1,306 | 32,65 |
| 89 | 1,816 | 72,65 | 39 | 1,2976 | 31,83 |
| 88 | 1,809 | 71,83 | 38 | 1,289 | 31,02 |
| 87 | 1,802 | 71,02 | 37 | 1,281 | 30,20 |
| 86 | 1,794 | 70,10 | 36 | 1,272 | 29,38 |
| 85 | 1,786 | 69,38 | 35 | 1,264 | 28,57 |
| 84 | 1,777 | 68,57 | 34 | 1,256 | 27,75 |
| 83 | 1,767 | 67,75 | 33 | 1,2476 | 26,94 |
| 82 | 1,756 | 66,94 | 32 | 1,239 | 26,12 |
| 81 | 1,745 | 66,12 | 31 | 1,231 | 25,30 |
| 80 | 1,734 | 65,30 | 30 | 1,223 | 24,49 |
| 79 | 1,722 | 64,48 | 29 | 1,215 | 23,67 |
| 78 | 1,710 | 63,67 | 28 | 1,2066 | 22,85 |
| 77 | 1,698 | 62,85 | 27 | 1,198 | 22,03 |
| 76 | 1,686 | 62,04 | 26 | 1,190 | 21,22 |
| 75 | 1,675 | 61,22 | 25 | 1,182 | 20,40 |
| 74 | 1,663 | 60,40 | 24 | 1,174 | 19,58 |
| 73 | 1,651 | 59,59 | 23 | 1,167 | 18,77 |
| 72 | 1,639 | 58,77 | 22 | 1,159 | 17,95 |
| 71 | 1,637 | 57,95 | 21 | 1,1516 | 17,14 |
| 70 | 1,615 | 57,14 | 20 | 1,144 | 16,32 |
| 69 | 1,604 | 56,32 | 19 | 1,136 | 15,51 |
| 68 | 1,592 | 55,59 | 18 | 1,129 | 14,69 |
| 67 | 1,580 | 54,69 | 17 | 1,121 | 13,87 |
| 66 | 1,578 | 53,87 | 16 | 1,1136 | 13,06 |
| 65 | 1,557 | 53,05 | 15 | 1,106 | 12,24 |
| 64 | 1,545 | 52,24 | 14 | 1,098 | 11,42 |
| 63 | 1,534 | 51,42 | 13 | 1,091 | 10,61 |
| 62 | 1,523 | 50,61 | 12 | 1,083 | 9,79 |
| 61 | 1,512 | 49,79 | 11 | 1,0756 | 8,98 |
| 60 | 1,501 | 48,98 | 10 | 1,068 | 8,16 |
| 59 | 1,490 | 48,16 | 9 | 1,061 | 7,34 |
| 58 | 1,480 | 47,34 | 8 | 1,0536 | 6,53 |
| 57 | 1,469 | 46,53 | 7 | 1,0464 | 5,71 |
| 56 | 1,4586 | 45,71 | 6 | 1,039 | 4,89 |
| 55 | 1,448 | 44,89 | 5 | 1,032 | 4,08 |
| 54 | 1,438 | 44,07 | 4 | 1,0256 | 3,26 |
| 53 | 1,428 | 43,26 | 3 | 1,019 | 2,445 |
| 52 | 1,418 | 42,45 | 2 | 1,013 | 1,63 |
| 51 | 1,408 | 41,63 | 1 | 1,0064 | 0,816 |

Dalton hat die Temperatur bestimmt, bei welcher wasserhaltende Schwefelsäure anfängt zu siedeln; wie erwähnt, verdampft hier

zuerst Wasser neben einer der Tension der Säure bei dieser Temperatur entsprechenden Menge Schwefelsäure, der Siedepunkt des Rückstandes steigt zuletzt bis auf 320°C., wo dann Einfach-Schwefelsäurehydrat (vergl. S. 489) überdestillirt.

Tabelle über den Siedepunkt der Schwefelsäure bei verschiedenen specifischen Gewichten; von Dalton.

| Specif. Gewicht. | Siedepunkt. | Specif. Gewicht. | Siedepunkt. | Specif. Gewicht. | Siedepunkt. |
|------------------|-------------|------------------|-------------|------------------|-------------|
| 1,850 | 326°C. | 1,810 | 245°C. | 1,699 | 190°C. |
| 1,849 | 318 | 1,801 | 240 | 1,684 | 186 |
| 1,848 | 310 | 1,791 | 230 | 1,670 | 182 |
| 1,847 | 301 | 1,780 | 224 | 1,650 | 177 |
| 1,845 | 293 | 1,766 | 217 | 1,520 | 143 |
| 1,842 | 284 | 1,757 | 212 | 1,408 | 127 |
| 1,838 | 277 | 1,744 | 204 | 1,300 | 116 |
| 1,833 | 268 | 1,730 | 198 | 1,200 | 107 |
| 1,827 | 260 | 1,715 | 194 | 1,100 | 103 |
| 1,819 | 253 | | | | |

Da indessen nach anderen Versuchen das specif. Gewicht des Hydrats $\text{HO} \cdot \text{SO}_3$ nicht genau 1,850 ist, so bedarf diese Tabelle einer Revision.

Die Bildung von Hydraten beim Vermischen der concentrirten Schwefelsäure, des Vitriolöls und der englischen Schwefelsäure mit Wasser ist von sehr bedeutender Wärmeentwicklung begleitet, welche sich so sehr steigern kann, dass durch eine plötzliche, energische Dampfbildung die ganze Flüssigkeit bisweilen umhergeschleudert wird. Man muss deshalb beim Vermischen der concentrirten Säure mit Wasser stets die Vorsicht gebrauchen, die Säure in einem dünnen Strahle und unter beständigem Umrühren in das Wasser zu giessen; niemals aber darf man umgekehrt das Wasser in die Säure giessen. Im ersteren Falle theilt sich die entwickelte Wärme nur allmählig einer grossen Menge Wassers mit und kann daher nie an einer Stelle einen zu hohen Grad erreichen, während im letzteren Falle die geringe Menge des in eine bedeutende Quantität concentrirter Säure gegossenen Wassers augenblicklich gebunden wird, während das Glas oder Porcellan der Gefässe die dadurch freiwerdende Wärme nicht rasch genug ableiten kann. Bei Anwendung gusseiserner oder bleierner Gefässe, welche die Wärme schnell ableiten, kann man die Mischung auch so bewerkstelligen, dass man dieselben zur Abkühlung in kaltes Wasser stellt, dann zuerst die Säure eingiesst, und darauf das Wasser vorsichtig so darüber fließen lässt, dass dasselbe als gesonderte Schicht oben auf schwimmt, worauf man das Mischen durch Umrühren bewirkt. Beim Vermischen von Wasser mit concentrirter Schwefelsäure findet eine Contraction statt, indem des Volumen des Gemisches stets kleiner ist als die Summe der Volume der einzelnen Flüssigkeiten. Diese Contraction ist ein Minimum bei Anwendung der zu mischenden Flüssigkeiten in einem solchen Verhältnisse, dass das Hydrat $3\text{HO} \cdot \text{SO}_3$ resultirt.

Bringt man concentrirte Schwefelsäure mit Eis oder Schnee zusammen, so bewirkt die energische Verwandtschaft der Säure zu dem

Wasser sehr rasches Schmelzen derselben, und weil dabei die zur Verflüssigung des vorher festen Wassers nöthige Wärme dem Gemische selbst entzogen wird, so wird Wärme latent. Andererseits ist aber auch die Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser von Wärmeentwicklung begleitet, so dass also, jenachdem die eine oder die andere Wirkung überwiegend ist, ein Steigen oder Sinken der Temperatur stattfinden muss. Wenn man 4 Thle. concentrirte Säure und 1 Thl. zerstoßenes Eis sehr rasch durcheinander mischt, so steigt die Temperatur der Mischung bis auf ungefähr 100°C .; mischt man dagegen 1 Thl. Säure mit 4 Thln. Eis, so sinkt das Thermometer auf -20°C . herab (Regnault).

Verunreinigungen und Prüfung der Schwefelsäure. Die englische Schwefelsäure enthält von ihrer Bereitung her mannigfaltige Verunreinigungen, welche sie zu manchen Zwecken, namentlich zu gerichtlich chemischen Untersuchungen, unbrauchbar machen, und von denen sie befreit werden muss. Es sind besonders folgende Körper, auf welche man bei der Prüfung Rücksicht zu nehmen hat: Untersalpetersäure, Salpetersäure, salpetrige Säure, schweflige Säure, arsenige Säure, letztere von der Bereitung aus arsenhaltigem Schwefel oder arsenhaltigen Kiesen herrührend, schwefelsaures Bleioxyd aus den Bleikammern und Bleipfannen; ferner können sich darin finden: geringe Mengen von Eisenoxyd, Kupferoxyd, Kalk, oder Alkali zum Theil aus dem Wasser stammend, Selen aus selenhaltigem Schwefel und ebensolchen Kiesen, sowie Chlorwasserstoffsäure von chlorhaltigem Salpeter. Besonders nachtheilig ist das Vorhandensein von Untersalpetersäure und arseniger Säure. Erstere macht bei der Bereitung von Chlorwasserstoffsäure diese chlorhaltig, und wirkt ausserdem bei Auflösung des Indigos in einer damit verunreinigten Schwefelsäure insofern schädlich, als sie den Farbstoff zerstört; letztere geht in eine Menge technisch wichtiger und officineller Präparate über, wie z. B. in die Chlorwasserstoffsäure, Phosphorsäure, Weinsäure, in das *Sulphur præcipitatum*, *Sulphur auratum* u. s. w., und macht den Platinschwamm der Döbereiner'schen Zündmaschine durch Beimischung von Arsenwasserstoffgas unwirksam.

Um die Gegenwart der Untersalpetersäure nachzuweisen, lassen sich mehrere Reactionen anwenden. Versetzt man eine untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure in der Kälte mit einem Tropfen Indigolösung, so verschwindet beim Erhitzen die blaue Farbe augenblicklich. Eine solche verunreinigte Säure zeigt ferner beim Verdünnen mit Wasser den Geruch nach sogenannten salpetrigen Dämpfen. Versetzt man dieselbe langsam mit einer sehr concentrirten Eisenvitriollösung, so dass diese eine gesonderte Schicht bildet, so wird dieselbe mehr oder weniger dunkelbraun gefärbt; ist die Menge der Untersalpetersäure sehr gering, so zeigt sich nur an der Berührungsfläche beider Schichten eine röthliche Zone. Diese Reaction, sowie die mit Indigo lassen die Untersalpetersäure nicht von der Salpetersäure unterscheiden; hierzu eignen sich besonders die beiden folgenden. Verdünnt man die untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure mit ungefähr 6 Thln. Wasser, und giebt dieselbe zu einer schwach rothen verdünnten Auflösung von übermangansaurem Kali, so wird letztere, in Folge der Reduction der Uebermangansäure, augenblicklich entfärbt, während mit Jodkalium vermischter und verdünnter Stärkekleister dadurch blau gefärbt wird in Folge der Ausscheidung von Jod.

— Ein Gehalt an Salpetersäure wird sehr leicht an der oben erwähnten Indigo- und Eisenvitriolreaction erkannt, dieselbe findet sich nur dann in der Schwefelsäure, wenn man eine durch organische Substanzen braun gefärbte Säure mittelst Salpetersäure entfärbt hat. — Zur Prüfung auf salpetrige Säure verdünnt man einen Tropfen der verdächtigen Schwefelsäure mit Wasser und versetzt mit einigen Tropfen Jodkaliumlösung. Bei Gegenwart von salpetriger Säure wird dieses Salz augenblicklich zersetzt, und auf Zusatz von Schwefelkohlenstoff lässt sich das freie Jod am Boden des Gefäßes in Form einer intensiv rothen Lösung ansammeln.

Eine schweflige Säure enthaltende Schwefelsäure giebt mit Wasser verdünnt und mit Zink zusammengebracht, neben Wasserstoff auch Schwefelwasserstoff, der durch seine Reaction auf Bleisalze leicht erkannt wird. Der Natur der Sache nach können Salpetersäuren und schweflige Säure nicht neben einander vorkommen, weil die ersteren die letztere oxydiren würden.

Zur Entdeckung des Arsens fällt man die mit etwas Wasser verdünnte Schwefelsäure mit Schwefelwasserstoff, und sucht Arsen in dem Niederschlage nach einer der früher beschriebenen Methoden (s. Bd. II, 1. Aufl., S. 211). Die Arsen haltende Schwefelsäure giebt verdünnt, mit reinem Zink zusammengebracht, neben Wasserstoff auch Arsenwasserstoff, der leicht durch sein eigenthümliches Verhalten erkannt wird (s. Bd. II, Abth. 1, S. 212, 229 u. 330).

Der Gehalt an schwefelsaurem Bleioxyd giebt sich leicht beim Verdünnen der Schwefelsäure mit 3 bis 4 Thln. Wasser durch eine in Folge der in der verdünnteren Säure geringeren Löslichkeit jenes Salzes entstehende Trübung zu erkennen. Einen Bleigehalt der englischen Schwefelsäure findet man nach der zuerst von Hayes ¹⁾ und später von Löwenthal ²⁾ angegebenen Methode, wonach man zu der concentrirten Schwefelsäure 1 bis 2 Tropfen Chlorwasserstoffsäure setzt. Bei Gegenwart von Blei entsteht an der Berührungsstelle sogleich eine weisse Wolke und beim Umschütteln eine weisse Trübung, welche durch einen weiteren Zusatz von Chlorwasserstoffsäure wieder verschwindet. Der frisch entstandene Niederschlag ist, nach Bolley ³⁾, amorph, verschwindet beim Erwärmen auf 40° C. und erscheint nach dem Erkalten krystallinisch wieder. Durch Zusatz von Wasser verwandelt sich dieser aus Chlorblei bestehende Niederschlag in schwefelsaures Bleioxyd. — Man erhält, nach Bolley, die sicherste und schärfste Reaction auf Blei, wenn man die Schwefelsäure höchstens mit 1 Volumprocent starker Chlorwasserstoffsäure versetzt.

Zur Prüfung auf selenige Säure (die sich zuweilen in dem aus Selen haltenden Kiesen dargestellten Vitriolöl findet) kann man sich, nach Wittstock ⁴⁾, wie zur Prüfung auf Salpetersäure, des Eisenvitriols bedienen. Wie bei der Gegenwart der letzteren, so wird auch bei Gegenwart einer Spur seleniger Säure die Grenze der Flüssigkeiten purpurroth gefärbt. Die durch selenige Säure bewirkte Färbung wird aber bald roth durch fein zertheiltes, sich allmählig zu Boden setzendes Selen.

¹⁾ Handbuch d. Chem. v. L. Gmelin, 4. Aufl., Bd. III, S. 130. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LX, S. 267; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1853, S. 680.

³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCI, S. 113; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1854, S. 738. — ⁴⁾ Liebig u. Kopp, Jahresber. f. 1855, S. 787.

Dies tritt noch schneller ein, wenn man die Flüssigkeit erhitzt oder mit Wasser verdünnt.

Die Erkennung weiterer Verunreinigungen wie Salzsäure, Kupferoxyd, Eisenoxyd (dieses namentlich beim rauchenden Vitriolöl), Kalk u. s. w. bieten keine Schwierigkeiten dar, man findet die Salzsäure durch den in Wasser ganz unlöslichen Niederschlag, mit salpetersaurem Silber; Kupfer und Eisen durch Fällen mit Schwefelwasserstoff und Schwefelammonium; Kalk oder Alkali in dem beim Abdampfen der Säure bleibenden Rückstand.

Reinigung der Schwefelsäure. Der Gehalt an Untersalpetersäure und Salpetersäure lässt sich durch Erhitzen mit $\frac{1}{10}$ bis $\frac{1}{2}$ Proc. schwefelsaurem Ammoniumoxyd zerstören (Pelouze), wobei Stickgas und Wasser gebildet werden. Nach Barruel erreicht man dasselbe, wenn man die unreine Säure mit einer geringen Menge Schwefel bei einer Temperatur von 150° bis 200° C. zwei bis drei Stunden lang digerirt. Hierbei wird jedoch die Schwefelsäure stets braun gefärbt, und kann leicht etwas schweflige Säure zurückhalten. Wackenroder empfiehlt daher als vortheilhafter, die untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure mit Hilfe organischer Stoffe zu reinigen, indem man dieselbe mit etwas Papier oder noch besser mit Zucker bis zum anfangenden Kochen einige Zeit erhitzt. Die anfänglich schwarze Flüssigkeit wird zuletzt beinahe farblos, und es kann die vollständige Entfärbung noch durch einen Zusatz von etwas rauchender Schwefelsäure beschleunigt werden. Nach Jacquelin resultirt eine salpetersäurefreie Schwefelsäure, wenn man die rohe englische Schwefelsäure mit Schwefelblumen kocht, darauf zur Ueberführung der gebildeten schwefligen Säure in Schwefelsäure einen Strom von Chlorgas hindurchleitet und schliesslich längere Zeit zum Sieden erhitzt, um den Ueberschuss des Chlors sowie die gebildete Chlorwasserstoffsäure zu verjagen. — Die Entfernung der Salpetersäure und Untersalpetersäure aus der damit verunreinigten Schwefelsäure lässt sich auch auf die Weise bewerkstelligen, dass man unter Umrühren wässrige schweflige Säure hinzutröpfelt, wobei eine Entwicklung von Stickoxydgas stattfindet.

J. Löwe empfiehlt, zur Befreiung der Schwefelsäure von den Oxydationsstufen des Stickstoffs, dieselbe auf 110° C. zu erhitzen und dann trockene Oxalsäure in geringen Mengen zuzusetzen, bis eine abgekühlte Probe der Säure sich auf Zusatz von Eisenvitriol nicht mehr röthet. Das hierbei sich entwickelnde Kohlenoxydgas oxydirt sich auf Kosten des Sauerstoffs der Salpetersäure oder Untersalpetersäure zu Kohlensäure, welche gleichzeitig mit dem gebildeten Stickoxydgas entweicht.

Da ein Gehalt an Salpetersäure oder Untersalpetersäure beim Concentriren der Schwefelsäure der Bleipfanne, sowie der Platinblase sehr nachtheilig ist, so erscheint es in jedem Falle rathsam, die Kammerensäure durch schweflige Säure oder durch Einwerfen von etwas schwefelsaurem Ammoniumoxyd in die Bleipfannen von den genannten Verunreinigungen zu befreien.

Hayes ¹⁾ versetzt die wasserhaltende Schwefelsäure, wenn sie organische Theile enthält, zuerst mit etwas Salpeter, darauf wird die zu-

¹⁾ Sillim. Amerik. Journ. Vol. VI, p. 118; Pharm. Centralbl. 1848, S. 796.

rückgebliebene Salpetersäure durch Zusatz von etwas schwefelsaurem Ammoniak entfernt, darauf bis zum specif. Gewicht von 1,78 concentrirt, mit etwas Bleioxyd versetzt und in tiefen Bleigefässen abgekühlt, worauf bei 7° bis 9° C. reine Säure, $2\text{HO} \cdot \text{SO}_3$, krystallisirt. Wenn die Hälfte der Flüssigkeit krystallisirt ist, nimmt man die Krystalle heraus, wäscht sie mit etwas reiner Säure ab, schmilzt sie um zur Entfernung von etwa eingemengten wasserfreien schwefelsauren oder arsensauren Salzen, und lässt nochmals krystallisiren. Will man Einfach-Säurehydrat haben, so dampft man die Krystalle zuletzt in einer Platinschale ab.

Zur Reinigung der englischen Schwefelsäure von Arsen verdünnt man dieselbe, nach Wackenroder, mit 2 bis 4 Thln. Wasser und leitet Schwefelwasserstoffgas hindurch, bis sie stark darnach riecht. Nachdem man dieselbe 24 Stunden lang an einem warmen Orte bedeckt hat stehen gelassen, filtrirt man von dem entstandenen Niederschlage ab. Bei dieser Behandlung mit Schwefelwasserstoffgas wird auch gleichzeitig etwa vorhandene Untersalpetersäure und Salpetersäure zersetzt und entfernt, so dass man die resultirende Schwefelsäure jedenfalls als sehr rein betrachten kann. Anstatt mit Schwefelwasserstoffgas kann man die verdünnte Säure auch mit $\frac{1}{1000}$ bis $\frac{15}{1000}$ Schwefelbarium behandeln, wobei sich Schwefelarsen, Schwefelblei und schwefelsaurer Baryt absetzen; die klare arsenfreie Säure giesst man nachher von dem Bodensatz ab. Es versteht sich von selbst, dass die so gereinigte, aber verdünnte Schwefelsäure für viele Zwecke erst wieder durch Abdampfen von Schwefelwasserstoff befreit und concentrirt werden muss. — J. Löwe empfiehlt zur Darstellung einer arsenfreien Schwefelsäure, die concentrirte unreine Säure bei gutem Luftzuge in einer flachen Schale zu erhitzen und unter beständigem Umrühren kleine Mengen von Chlornatrium einzutragen, wobei sich alles Arsen als Chlorarsen, AsCl_3 , verflüchtigt. Die geringe Quantität schwefelsaures Natron, wodurch in diesem Falle allerdings die Schwefelsäure verunreinigt wird, ist bei gerichtlichen Untersuchungen, sowie in vielen anderen Fällen durchaus nicht nachtheilig. Will man jedoch auch diese Verunreinigung verhüten, so bedient man sich sehr vortheilhaft des von A. Buchner angegebenen Verfahrens, wonach man die arsenhaltige Schwefelsäure mit einem geringen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure erwärmt oder, noch besser, durch die erhitzte Schwefelsäure einen mässigen Strom von Chlorwasserstoffsäuregas leitet. Hierbei wird ebenfalls alles Arsen sehr rasch als Arsenchlorür entfernt.

Die nichtflüchtigen Bestandtheile der unreinen Säure, wie Blei-, Eisen-, Kalk- und Kalisalze, lassen sich durch einfache Destillation davon trennen, wenn man das zuerst überdestillirende Product gesondert auffängt und die Destillation nicht zu lange fortsetzt. Das Blei wird übrigens auch fast vollständig durch Verdünnen mit Wasser und Absetzenlassen, vollständiger durch Schwefelwasserstoffgas und Schwefelbarium entfernt.

Die concentrirte Schwefelsäure hat ein so kräftiges Vereinigungsbestreben zum Wasser, dass sie sogar die der atmosphärischen Luft beigemengten Wasserdämpfe an sich zieht und sich so allmählig in eine verdünntere Säure verwandelt, wesshalb man sie nur in sehr gut verschlossenen Gefässen aufbewahren darf. In den Laboratorien benutzt man bekanntlich diese Eigenschaft der Schwefelsäure bei den Exsicc-

toren, sowie zum Trocknen der Gase; rauchendes Vitriolöl kann zu diesen Zwecken nicht verwendet werden, da aus demselben wasserfreie Säure abdunstet. Die Verwandtschaft zum Wasser ist sogar so gross, dass sie fast stets, wo sie in Berührung mit organischen Körpern tritt, die Bildung von Wasser veranlasst auf Kosten des Sauerstoffs und Wasserstoffs, welche die Constitution jener Körper bedingen, und somit eine Verkohlung derselben bewirkt. Bisweilen liefert jedoch auch ein Theil der Schwefelsäure selbst den zur Wasserbildung erforderlichen Sauerstoff, so dass dann gleichzeitig eine Entwicklung von schwefeliger Säure stattfindet. Nicht in allen Fällen jedoch ist die Einwirkung der concentrirten Schwefelsäure auf organische Stoffe, namentlich wenn sie nicht allzu lange bei erhöhter Temperatur fortgesetzt wird, von einer vollständigen Zerstörung resp. Verkohlung der Verbindung begleitet, sondern es bildet sich häufig nur eine Verbindung des organischen Körpers mit der Schwefelsäure meist unter Abscheidung der Elemente des Wassers, häufig ohne die Sättigungs-Capacität der Schwefelsäure zu ändern oder gar aufzuheben. Es entstehen dann die unter dem Namen „gepaarte Schwefelsäuren“ bekannten Verbindungen, in welchen die organischen Körper als Paarlinge der Schwefelsäuren auftreten; ist der organische Körper eine Säure, so lässt sich auch annehmen, dass das Radical der Schwefelsäure, S_2O_4 , an die Stelle von Wasserstoff trete.

Was die Stellung der Schwefelsäure unter der Classe der Säuren betrifft, so zählt sie zu den stärksten derselben, weil sie fast alle, ja unter Umständen alle anderen Säuren aus ihren Verbindungen auszutreiben vermag, vermöge ihrer grossen Affinität zu den Basen sowie ihres verhältnissmässig hohen Siedepunktes. Der letztere Umstand befähigt sie, die ihr an Verwandtschaftskräften wohl gleichstehenden Säuren, wie Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure, zu deplaciren, während sie dagegen von weniger flüchtigen Säuren, wie Phosphorsäure und Borsäure, in höherer Temperatur aus ihren Salzen ausgetrieben wird. Sie besitzt einen intensiv sauren Geschmack und reagirt noch im Zustande der grössten Verdünnung auf Lackmus. Die Schwefelsäure ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für viele einfache Körper, namentlich Metalle, sowie auch für chemische Verbindungen. Ihre Wirkung auf die Metalle ist zweifacher Art, indem sie einige Metalle, wie Kupfer, Quecksilber u. s. w., unter Entwicklung von schwefeliger Säure auflöst, wobei die Oxydation des betreffenden Metalls auf Kosten eines Aequivalents Sauerstoff der Säure selbst stattfindet; die Auflösung anderer Metalle in verdünnter Schwefelsäure dagegen, wie des Eisens, Zinks u. s. w., ist von einer Wasserstoffgasentwicklung begleitet, indem der Sauerstoff des Wassers das oxydierende Agens bildet.

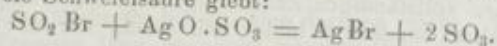
Die Anwendungen der Schwefelsäure in der Chemie sowie in der Technik sind unendlich mannichfaltig sowohl weil sie sehr wohlfeil, als weil sie sehr stark ist, daher leicht andere Säuren abscheidet. Sie dient daher zur Darstellung einer grossen Menge von Präparaten, und namentlich der meisten anderen Säuren. In grosser Masse dient sie besonders bei der Sodafabrikation. Wegen der ausgedehnten und mannichfaltigen Anwendung giebt die Ausdehnung der Schwefelsäurefabrikation eines Landes häufig einen Maassstab für die Ausdehnung der chemischen Fabrikation überhaupt.

Substitutionsproducte.

1) Bromschwefelsäure.

SO_2Br , oder nach der Gerhardt'schen Betrachtungsweise: Sulfurylbromid: $\text{S}_2\text{O}_4\text{Br}_2$. Von Odling und Abel¹⁾ dargestellt. Man kann sie als Schwefelsäure betrachten, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Brom vertreten ist: $\text{S} \begin{matrix} \text{O}_2 \\ \text{Br} \end{matrix}$. Sie wird in analoger

Weise dargestellt, wie die Chlorschwefelsäure von Regnault; sie bildet einen weissen, festen krystallinischen Körper, welcher sich in höherer Temperatur verflüchtigt und, mit überschüssigem schwefelsauren Silberoxyd in einer zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, Bromsilber und wasserfreie Schwefelsäure giebt:



2) Chlorschwefelsäure.

SO_2Cl , oder nach der Gerhardt'schen Betrachtungsweise: $\text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}_2$, Sulfurylchlorid. In Rücksicht auf die Entstehungsweise dieser Verbindung könnte man dieselbe auch betrachten als chlorschweflige Säure; nach Berzelius, welcher die Formel verdreifacht, ist dieselbe zweifachschwefelsaures Schwefelsuperchlorid: $\text{S Cl}_3 \cdot 2 \text{SO}_3$, oder auch Schwefelbiacichlorid. Diese Verbindung ist zuerst von Regnault²⁾ dargestellt worden, gemengt mit dem Oel des ölbildenden Gases, in Gestalt einer leicht beweglichen Flüssigkeit von erstickendem Geruche, indem er trockenes Chlorgas in einen Ballon treten liess, welcher ein Gemenge von ölbildendem Gas und Schwefligsäuregas enthielt. Die Chlorschwefelsäure ist ferner ein Product der fortgesetzten Einwirkung von Phosphorsuperchlorid auf Schwefelsäure, wobei das Phosphorchlorid theils zu Oxychlorid, oder wenn in nicht zu grosser Menge angewandt, zu Phosphorsäurehydrat wird (Williamson³⁾). Zur Darstellung grösserer Mengen setzt man ein Gemenge aus trockenem Chlorgas und Schwefligsäuregas längere Zeit der Einwirkung des starken Sonnenlichts aus. Die hierbei entstehende Flüssigkeit wird durch Schütteln mit Quecksilber und Destillation vom Chlor befreit.

Die Chlorschwefelsäure ist ein farbloses Liquidum von erstickendem Geruch; sie besitzt ein specif. Gewicht von 1,659 und siedet bei 77°C . Die Dampfdichte fand Regnault zu 4,665; berechnet 4,66. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt, unter Bildung von Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure; mit Basen liefert sie Chlormetall und schwefelsaures Salz zu gleichen Aequivalenten. — Mit trockenem Ammoniakgas tritt die Chlorschwefelsäure zu einem weissen, amorphen, pulverigen Körper zusammen, einem Gemenge von Salmiak und Sulfamid: $\text{H}_2\text{N} \cdot \text{SO}_2$ (Regnault), oder Sulfatammon: $\text{H}_3\text{N} \cdot \text{SO}_3$ (H. Rose).

3) Chlorwasserstoff-Schwefelsäure.

Zusammensetzung: $\text{S}_2\text{HO}_6\text{Cl} = \text{HCl} \cdot \text{S}_2\text{O}_6$ oder $\text{HO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}$. Von Williamson⁴⁾ dargestellt, welcher sich diese Verbindung

¹⁾ Chem. Soc. Qu. J. T. VII, 2; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1854, S. 308.

²⁾ Annal. de chim. et phys. [2.] T. LXXIX, p. 170; T. LXXI, p. 445; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XVIII, S. 93; Bd. XIX, S. 243. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 243. — ⁴⁾ Proceeding of the London Royal Society T. VII, p. 11; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 242.

auf die Weise aus der Schwefelsäure, $\left. \begin{matrix} S_2O_4 \\ H_2 \end{matrix} \right\} O_4$, entstanden denkt, dass aus der letzteren die Atomgruppe $H O_2$ ausgetreten und dafür 1 Aeq. Chlor eingetreten ist: $\left. \begin{matrix} S_2O_4 \\ H \\ Cl \end{matrix} \right\} O_2$. Diese Verbindung ist

das Product der ersten Einwirkung des Phosphorsuperchlorids auf Schwefelsäurehydrat und Williamson hält dieselbe für identisch mit der von H. Rose als $S Cl_3 \cdot 5 SO_2$ (s. d. unter Schwefelchloride, Verwandlungen S. 458) beschriebenen Verbindung. Sie bildet eine farblose, bei $145^\circ C.$ siedende Flüssigkeit, welche in einer grossen Menge kalten Wassers theilweise zu Boden sinkt und sich allmählig in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure umsetzt. Bei Zusatz von wenig Wasser tritt die genannte Zersetzung mit grosser Heftigkeit unter Explosion ein. Giesst man dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur auf geschmolzenen Salpeter, so entwickelt sich unter Aufbrausen ein farbloser Dampf, welcher wie Königswasser riecht und, in Wasser geleitet, Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure giebt. Williamson hält denselben für $NO_4 Cl$. — Beim Erwärmen mit Chlornatrium bildet sich, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, eine Verbindung von der Zusammensetzung: $S_2 Na O_4 Cl$ oder $Na Cl \cdot S_2 O_4$ (Williamson).

4) Chlorunterschwefelsäure.

S. Art. Schwefelchloride, Verwandlung durch Chlor, S. 459.

5) Nitroschwefelsäure.

Nitroschwefelige Säure, $SO_2 NO_2$ oder nach Pelouze: $SO_2 \cdot NO_2$. Diese Säure ist im freien Zustande noch nicht bekannt. Schwefelige Säure und Stickoxydgas vereinigen sich nicht unmittelbar zu Nitroschwefelsäure, sondern es ist dazu stets die Gegenwart eines Alkalis nöthig. H. Davy machte zuerst die Beobachtung, dass das Stickoxydgas durch ein Gemenge von Kali oder Natron mit einem schwefeligen Alkali absorbirt wird, und dass hierbei eine eigenthümliche Verbindung entsteht, dadurch ausgezeichnet, dass sie auf Zusatz von Säuren eine grosse Menge Stickoxydul entwickelt unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure. Aus diesem Verhalten schloss er, dass letzteres als solches mit dem Alkali verbunden gewesen sei, und belegte diese Verbindungen mit dem Namen Nitroxyd-Kali oder Nitroxyd-Natron. Pelouze¹⁾ fand bei Wiederholung der Versuche, dass hierbei eine eigenthümliche Säure gebildet wird, welche er Nitroschwefelsäure nannte, d. i. Schwefelsäure, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch 1 Aeq. Stickoxyd substituirt ist. Nach Pelouze besteht 1 Aeq. Nitroschwefelsäure aus 2 Vol. schwefeliger Säure und 4 Vol. Stickoxyd.

Nitroschwefelsaure Salze. Man kennt bis jetzt nur die Salze der Alkalien, welche sich sämmtlich durch ihre äusserst leichte Zersetzbarkeit auszeichnen und in dieser Hinsicht ganz an das Verhalten des Wasserstoffsperoxyds erinnern. Es gelingt nicht, aus der Auflösung der nitroschwefelsauren Salze die Säure durch eine andere zu isoliren, da sie, sobald sie in Freiheit gesetzt ist, all-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XV, S. 240.

mäßig in Schwefelsäure und in unter Aufbrausen entweichendes Stickoxydulgas zerfällt. Diese Zersetzung bewirkt selbst die Kohlensäure. Die nitroschwefelsauren Salze, soweit sie bis jetzt bekannt sind, lösen sich sämmtlich in Wasser, und es scheint fast, als könnten unlösliche Salze dieser Säure gar nicht existiren; denn sobald man andere Salze, wie Quecksilberchlorid, schwefelsaures Zinkoxyd, Kupferoxyd oder Eisenoxyd oder salpetersaures Silberoxyd zu einer Lösung von nitroschwefelsaurem Ammoniumoxyd bringt, so erleidet letzteres dieselbe Zersetzung, wie durch eine freie Säure; unter lebhafter Entwicklung von Stickoxydulgas bildet sich schwefelsaures Ammoniumoxyd. Die nitroschwefelsauren Salze halten sich selbst bei gewöhnlicher Temperatur in Lösungen nicht unverändert und erleiden durch gewisse Contactsubstanzen, wie Platinschwamm, Silber und Silberoxyd, Kohlenpulver und Mangansuperoxyd dieselbe Zersetzung, wie durch eine freie Säure. Die Salze reagiren neutral und besitzen einen scharfen, etwas bitteren Geschmack.

Nitroschwefelsaures Ammoniumoxyd wird erhalten, wenn man in eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Ammoniumoxyd, welcher man noch ihr fünf- bis sechsfaches Volumen Ammoniakflüssigkeit zugesetzt hat, mehrere Stunden lang Stickoxydgas leitet. Das Salz scheidet sich dabei nach und nach in schönen Krystallen ab, welche mit kaltem wässrigem Ammoniak gewaschen werden müssen, da sie hierdurch weniger als durch reines Wasser zersetzt werden. Wenn die Krystalle gut getrocknet sind, so lassen sie sich in einem sehr gut zu verschliessenden Glase unverändert aufbewahren. Das Salz löst sich leicht in Wasser, zersetzt sich aber nach und nach, und zwar um so schneller, je höher die Temperatur gesteigert wird; in Weingeist ist dasselbe gleichfalls leicht löslich. Das trockene Salz verträgt eine Temperatur von 110° C.; einige Grade höher aber zerlegt es sich unter Explosion, in Folge der plötzlichen und heftigen Entwicklung von Stickoxydulgas.

Nitroschwefelsaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{NO}$. Dasselbe wird dargestellt wie das Ammoniumoxydsalz. Es ist ein weisses, in Wasser lösliches, in Weingeist unlösliches Salz, von bitterlichem Geschmack und krystallisirt in unregelmässig sechsseitigen Säulen des rhombischen Systems. Das Salz verträgt eine Temperatur von 110° bis 115° C., bei 130° C. aber erleidet es Zersetzung, indem sich schwefligsaures Kali bildet und Stickoxydgas entweicht. Es weicht hierin von dem Ammoniumoxydsalz ab, welches unter gleichen Verhältnissen schwefelsaures Ammoniumoxyd und Stickoxydul bildet.

Nitroschwefelsaures Natron gleicht dem vorigen in Darstellung und Eigenschaften, nur ist dasselbe weit löslicher, und erleidet beim Erhitzen eine dem Ammoniumoxydsalze analoge Zersetzung.

6) Salpetrige Schwefelsäure.

Schwefelsaures Stickoxyd. Diese Verbindung ist seit langer Zeit bekannt unter dem Namen der Bleikammerkrystalle. Die Zusammensetzung derselben ist noch nicht mit völliger Gewissheit bekannt; Gaultier de Claubry, de la Provostaye, Mitscherlich und viele andere Chemiker halten sie für eine Verbindung von salpetriger Säure mit Schwefelsäure. Formel der wasserfreien Verbindung:

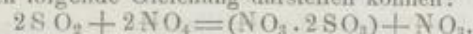
$\text{NO}_3 \cdot 2\text{SO}_3$ oder $\frac{\text{SO}_2}{\text{NO}_2} + \text{SO}_3$ (de la Provostaye), der wasserhaltenden Krystalle: $\text{NO}_3 \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$ Gauthier de Claubry); Clément und Désormes sowie A. Rose hielten sie für eine Verbindung von Stickoxyd mit Schwefelsäure und nannten dieselbe schwefelsaures Stickstoffoxyd. Die wesentlichen Bedingungen für die Bildung dieser Verbindung sind das Zusammentreffen von Untersalpetersäure und Schwefelsäurehydrat oder auch schwefliger Säure unter solchen Verhältnissen, welche die Entstehung von Schwefelsäurehydrat ermöglichen, ferner das Zusammentreffen von Schwefelsäurehydrat mit Stickoxydgas unter solchen Umständen, wobei sich Untersalpetersäure bilden kann, und endlich das Zusammentreffen von schwefliger Säure und Stickoxydgas, insofern gleichzeitig die Möglichkeit der Bildung von Schwefelsäurehydrat und Untersalpetersäure geboten ist.

Zur Darstellung der wasserfreien Verbindung verfährt man am besten nach de la Provostaye's Methode: Man mischt in einer vorher zu einer Spitze mit Trichter ausgezogenen und unten zugeschmolzenen starken Glasröhre wasserfreie durch Erkältung auf -20°C . flüssig gewordene schweflige Säure und Untersalpetersäure, gleichfalls zu einer Flüssigkeit condensirt, und schmilzt die Röhre zu. Nach einigen Tagen haben sich beide Körper verbunden, so dass etwa $\frac{9}{10}$ der Flüssigkeit zu einer festen, eisähnlichen Masse erstarrt sind. Beim Oeffnen der Röhre muss man sehr vorsichtig sein, da der noch flüchtige Antheil des Inhalts der Röhre, wahrscheinlich salpetrige Säure, mit explosionsähnlicher Heftigkeit daraus entweicht. Durch Erhitzen der festen Verbindung zunächst in der wieder zugeschmolzenen Röhre bis 120°C ., dann in der offenen Röhre bis auf 217° bis 230°C . erhält man dieselbe rein. Die Verbindung schmilzt bei etwas über 217°C . zu einer gelben Flüssigkeit, nimmt bei etwa 350°C . eine rothe Farbe an und lässt sich unzersetzt überdestilliren. Das Liquidum erstarrt wieder bei 217°C . zu einer anfänglich weissen, durchsichtigen, später undurchsichtig und gelb werdenden Masse, welche sich bei noch niedriger Temperatur wieder in glänzend weisse, seidenartige Büschelchen verwandelt, ähnlich der wasserfreien Schwefelsäure. Lässt man die Flüssigkeit sehr rasch erkalten, so bilden sich regelmässige Krystalle. Die Verbindung löst sich in concentrirter Schwefelsäure unverändert auf; einer verdünnteren Schwefelsäure entzieht sie Wasser und bildet damit ein Hydrat, welches sich oft in Krystallen absetzt, nach Gauthier $= \text{SO}_3 \cdot \text{NO}_3 + 2\text{HO}$.

Diese Krystalle sind es besonders, welche sich bisweilen, wie Clément und Désormes zuerst beobachteten, in den Bleikammern bei der Fabrication der englischen Schwefelsäure bilden, und deren Entstehung man früher für wesentlich hielt bei dem Processe der Schwefelsäurefabrication, während man jetzt weiss, dass sie die Folge eines fehlerhaften Processes ist (s. auch Art. Schwefelsäure, englische S. 493). In Berührung mit Wasser zersetzt sich die Verbindung, unter Entstehung von Schwefelsäure und Freiwerden von salpetriger Säure. Bei Zusatz von wenig Wasser entweichen rothe salpetrige Dämpfe, setzt man aber mehr zu, so entsteht eine grüne, dann eine blaue und endlich eine farblose Flüssigkeit, unter Entwicklung von Stickoxydgas. Giebt man sogleich viel kaltes Wasser dazu, indem man etwa die Lösung der Krystalle in Schwefelsäure in viel Wasser giesst, so resultirt sogleich eine farblose Flüssig-

keit, welche durch die Entwicklung von Stickoxydgas lebhaft aufbraust. Beim Erwärmen der Flüssigkeit findet man darin Schwefelsäure und Salpetersäure. An der Luft zerfließt die feste Verbindung und es entsteht salpetersäurehaltige Schwefelsäure.

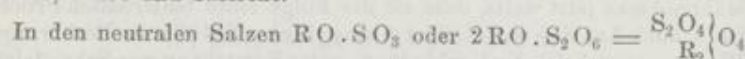
Leitet man in die Auflösung der krystallisirten Verbindung in Schwefelsäure Schwefligsäuregas, so färbt sich dieselbe, besonders wenn man von Zeit zu Zeit etwas erhitzt, prächtig dunkelblau (Otto), und lässt man überschüssige schweflige Säure in einen Ballon treten, dessen Wandungen mit der krystallisirten Verbindung bedeckt sind, so beobachtet man auch hier an einzelnen Stellen, namentlich wo sich flüssige Tropfen bilden, eine bläuliche Färbung. Dieselbe Erscheinung tritt, nach A. Rose, ein, wenn man Stickoxydgas in Schwefelsäurehydrat leitet. Da diese blaue Verbindung offenbar in Folge der desoxydirenden Wirkung der schwefligen Säure auf die krystallisirte Verbindung entsteht, und die Farbenveränderung wahrscheinlich von salpetriger Säure herrührt, so hält Otto jene Krystalle für eine Untersalpetersäureverbindung, und nimmt an, dass die blaue Farbe bedingende salpetrige Säure erst durch Desoxydation der Untersalpetersäure mittelst schwefliger Säure erzeugt wird. Wenn jedoch die Angaben Bussy's richtig sind, dass die concentrirte Schwefelsäure aus einem Gemenge von Stickoxydgas und Sauerstoffgas auf 4 Volumen des ersteren höchstens 1 Vol. des letzteren aufnimmt, so ist die Zusammensetzung der Bleikammerkrystalle aus salpetriger Säure und Schwefelsäure jedenfalls die richtige, da 4 Vol. Stickoxyd und 1 Vol. Sauerstoff gradeauf salpetrige Säure bilden. Man wird alsdann den Vorgang bei der oben angegebenen Darstellung der krystallisirten Verbindung durch folgende Gleichung darstellen können:



Die erwähnte blaue Verbindung ist sehr unbeständig, denn fortwährend entwickeln sich daraus Blasen von Stickoxydgas; es verschwindet die blaue Farbe allmählig, besonders aber bei Luftzutritt, und die Flüssigkeit wird wieder farblos.

Setzt man zu 60 Grm. eines Gemisches aus 9 Thln. concentrirter Schwefelsäure und 1 Thl. Salpetersäurehydrat 1 Grm. Schwefel, so findet schon bei 0° eine reichliche Entwicklung von schwefliger Säure statt, welche unter Erhitzung der Masse und starkem Aufschäumen fortdauert, bis aller Schwefel gelöst ist. Die Hälfte des letzteren geht hierbei als schweflige Säure weg; das zurückbleibende Gemisch ist farblos, dickflüssig und verhält sich wie die Lösung der Bleikammerkrystalle in Schwefelsäure (Schönbein).

Schwefelsaure Salze¹⁾; Syn. Vitriole; *Sulfates*. Die Schwefelsäure bildet mit den Basen drei Classen von einfachen Salzen, neutrale, saure und basische.



¹⁾ Literatur: Gay-Lussac, Mém. d'Arcueil T. I, p. 215; Gilb. Annal. Bd. XXVII, S. 86; Annal. de chim. et de phys. T. LXIII, p. 431; Annal. d. Pharm. Bd. XXII, S. 305; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XI, S. 65. — Kane, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XIX, S. 1. — Graham, Phil. Mag. J. VI, p. 329; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 1. — Vohl, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 57. — Otto, Ausführl. Lehrbuch der Chemie.

ist die Sauerstoffmenge der Säure dreimal so gross als die der Basis. Die zweifach-sauren Salze sind $RO.HO.2SO_3$ oder $RO.HOS_2O_6$ = $\frac{S_2O_4}{R.H}O_4$. Die meisten neutralen sowie sämtliche saure schwefelsauren Salze sind in Wasser löslich; unlöslich oder doch fast unlöslich sind der schwefelsaure Baryt, der schwefelsaure Strontian und das schwefelsaure Bleioxyd; das Kalksalz ist in Wasser schwer löslich. Die neutralen schwefelsauren Salze sind dagegen unlöslich in starkem Alkohol, mit Ausnahme des Eisenoxyd- und Chromoxydsalzes, sowie einiger weniger anderen Verbindungen der Säure mit schwachen Basen. Die basischen schwefelsauren Salze sind fast ohne Ausnahme in Wasser unlöslich, lösen sich aber in verdünnten Säuren auf. Die Lösungen der neutralen schwefelsauren Salze der Alkalien und alkalischen Erden lassen das Lackmuspapier unverändert, die der schweren Metalloxyde dagegen reagiren sauer. Die Salze der Schwefelsäure mit den stärksten Basen, so der Alkalien und alkalischen Erden, erleiden selbst bei den höchsten Temperaturen keine Veränderung, die mit den schwächeren Basen aber, wie die mit den Oxyden der schweren Metalle, werden in hoher Temperatur sämmtlich zersetzt, und zwar entweder in der Weise, dass, wie bei einigen Sesquioxidsalzen, die freigewordene Schwefelsäure unzersetzt entweicht, oder auch sich zuerst zerlegt, wobei dann schweflige Säure und Sauerstoff entweichen. Es bleiben dann die Oxyde, mit denen die Säure verbunden war, oder, wenn diese für sich allein reducirbar sind, regulinisches Metall zurück. Sämmtliche schwefelsauren Salze werden beim Glühen mit Kohle zerlegt; die Salze der Alkalien und alkalischen Erden hinterlassen Schwefelmetall; die der übrigen Metalloxyde geben entweder Schwefelmetall oder auch Oxyd, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Beim Glühen eines schwefelsauren Salzes mit kohlen-saurem Alkali und Kohle resultirt in jedem Falle ein alkalisches Schwefelmetall, daher dieses Verhalten als sehr gutes Erkennungsmittel der schwefelsauren Salze im Allgemeinen angewendet wird. Ferner benutzt man zur Erkennung der schwefelsauren Salze die Unlöslichkeit des weissen Barytniederschlags in Wasser wie in Säuren.

Die meisten schwefelsauren Salze lassen sich in wohl ausgebildeten Krystallen erhalten mit Krystallwasser, dessen Aequivalentenzahl bei den verschiedenen Salzen variirt; ja die Anzahl der Aequivalente des Krystallwassers kann selbst bei einem und demselben Salze verschieden sein je nach der Temperatur, bei welcher die Krystalle sich ausbilden und ausscheiden, wie dies z. B. bei dem schwefelsauren Natron, der schwefelsauren Magnesia u. a. m. der Fall ist. Die schwefelsauren Salze der sogenannten Magnesiagruppe (Magnesia, Zinkoxyd, Eisenoxydul u. s. w.) enthalten sämmtlich, wenn bei gewöhnlicher Temperatur krystallisirt, 7 Aeq. Wasser, von denen ein Aequivalent sehr hartnäckig in dem Salze zurückbleibt, während die sechs anderen Aequivalente schon bei 100° C. vollständig entweichen. Man nimmt deshalb in diesen sämmtlichen Salzen 1 Aeq. Constitutionswasser oder Halhydratwasser und 6 Aeq. Krystallwasser an, und schreibt die rationelle Formel z. B. der krystallisirten schwefelsauren Magnesia: $MgO.SO_3 + HO + 6 aq.$ Das bei 100° C. getrocknete Salz hat dann die Formel $MgO.SO_3 + HO$. Das Halhydratwasser kann oft durch ein schwefelsaures Salz (Kali, Natron,

Ammoniumoxyd und Lithion) vertreten werden, wodurch alsdann ein Doppelsalz resultirt, welches im krystallisirten Zustande nur 6 Aeq. Krystallwasser enthält, z. B. die schwefelsaure Kali-Magnesia: $MgO \cdot SO_3 + KO \cdot SO_3 + 6 aq.$

Aeusserst interessant sind die durch Combination zweier und mehrerer schwefelsaurer Salze der Magnesiagruppe resultirenden Doppelsalze, deren genauere Kenntniss wir H. Vohl zu verdanken haben, und welcher dieselben mit dem Namen der gepaarten Doppelsalze der Magnesiagruppe belegte (s. schwefelsaure Magnesia).

Die einfachen schwefelsauren Salze zeigen zum Theil ein grosses Bestreben, sich untereinander zu Doppelsalzen zu vereinigen. Es lassen sich deren mehrere Reihen aufstellen, worin die in einer jeden Reihe enthaltenen Glieder eine vollständige Uebereinstimmung, sowohl in Krystallform, als in der Anzahl der Aequivalente des Krystallwassers und ihrer ganzen chemischen Constitution zeigen. Eine wichtige Reihe dieser Doppelsalze bilden die Alaune, deren chemische Constitution durch die allgemeine Formel $R_2O_3 \cdot 3SO_3 + RO \cdot SO_3 + 24 aq.$ ausgedrückt wird, und als deren Prototyp der gewöhnliche Alaun oder Kalialaun, $Al_2O_3 \cdot 3SO_3 + KO \cdot SO_3 + 24 aq.$, betrachtet werden kann. (S. 2. Aufl., Bd. I, S. 387.)

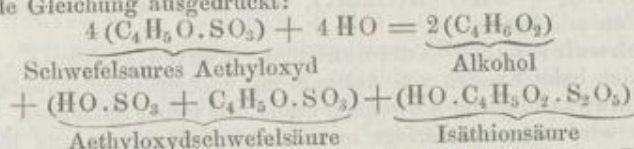
Die Alaune bilden auch gepaarte Doppelsalze, deren Wassergehalt gleich ist der Summe der Wasseratome der Bildungssalze; so giebt es gepaarte Alaune mit 48 Aeq. Wasser, und den Tripeldoppelsalzen entsprechende Tripelalaune mit 72 Aeq. Wasser (Vohl).

Schwefelsaures Aethyloxyd; neutraler Schwefelsäureäther, $C_4H_5O \cdot SO_3$ oder $\begin{matrix} S_2O_4 \\ (C_4H_5)_2 \end{matrix} O_4$, von Wetherill entdeckt. Es bildet sich durch Einwirkung von wasserfreier Schwefelsäure auf wasserfreien Aether oder absoluten Alkohol. Zur Darstellung dieser Verbindung leitet man den Dampf von wasserfreier Schwefelsäure, durch gelindes Erwärmen von Nordhäuser Vitriolöl erhalten, in einen durch eine Kältemischung aus Kochsalz und Schnee gut abgekühlten Kolben, welcher den reinen Aether enthält. Die Flüssigkeit in dem Kolben erlangt zuletzt eine syrupartige Consistenz und wird dann mit ihrem gleichen Volumen Aether und der vierfachen Menge Wasser geschüttelt, worauf zwei Flüssigkeitsschichten entstehen, von denen die obere das schwefelsaure Aethyloxyd, die untere stark saure Schichte freie Schwefelsäure, schweflige Säure, Aethionsäure und Aethyloxydschwefelsäure enthält. Die obere Schicht wird nun zur Entfernung der schwefligen Säure mit Kalkmilch geschüttelt, darauf mit Wasser gewaschen, filtrirt und der Aether abdestillirt. Die in der Retorte zurückbleibende ölige Flüssigkeit, welche ausser dem schwefelsauren Aethyloxyd noch eine Spur Aether und, in Folge der Zersetzung eines geringen Antheils des ersteren, etwas freie Säure enthält, wird in einer Schale mit wenig kaltem Wasser gewaschen, dessen letzten Antheile man sorgfältig durch Betupfen mit Filtrirpapier entfernt, und dann über Schwefelsäure im Vacuum getrocknet.

Das schwefelsaure Aethyloxyd ist eine farblose, ölartige Flüssigkeit von scharfem, brennendem Geschmack und pfeffermünzöligem Geruch; mit Wasser nicht mischbar, und wird in der Wärme leicht dadurch zersetzt; mit Alkohol und Aether mischt es sich in jedem Verhältnisse. Auf Papier macht es einen Fettfleck, welcher nach einiger

Zeit wieder vollkommen verschwindet. Specif. Gewicht = 1,120. Die Verbindung lässt sich nur äusserst schwierig unzersetzt destilliren. Beim Erhitzen derselben in einer möglichst flachen Retorte in einem Strome von Kohlensäure geht bei 110° bis 120° C. ein kleiner Theil derselben in farblosen Oeltropfen über; sobald aber die Temperatur auf 130° bis 140° C. gestiegen ist, tritt Zersetzung ein, unter Schwärzung der Flüssigkeit, Entwicklung von schwefeliger Säure, Alkoholdämpfen, und bei noch stärkerem Erhitzen von ölbildendem Gase.

Erhitzt man das schwefelsaure Aethyloxyd mit Wasser, so verschwindet es bei öfterem Umschütteln vollständig und verwandelt sich in Alkohol und eine Mischung von etwa gleichen Theilen Aethyloxyd-schwefelsäure und Isäthionsäure, nebst einer geringen Menge wahrscheinlich durch secundäre Zersetzung entstandener Methionsäure. Die Zersetzung wird, abgesehen von der Bildung der letzteren, durch folgende Gleichung ausgedrückt:



Das schwefelsaure Aethyloxyd absorbirt in der Kälte Chlorgas mit grüner Farbe, ohne jedoch eine bemerkbare Zersetzung zu erleiden. Durch Kaliumsulfhydrat wird es in Mercaptan und schwefelsaures Kali umgesetzt: $\text{C}_4\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{KS} \cdot \text{HS} = \text{C}_4\text{H}_5\text{S}_2 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$. Es löst sich in rauchender Salpetersäure und wird durch Wasser wieder daraus gefällt; neutralisirt man alsdann die Flüssigkeit genau durch Kalilauge, so bildet sich beim Erhitzen salpetrigsaures Aethyloxyd. Bei gleicher Behandlung mit Chlorwasserstoffsäure und Kali destillirt ein in Wasser untersinkendes, nach Aepfeln riechendes Oel über.

Schwefelsaures Ammoniumoxyd, neutrales; Glauber's geheimer Salmiak, $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO}$; von Glauber im 17. Jahrhundert zuerst dargestellt. Es findet sich in der Natur als Mascagnin (s. d. Art.); künstlich stellt man dasselbe dar durch Neutralisiren von Schwefelsäure mit Ammoniak oder kohlen-saurem Ammoniak. In Fabriken sättigt man die durch Destillation thierischer Substanzen erhaltenen Lösungen von kohlen-saurem Ammoniak entweder mit Schwefelsäure oder man zersetzt sie durch schwefelsauren Kalk, worauf man das Salz krystallisiren lässt. Um dasselbe von den verunreinigenden organischen Substanzen zu befreien, wird es einer gelinden Röstung unterworfen und dann aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet farblose, gerade rhombische Säulen (gewöhnlich unregelmässig sechsseitig), hat einen bitteren, scharf salzigen Geschmack, verwittert etwas in warmer Luft, schmilzt bei 140° C., und zersetzt sich bei höherer Temperatur, wobei das Glas sehr angegriffen wird, in Ammoniak, Wasser, Stickstoff und schwefligsaures Ammoniak. Das Salz löst sich in 2 Thln. kaltem und in 1 Thl. siedendem Wasser, in Alkohol aber ist dasselbe unlöslich. Das schwefelsaure Ammoniumoxyd dient zur Darstellung von Salmiak (s. Bd. I, S. 319), zur Bereitung von Ammoniakflüssigkeit und kohlen-saurem Ammoniumoxyd, zum Düngen sowie auch zur Alaunfabrikation. Smith empfiehlt das rohe Salz, um vegetabilische Stoffe unverbrennlich zu machen.

Zweifach-schwefelsaures Ammoniumoxyd, $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$, krystallisirt leicht, nach Marignac, aus einer heiss be-

reiteten Lösung des neutralen Salzes in concentrirter Schwefelsäure. Es bildet rhombische Säulen und ist etwas zerfliesslich.

Trägt man oxalsaures Ammoniak in concentrirte Schwefelsäure ein und lässt nicht allzu lange kochen, so erhält man beim Erkalten klinorhombische Krystalle einer Verbindung von saurem schwefelsaurem Ammoniumoxyd mit Oxalsäure: $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} \cdot \text{C}_2\text{O}_3$, welche sich beim Umkrystallisiren aus Wasser zersetzen, indem zuerst freie Oxalsäure auskrystallisirt (Marignac).

Dreiviertelsaures Salz, $3(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$, wird erhalten, wenn man zur Lösung des neutralen Salzes noch so viel Schwefelsäure fügt, als es schon enthält; nach dem Eindampfen und Erkaltenlassen krystallisirt dasselbe in klinorhombischen Tafeln von scharf saurem Geschmack (Mitscherlich).

Schwefelsaures Ammoniumoxyd-Natron, $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 5\text{HO}$ (Riffault), wird in grossen, luftbeständigen Krystallen erhalten.

Schwefelsaures Antimonoxyd, neutrales, $\text{SbO}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, bildet sich beim Kochen von Antimon mit concentrirter Schwefelsäure, unter Entwicklung von schwefliger Säure, als weisse Salzmasse. Durch Wasser wird dasselbe zerlegt in unlösliches basisches und lösliches saures Salz. Nach Brandes krystallisirt das Salz in kleinen Nadeln aus einer Lösung in überschüssiger Schwefelsäure.

Man kennt mehrere basische Salze.

Zweidrittelsaures Salz, $\text{SbO}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, entsteht, nach Péligré, durch Behandlung von Algarothpulver mit rauchender Schwefelsäure in glänzenden, kleinen Krystallen. — Drittelsaures Salz, $\text{SbO}_3 \cdot \text{SO}_3$, bildet sich, wenn man das vorhergehende pulvert und mit Alkohol digerirt, und bleibt als weisses Pulver beim Filtriren zurück (Brandes). — Sechstelsaures Salz, $2\text{SbO}_3 \cdot \text{SO}_3$, wird aus dem zweidrittelsauren Salze durch Kochen desselben mit Wasser erhalten (Péligré).

Ein saures Salz, $\text{SbO}_3 \cdot 4\text{SO}_3$, bildet sich bei Behandlung von Algarothpulver mit concentrirter Schwefelsäure unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure. Es krystallisirt in Nadeln, welche nur durch langes Verweilen im luftleeren Raume auf gebranntem Pfeifenthone trocken erhalten werden (Péligré).

Schwefelsaurer Baryt 1) neutrales Salz, $\text{BaO} \cdot \text{SO}_3$. Diese Verbindung findet sich in der Natur sehr häufig, und in beträchtlicher Menge in schönen tafelförmigen Krystallen als Baryt oder Schwerspath (s. Bd. II, Abth. 1, S. 679). Um künstlich krystallisirtes schwefelsaures Baryt zu erhalten, schmilzt man, nach Manross, 12 Grm. schwefelsaures Kali mit 52 Grm. wasserfreiem Chlorbarium in einem gut verschlossenen Tiegel zusammen. Bei Behandlung der erkalteten Masse mit Wasser bleibt ein krystallinisches Pulver von schwefelsaurem Baryt zurück. Krystallform und specifisches Gewicht stimmen mit denen des natürlich vorkommenden Schwerspaths überein.

Als amorphes Pulver erhält man diese Verbindung durch Fällen irgend eines Barytsalzes mit Schwefelsäure oder der Lösung eines schwefelsauren Salzes in Gestalt eines schweren, weissen geschmack- und geruchlosen Pulvers, welches in Wasser und allen verdünnten Säuren so gut wie unlöslich ist, in kochender concentrirter Schwefelsäure sich jedoch etwas auflöst. Durch längeres Kochen mit einer sehr concentrir-

ten Lösung der fixen kohlensauen Alkalien erleidet der schwefelsaure Baryt eine jedoch unter allen Umständen unvollständige Zersetzung, indem sich kohlensaurer Baryt und schwefelsaures Alkali bildet; etwas vollständiger gelingt diese Umsetzung durch Zusammenschmelzen der trockenen Substanzen. Durch Glühen mit Kohle oder organischen Substanzen wird der schwefelsaure Baryt in Schwefelbarium verwandelt. Dieselbe Veränderung erfährt er, nach Wurtz, wenn man über die rothglühende Masse Steinkohlengas streichen lässt, oder wenn man, nach Deville, die Masse in einem mit Schwefelkohlenstoffdampf beladenen Wasserstoffstrome glüht. —

Der natürliche Schwerspath findet gemahlen als Zusatz zum Bleiweiss (s. d. Art.) Anwendung; der durch Fällung fabrikmässig bereitete amorphe schwefelsaure Baryt wird unter dem Namen: *Blanc fix* oder Permanentweiss (s. Bd. II. 1. S. 6) als Farbmateriale benutzt.

2) Saures Salz, $\text{BaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$, entsteht, nach Berzelius, wenn man geglühten schwefelsauren Baryt mit concentrirter Schwefelsäure übergossen in einer verschlossenen Flasche an einem warmen Orte stehen lässt. Nach Liës-Bordat und Jacquemin ¹⁾ löst concentrirte Schwefelsäure Baryt, Chlorbarium, Schwefelbarium, chlorsauren, phosphorsauren Baryt u. s. w. unter Bildung von saurem schwefelsaurem Baryt und gleichzeitiger Ausscheidung der betreffenden Säure auf. Das Salz krystallisirt in mikroskopischen Prismen. Lässt man die Mutterlauge davon in einer offenen Flasche stehen, so dass sie langsam Feuchtigkeit anziehen kann, so schießen daraus seideglänzende Nadeln an von der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} \cdot \text{SO}_3 + 2 \text{aq}$. Beide Salze werden durch Wasser sogleich zersetzt.

Schwefelsaures Baryt-Natron, $\text{BaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3$, entsteht, nach Berthier, durch Zusammenschmelzen gleicher Aequivalente der Bestandtheile; es bildet nach dem Erstarren eine undurchsichtige, perlmutterglänzende, krystallinische, sehr harte Masse.

Schwefelsaure Beryllerde. Beryllerde und Schwefelsäure vereinigen sich in mehreren Verhältnissen.

1) Neutrales Salz, $\text{Be}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3 + 12 \text{aq}$, wird erhalten durch Anflösen der Beryllerde oder des kohlensauren Salzes in kalter Schwefelsäure, mit Anwendung eines geringen Ueberschusses der letzteren. Beim freiwilligen Verdunsten krystallisirt das Salz in grossen Quadratoctaedern. Versetzt man die Lösung mit Weingeist, so wird es als krystallinisches Pulver gefällt. Es löst sich sehr leicht in Wasser, weniger aber, wenn dieses etwas angesäuert ist. Nach Debray nimmt Wasser von 14° C. nahezu das gleiche Gewicht des Salzes auf. In absolutem Alkohol ist es unlöslich. Die Krystalle verwittern in warmer Luft, schmelzen beim Erhitzen, blähen sich stark auf wie Alaun und hinterlassen beim starken Glühen reine Beryllerde. Bei 35° C. verlieren dieselben 4 Aeq. Krystallwasser und zerfallen dabei; zwischen 100° und 110° C. enthalten sie nur noch 1 Aeq. Wasser, welches Weeren als Constitutionswasser betrachtet. Die Verbindung zerfällt mit dem Verluste ihres Krystallwassers zu einem grauen Krystallmehl, ohne dass ihre Löslichkeit dadurch auffallend abnimmt; bei 150° bis 200° C. geht noch keine Schwefelsäure fort (Weeren).

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 314.

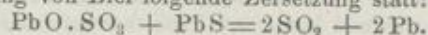
2) Basische Salze. Drittel-schwefelsaure Beryllerde, $\text{Be}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, entsteht, wenn man die Lösung des neutralen Salzes so lange mit kohlensaurer Beryllerde kocht, als sich noch Kohlensäure entwickelt und die Flüssigkeit, ohne vorher zu verdünnen, verdunsten lässt; das Salz bildet eine gummiartige, undurchsichtige Masse. Verdünnt man indessen die Lösung vor dem Verdampfen, so scheidet sich daraus sechstel-schwefelsaure Beryllerde, $2\text{Be}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 3\text{aq}$, in Form eines weissen Pulvers ab; aus dem Filtrate aber erhält man beim Verdampfen eine gummiartige Masse von halbschwefelsaurer Beryllerde, $2\text{Be}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$.

Schwefelsaures Bleioxyd: $\text{PbO} \cdot \text{SO}_3$. Diese Verbindung findet sich in Krystallen in der Natur als Bleivitriol (s. d. Art.), sowie in einigen anderen Mineralien in Verbindung mit kohlensaurem Bleioxyd, z. B. Lanarkit, Leadhillit u. s. w. Das schwefelsaure Bleioxyd scheidet sich, nach Manross, nach dem Schmelzen von schwefelsaurem Kali mit Chlorblei bei dem Auskochen der Masse als weisses, schweres krystallinisches Pulver aus, in welchem man bei geringer Vergrösserung schon tafelförmige Krystalle von der Form des natürlich vorkommenden Bleivitriols erkennt.

Gewöhnlich erhält man das schwefelsaure Bleioxyd in Gestalt eines weissen, aus kleinen Krystallen bestehenden Niederschlages beim Fällen der Auflösung eines Bleioxydsalzes mit Schwefelsäure. In grosser Menge wird dasselbe auch als Nebenproduct in den Färbereien gewonnen bei der Zersetzung des Alauns mit essigsaurer Bleioxyd behufs der Darstellung einer Auflösung von essigsaurer Thonerde. In reinem Wasser wie in verdünnter Schwefelsäure ist das Salz unlöslich, concentrirte Schwefelsäure aber sowie Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure lösen es etwas auf; letztere zersetzt es sogar beim Kochen in farblose Krystallblättchen von Chlorblei. In grösserer Menge wird dasselbe von einigen Ammoniaksalzen aufgelöst, so von dem schwefelsauren, salpetersauren, essigsaurer und weinsteinsauren Ammoniak. Beim Kochen des schwefelsauren Bleioxyds mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Natron oder kohlensaurem Kali, besser anderthalbkohlensaurer Salzen (H. Rose) findet dieselbe Umsetzung statt, wie bei gleicher Behandlung des schwefelsauren Baryts; kohlensaures Bleioxyd scheidet sich ab und schwefelsaures Alkali geht in Lösung. Nach J. Löwe löst sich das schwefelsaure Bleioxyd in wässrigem unterschwefligsaurem Natron, in Folge der Bildung von unterschwefligsaurem Bleioxyd-Natron.

Das schwefelsaure Bleioxyd schmilzt in der Glühhitze ohne Zersetzung; nach Marchand und Scheerer verliert das Salz dabei jedoch bald einen Theil der Schwefelsäure, namentlich bei Gegenwart von Kieselsäure oder Thon. Vor dem Löthrohre auf Kohle erhitzt, wird es leicht unter Entweichen von schwefeliger Säure zu metallischem Blei reducirt. Beim Erhitzen des Salzes mit Kohle ist das erhaltene Product verschieden je nach der Temperatur und der Menge der Kohle; bei raschem Erhitzen mit überschüssiger Kohle erhält man Einfach-Schwefelblei, PbS , bei allmählig gesteigerter Temperatur aber resultirt unter bedeutender Entwicklung von schwefeliger Säure das Subsulfuret, Pb_2S . Wendet man gerade so viel Kohle an, als zur Desoxydation der Schwefelsäure und Reduction des Oxydes erforderlich ist, so erhält man metallisches Blei, mit der halben Menge Kohle aber Bleioxyd.

Von Wichtigkeit für die hüttenmännische Gewinnung des Bleies ist auch die wechselseitige Zersetzung zwischen schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei. Schmilzt man gleiche Aequivalente beider in einem Thontiegel, so findet unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung von Blei folgende Zersetzung statt:



Bei Anwendung der doppelten Menge von schwefelsaurem Bleioxyd resultirt ausser den vorigen Producten noch Bleioxyd:



Eisen und Zink reduciren das schwefelsaure Bleioxyd vollständig zu einer schwammigen Masse von metallischem Blei. Man erhält auf diese Weise den sogenannten Bleischwamm; s. d. Art. 2. Aufl. Bd. II, 1. S. 25. Mit einer Lösung von chromsaurem Kali zusammengerieben entsteht Chromgelb (s. d. Art.).

Wegen seiner krystallinischen Beschaffenheit ist das schwefelsaure Bleioxyd als Surrogat für Bleiweiss nicht gut anwendbar, weil es nur unvollständig deckt; indessen kann man dieses Salz auch im amorphen Zustande und deshalb von grösserem Deckungsvermögen erhalten, wenn man Bleiglätte mit bleizuckerhaltigem Wasser zu einem dicken Brei anrührt und nach und nach Schwefelsäure zusetzt. Das gewonnene Product enthält einen grossen Ueberschuss an Bleioxydhydrat und kann anstatt Bleiweiss benutzt werden.

Das in den Färbereien als Nebenproduct abfallende schwefelsaure Bleioxyd kann entweder auf Chromgelb verarbeitet werden, oder man reducirt daraus metallisches Blei. Sehr vortheilhaft ist die von Völckel empfohlene Reductionsmethode. Man erhitzt das Salz in einem Flammofen mit zerkleinerter Holzkohle oder Kohlenklein, bearbeitet die glühende Masse tüchtig mit eisernen Stangen und verfährt im Uebrigen wie bei dem Rösten und Schmelzen des Bleiglanzes. Man erhält hierdurch fast die ganze Menge des Bleies und zwar chemisch rein. Die bleihaltigen Schlacken geben in einem Krummofen mit Frischschlacken niedergeschmolzen noch etwas Blei, aber minder rein. Von einem Centner schwefelsaurem Bleioxyd erhält man im Ganzen etwa 60 Pfund metallisches Blei. Schneder mann empfiehlt, das lufttrockene Salz mit 67 Proc. Kreide, 12 bis 16 Proc. Kohle und 37 Proc. Flussspath in einem Ofen zu schmelzen. Nach Rolle wirft man zur Wiedergewinnung des Bleioxydes aus dem schwefelsauren Bleioxyde auf dieses breiartige Salz ein Stück gebrannten Kalk, und löscht diesen alsdann mit heissem Wasser. Das sich hierbei abscheidende Bleioxyd wird durch Schlämmen von Kalk und Gyps getrennt. Nach Tipp ist ein nochmaliges Erhitzen der Masse nach dem Löschen des Kalkes nöthig. Niemals wird indessen alles Bleioxyd abgeschieden.

Ein basisch-schwefelsaures Bleioxyd, $2\text{PbO} \cdot \text{SO}_3$, wird, nach Kühn, erhalten durch Digestion von frisch gefälltem schwefelsauren Bleioxyd mit Aetzammoniak.

Schwefelsaures Bleioxyd-Ammoniumoxyd: $\text{PbO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3$. Von Wöhler entdeckt. Zur Darstellung desselben schlägt man am besten eine mässig concentrirte Lösung von essigsau-rem Bleioxyd mit überschüssiger Schwefelsäure nieder, neutralisirt die Flüssigkeit mit Ammoniak und erhitzt zum Sieden, wodurch bei Gegenwart einer hinreichenden Menge des Ammoniaksalzes der ganze Niederschlag sich löst. Beim Erkalten schiebt das Doppelsalz in fei-

nen, durchsichtigen, glänzenden Krystallen an. Findet keine Ausscheidung von Krystallen statt, so muss die Flüssigkeit wieder erhitzt und so viel Schwefelsäure zugefügt werden, bis ein Niederschlag anfängt sich zu zeigen; beim Erkalten krystallisirt alsdann das Doppelsalz jedenfalls aus. Wasser zieht daraus 39,4 Proc. schwefelsaures Ammoniumoxyd aus und lässt 60,6 Proc. schwefelsaures Bleioxyd zurück. Beim Erhitzen geben die Krystalle ein Sublimat von schwefeligsaurer Ammoniak (Wöhler).

Schwefelsaures Bleioxyd mit Chlorblei wurde von Becquerel¹⁾ bei einer siebenjährigen Einwirkung von Bleiglanz auf eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd und Chlornatrium neben anderen Producten in Krystallnadeln erhalten.

Schwefelsaures Ceroyd, $Ce_2O_3 \cdot 3SO_3$, wird erhalten durch Auflösen des Oxyds in Schwefelsäure und Abdampfen zur Krystallisation. Die citrongelben Krystalle gehören dem hexagonalen Systeme an, verwittern an der Luft, sind in wenig Wasser löslich und werden durch eine grössere Menge Wasser zersetzt, indem sich ein schwefelgelbes basisches Salz niederschlägt; dieses bedarf zur Lösung 2500 Thle. Wasser (Mosander). Löst man dasselbe in Schwefelsäure, so krystallisirt das neutrale Salz wieder aus mit 9 Aeq. Krystallwasser. Das basische Salz hat, nach Hermann, die Zusammensetzung $3Ce_2O_3 \cdot 4SO_3 + 9HO$; Marignac hält es für ein Oxydul-Oxydsalz. — Beim Glühen des neutralen schwefelsauren Ceroyds an der Luft resultirt ein dunkelziegelrothes Pulver, ebenfalls ein basisches Salz, welches durch ferneres Glühen nicht weiter zersetzt wird, aber durch Digestion mit kaustischem Ammoniak in eine hellfleischrothe Verbindung übergeht.

Schwefelsaures Ceroyd-Kali: $Ce_2O_3 \cdot 3SO_3 + 2KO \cdot SO_3$ (Hermann). Zur Darstellung legt man schwefelsaures Kali in eine Auflösung des Ceroydsalzes; der Niederschlag ist ein citrongelbes Pulver, welches aus der wässerigen Lösung krystallisirt erhalten werden kann. In einer gesättigten Auflösung von schwefelsaurem Kali ist das Doppelsalz unlöslich; beim Glühen färbt es sich weiss, verliert dabei Schwefelsäure und Sauerstoff und hinterlässt das Oxydul-doppelsalz. — Das Ammoniakdoppelsalz krystallisirt monoklinometrisch.

Schwefelsaures Ceroydul, $CeO \cdot SO_3 + 3aq$, wird durch Auflösen des kohlen-sauren Ceroyduls in Schwefelsäure erhalten, oder, nach Marignac, aus dem schwefelsauren Ceroydul-Oxyd. Wenn man dieses gelbe Salz bei Anwendung überschüssiger Schwefelsäure oder Salpetersäure in Wasser löst und die gelbrothe Lösung mit Wasser verdünnt, so scheidet sich ein in Wasser unlösliches Salz ab, welches nach dem Auswaschen mit Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure bis zur vollständigen Entfärbung gekocht wird. Beim langsamen Verdampfen krystallisirt alsdann das schwefelsaure Ceroydul in farblosen Rhomben-octaëdern aus, bisweilen sind sie etwas röthlich gefärbt. Sie enthalten, nach Otto, 3 Aeq. Krystallwasser, welches beim Erhitzen entweicht, und lösen sich in kaltem Wasser ziemlich leicht. Erhitzt man die Lösung, so scheidet sich eine reichliche Menge kleiner, röthlicher Prismen ab von der Zusammensetzung $2(CeO \cdot SO_3) + 3HO$;

¹⁾ Compt. rend. Bd. XXXIV, p. 29; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 199.

dieses Salz ist viel schwieriger in Wasser löslich. Lässt man die Mutterlauge über den Krystallen erkalten, so lösen sich diese wieder vollständig darin auf; man muss sie daher aus der noch heissen Flüssigkeit herausnehmen und pressen (Otto). — Durch Glühen an der Luft erhält man ein basisches Oxydsalz. Die röthliche Farbe des schwefelsauren Ceroxyduls rührt von einem Gehalte an Didym her (Mosander).

Schwefelsaures Ceroxydul-Oxyd, $3\text{CeO} \cdot 2\text{Ce}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 + \text{HO}$, bildet sich, nach Marignac, beim Behandeln von geglühtem Ceroxyd mit Schwefelsäure in Form einer gelben Masse. Diese löst sich bei Gegenwart eines ziemlich grossen Ueberschusses von Schwefelsäure oder Salpetersäure leicht in Wasser und fällt beim Verdünnen der Lösung mit Wasser unverändert nieder. Durch Kochen mit Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure erhält man reines schwefelsaures Ceroxydul.

Schwefelsaures Ceroxydul-Ammoniak entsteht, nach Beringer, wenn man die Lösungen beider Salze vermischt und zum Sieden erhitzt; das Doppelsalz fällt als krystallinisches Pulver zu Boden, welches durch Auflösen und Umkrystallisiren in stumpfen Rhomboëdern erhalten wird.

Schwefelsaures Ceroxydul-Kali: $\text{CeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$. Von Berzelius dargestellt. Man bringt festes schwefelsaures Kali in eine wässrige Lösung eines Ceroxydulsalzes, welche freie Säure enthalten kann, worauf das Doppelsalz als ein weisses Pulver niederfällt, da es in einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali unlöslich ist; in reinem Wasser löst es sich etwas auf. Löst man das Pulver in kochendem Wasser auf, so krystallisirt das Doppelsalz beim Erkalten aus. Es schmilzt beim Glühen, ohne zersetzt zu werden. —

Ein anderes Doppelsalz, $2\text{CeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$, wird, nach Hermann, erhalten, wenn man concentrirte Lösungen von gleichen Gewichtstheilen beider einfachen Salze zusammenbringt; es scheidet sich als weisser, körniger Niederschlag ab.

Schwefelsaures Ceroxydul-Natron, $2\text{CeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3$, von Beringer dargestellt; scheidet sich als weisser, körniger Niederschlag ab, wenn man die Lösungen beider Salze zusammenmischt und zum Sieden erhitzt.

Schwefelsaures Chromoxyd. Chromoxyd und Schwefelsäure verbinden sich in verschiedenen Verhältnissen, eine Reihe von Salzen bildend, welche mit denen der Thonerde in vieler Beziehung Aehnlichkeit besitzen. Sie sind vorzugsweise von Schrötter, Traube und Moberg genauer untersucht worden ¹⁾.

1. Neutrales Salz. a. Wasserfreie rothe unlösliche Modification: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ (Schrötter) oder $2(\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3) + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$ (Traube). Dieses Salz bildet sich, nach Schrötter, wenn man die Lösung des Chromoxydhydrats in Schwefelsäure abdampft, bis die überschüssige Schwefelsäure anfängt zu entweichen, oder wenn man die violette oder grüne Modification mit Schwefelsäure bis zum Entweichen derselben

¹⁾ Literatur: Schrötter, Poggend. Annal. Bd. LIII, S. 513. — Traube, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVI, S. 87 u. S. 168. — Moberg, daselbst, Bd. LXVI, S. 92. — Leykauf, Journ. f. prakt. Chem. Bd. XIX, S. 225. — Löwel, Annal. d. chim. et phys. [8]; T. XLIV, p. 318, u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 376.

erhitzt. In dem Maasse als die grüne Farbe verschwindet setzt sich das Salz als ein pflirsichblüthrothes Pulver ab. Es ist in Wasser, Schwefelsäure, Chlorwasserstoffsäure, Salpetersäure, Königswasser und Ammoniak vollkommen unlöslich, wird aber durch siedende Kalilauge leicht zersetzt, weniger dagegen durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Alkali. In starker Glühhitze wird dasselbe zersetzt unter Entwicklung von schwefeliger Säure und Sauerstoffgas und Zurücklassung von Chromoxyd. Dieses Salz zeigt einen auffallenden Farbenwechsel unter verschiedenen Umständen; im directen Sonnenlichte erscheint es grün bis graugrün, im Kerzenlichte spahngrün, im zerstreuten Lichte blassroth; in höherer Temperatur nimmt es jedesmal eine vorübergehende pflirsichblüthrothe Farbe an. Nach Kopp entsteht das Salz auch, wenn man fein gepulvertes saures chromsaures Kali in fast siedende concentrirte Schwefelsäure einträgt; es setzt sich dabei unter lebhafter Sauerstoffentwicklung als violettes Pulver ab; ebenso kann dasselbe erhalten werden, wenn man eine Lösung von Chromalaun mit einem grossen Ueberschusse von Schwefelsäure eindampft (Traube).

b. Violette Modification: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 15\text{HO}$. Löst man 8 Thle. Chromoxydhydrat, bei 100°C . getrocknet, in 9 bis 10 Thln. englischer Schwefelsäure und lässt die anfänglich grüne Lösung einige Wochen lang bei mässiger Temperatur stehen, so geht dieselbe durch Aufnahme von Wasser in die violette Modification über und erstarrt allmählig zu einer grünblauen krystallinischen Kruste, welche von Wasser mit blaurother Farbe aufgenommen wird. Aus dieser Lösung wird das Salz durch Alkohol vollständig als violettes Krystallmehl niedergeschlagen. Versetzt man die nicht zu concentrirte wässerige Lösung desselben nach und nach mit starkem Alkohol, so lange der entstehende Niederschlag sich wieder löst, und genau bis zu dem Punkte, wo durch weiteren Zusatz von Alkohol eine bleibende Fällung entstehen würde, und stellt die Lösung alsdann in einem mit einer feuchten Blase überbundenen Gefässe hin, so krystallisirt das Salz in dem Maasse als das Wasser verdunstet, in regelmässigen Octaëdern aus, welche im zurückgeworfenen Lichte violett, im durchgehenden granatroth erscheinen. Eine andere zweckmässige Darstellungsmethode besteht, nach Löwel, darin, dass man 5 Thle. Chromoxydhydrat in $12\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Salpetersäure löst, darauf mit $12\frac{1}{2}$ Thln. Wasser verdünnt und nach viertelstündigem Kochen, nach dem Abkühlen, wobei die Lösung roth geworden ist, $7\frac{1}{2}$ Thle. concentrirte Schwefelsäure hinzufügt, welche zuvor mit 15 Thln. Wasser verdünnt und abgekühlt worden ist. Wenn man diese Flüssigkeit mit 120 Thln. Alkohol schüttelt, so scheidet sich das Salz in kleinen Krystallen ab, welche mit Weingeist abgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet werden. — Nach Traube lässt sich das Salz auch auf folgende Weise darstellen: Man löst 1 Thl. aus Schwefelsäure umkrystallisirter Chromsäure in $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und 3 Thln. Wasser; zu dieser in kaltes Wasser gestellten Mischung lässt man tropfenweise Alkohol treten, und giebt nach beendigter Desoxydation absoluten Alkohol zu, wodurch sofort blaues schwefelsaures Chromoxyd ausgefällt wird. Oder man löst 1 Thl. Chromsäure in $1\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure und $2\frac{1}{4}$ Thln. Wasser und setzt in die in einer flachen Schale befindliche Mischung einen Porcellantiegel mit Aether. Nach einigen Stunden erstarrt fast die ganze Masse zu kleinen Krystallen des blauen Salzes (Traube).

Das blaue schwefelsaure Chromoxyd kann mit Alkohol, dessen Siedepunkt 80°C . ist, gekocht werden, ohne in die grüne Modification überzugehen. Bei 100°C . schmilzt das Salz, unter Abgabe von 10 Aeq. Wasser, zu einer grünen Flüssigkeit, welche zu einer grünen amorphen Masse erstarrt; dieselbe Veränderung erfolgt, wenn man die wässrige Lösung des Salzes zum Sieden erhitzt. Auch wenn man die Lösung des Salzes mit Weingeist übergossen längere Zeit stehen lässt, geht die violette Modification allmählig in die grüne über.

c. Grüne Modification: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 5\text{HO}$. Sie wird durch Auflösen des Chromoxydhydrats in concentrirter Schwefelsäure nach den bei der violetten Modification angegebenen Verhältnissen erhalten. Bei Anwendung einer Temperatur von 50° bis 60°C . geht zwar die Lösung rascher von Statten, allein das Salz enthält dann stets einen Ueberschuss an Säure, welcher nicht abgeschieden werden kann. Am besten stellt man es aus dem violetten Salze dar, welches bei 100°C . in seinem Krystallwasser schmilzt unter Abgabe von 10 Aeq. Wasser, und einen grünen, durchsichtigen, amorphen Rückstand lässt. Erhitzt man die wässrige Lösung des violetten Salzes auf 65° bis 70°C ., so verwandelt sich dieselbe ebenfalls in die grüne Modification, welche beim Verdunsten als eine gummiartige Masse zurückbleibt. Das grüne schwefelsaure Chromoxyd löst sich in Alkohol mit schön grüner Farbe, krystallisirt aber unter keiner Bedingung, selbst nicht bei einem grossen Ueberschusse von Weingeist, aus. Eine concentrirte Lösung desselben geht, besonders wenn sie einen geringen Ueberschuss an Säure enthält, nach 3 bis 4 Wochen unter Anziehung von Wasser von selbst in die violette Modification über. Chlorbarium fällt aus der Lösung des grünen Salzes die Schwefelsäure nur unvollständig, während dieselbe aus dem violetten Salze vollständig niedergeschlagen wird.

2. Zweidrittel-schwefelsaures Chromoxyd, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, bildet sich, nach Schrötter, wenn man noch feuchtes Chromoxydhydrat bis zur völligen Sättigung in mässig verdünnter Schwefelsäure auflöst. Die grüne Lösung lässt beim Verdampfen einen grünen Rückstand, welcher im durchfallenden Lichte dunkel rubinroth erscheint, keine Krystallisation zeigt und bei Rothglühhitze ohne Farbenveränderung in Chromoxyd verwandelt wird. Es löst sich leicht in einer geringen Menge Wasser; die Lösung ist bei durchfallendem Lichte rubinroth. Beim Verdünnen derselben mit Wasser scheidet sich, besonders beim Erhitzen, ein hellgrünes Pulver aus.

3. Zweineuntel-schwefelsaures Chromoxyd, $3\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + 12\text{HO}$, ist, nach Schrötter, das lichtgrüne Pulver, welches sich beim Erhitzen der verdünnten Lösung des vorigen Salzes ausscheidet. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, in Säuren löslich, und wird durch Aetzkali und kohlen-saure Alkalien bei längerem Digeriren zersetzt.

4. Halbschwefelsaures Chromoxyd, $2\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, entsteht, nach Krüger, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Chromoxyd so lange erhitzt, bis die anfangs grüne Farbe rosenroth geworden ist. Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich.

Die Niederschläge, welche die Alkalien in der Lösung des schwefelsauren Chromoxyds hervorbringen, sind ebenfalls basische Salze, die jedoch je nach der Concentration der Flüssigkeit und der Menge des angewandten Alkalis eine sehr verschiedene Zusammensetzung und Beschaffenheit zeigen.

Schwefelsaures Chromoxyd-Ammoniumoxyd, Ammoniak-Chromalaun, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{HO}$. Man bereitet dasselbe aus schwefelsaurem Ammoniak und schwefelsaurem Chromoxyd (Schrötter) oder zweifach-chromsaurem Ammoniak (Traube) wie das entsprechende Kalidoppelsalz. Wegen seiner geringeren Löslichkeit krystallisirt dasselbe viel leichter als das Kalisalz in prächtig rubinrothen Octaëdern, welche ein lavendelblaues Pulver geben. Specif. Gewicht = 1,738. Aus einer concentrirten Lösung des violetten schwefelsauren Chromoxyds fällt diese Verbindung bei Zusatz von schwefelsaurem Ammoniak als veilchenblaues Krystallmehl nieder; durch Alkohol ist sie aus der wässerigen Lösung nicht fällbar. Die Krystalle verwittern langsam an der Luft, schmelzen bei 100°C . unter Abgabe von 18 Aeq. Wasser zu einer grünen Flüssigkeit; der Rückstand erstarrt zu einer grünen gummiartigen Masse mit 6 Aeq. Wasser, der der grünen Modification des schwefelsauren Chromoxyds entsprechenden Doppelverbindung. Bei 200°C . entweichen die übrigen 6 Aeq. Wasser, und es bleibt das Salz wasserfrei und grün zurück. Die kalt bereitete violette Auflösung geht bei 75°C . in die grüne Modification über und krystallisirt dann nicht mehr; lässt man dieselbe aber nach dem Erkalten 10 bis 12 Tage stehen, so kehrt die violette Farbe wieder zurück und damit auch die Krystallisationsfähigkeit.

Schwefelsaures Chromoxyd-Kali, Kali-Chromalaun, Chromalaun: $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{HO}$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man die Lösungen von violettem schwefelsauren Chromoxyd und schwefelsaurem Kali mischt, etwas freie Schwefelsäure zugiebt und der langsamen Verdunstung überlässt. Als die billigste und bequemste Methode empfiehlt Schrötter, zu einer Lösung von saurem chromsaurem Kali 1 Aeq. Schwefelsäure zu setzen, zur Reduction der Chromsäure einen Strom von schwefeliger Säure durch die Lösung zu leiten, wobei jedoch eine zu starke Temperaturerhöhung sorgfältig zu vermeiden ist, und dann die Lösung, nachdem sie eine rein violette Farbe angenommen hat, an einem kühlen Orte der freiwilligen Verdunstung zu überlassen. Die Bildung geschieht nach der Gleichung $\text{KO} \cdot 2\text{CrO}_3 + \text{SO}_3 + 3\text{SO}_2 = \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$. Die Reduction der Chromsäure kann indessen auch durch Alkohol bewirkt werden, in welchem Falle man jedoch auf 1 Aeq. chromsaures Salz 4 Aeq. Schwefelsäure anwenden muss: $\text{KO} \cdot 2\text{CrO}_3 + 4\text{SO}_2 = \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_2 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 3\text{O}$. Nach einer Vorschrift von Böttger löst man 3 Thle. saures chromsaures Kali in 12 Thln. Wasser, giebt hierzu 4 Thle. concentrirte Schwefelsäure, gießt das Gemisch nach dem Erkalten in eine durch Wasser oder besser durch eine Kältemischung abgekühlte Porcellanschale, und fügt nun unter beständigem Umrühren nach und nach so lange 80procentigen Weingeist hinzu, als man noch ein Aufbrausen und die Entwicklung von Aldehyd- und Aetherdämpfen bemerkt. Nach etwa 24 Stunden setzt sich ein grau-violettes, fein krystallinisches Pulver ab, welches man nach dem Abgießen der Mutterlauge auf einem Filter mit kaltem Wasser so lange auswäscht, bis es rein violett geworden ist, und die ablaufende Flüssigkeit dieselbe Farbe zeigt. Alsdann löst man das Pulver bei einer 35°C . nicht übersteigenden Temperatur in möglichst wenig Wasser, und stellt die Lösung an einen kühlen Ort auf einen schlechten Wärmeleiter und mit einer Holzplatte bedeckt, zur Krystallisation. Nach etwa

24 Stunden haben sich eine Menge grosser und schöner Krystalle ausgeschieden. Nach Traube wird 1 Thl. saures chromsaures Kali bei geringer Erwärmung in 2 Thln. Schwefelsäure und soviel Wasser aufgelöst, dass bei gewöhnlicher Temperatur keine Ausscheidung von Krystallen stattfinden kann. Diese Lösung trägt man zur Vermeidung allzu starker Erwärmung nach und nach in Alkohol ein, welcher sich in einer mit kaltem Wasser umgebenen Schale befindet. Hierbei fällt ein grosser Theil des gebildeten Chromalauns in Gestalt eines Krystallmehls nieder. Die Mutterlauge dampft man ein unter Zusatz von etwas Salpetersäure, welche die Umwandlung in die grüne Modification verhindert, und vermischt dieselbe mit ungefähr dem gleichen Gewichte Weingeist. Am folgenden Tage ist der grösste Theil des in der Mutterlauge enthaltenen Chromalauns auskrystallisirt. Man löst die erhaltenen Krystalle in einem Kolben unter beständigem Umschwenken bei 50° C. wieder auf und stellt die Lösung zur Krystallisation hin.

Der Chromalaun krystallisirt in schönen, bisweilen sehr grossen, dunkelpurpurfarbenen, fast schwarz erscheinenden Octaëdern; die kleineren und durchscheinenden Krystalle sind sehr schön rubinroth. Er bedarf bei gewöhnlicher Temperatur 7 Thle. Wasser zur Lösung; die Lösung ist schmutzig blau mit einem Stich ins Rothe; Alkohol fällt das Doppelsalz wieder unverändert aus. Beim Erhitzen der Lösung bis auf 70° oder 80° C. nimmt sie eine schön grüne Farbe an, indem sich grünes schwefelsaures Chromoxyd oder vielleicht der diesem entsprechende Alaun bildet, welcher eben so wenig wie jenes krystallisirbar ist. Allmählig geht aber nach einigen Wochen die grüne Farbe wieder in die violette zurück, und sofort erhält man dann wieder Krystalle. Erhitzt man den violetten Chromalaun in einem Platintiegel so lange auf 200° C., als noch Gewichtsverlust stattfindet, so bleibt die grüne Modification desselben als eine dunkelgrüne, poröse Masse zurück mit noch 2 Aeq. Wasser, welche sich bei gewöhnlicher Temperatur weder in Wasser noch in Säuren auflöst; erst durch anhaltendes Kochen erfolgt allmählig Auflösung. Zwischen 300° und 400° C. geht alles Wasser weg, und es bleibt wasserfreier Chromalaun als hellgrüne Masse zurück, in Wasser und Säuren bei gewöhnlicher Temperatur unlöslich; durch kochendes Wasser aber wird dieses Salz zersetzt, indem sich schwefelsaures Kali auflöst und wasserfreies schwefelsaures Chromoxyd ungelöst zurückbleibt. Hertwig erhielt das wasserfreie Doppelsalz, indem er zu einer bis zur Syrupsdicke eingedampften Lösung von Chromalaun sehr concentrirte Schwefelsäure setzte, und so lange im Sandbade erwärmte, bis sich bei etwa 200° C. Dämpfe von Schwefelsäure zu zeigen anfangen. So dargestellt bildet das wasserfreie Salz ein hellgrünes Pulver, welches weder von kochendem Wasser noch von Säuren oder Ammoniak angegriffen wird. Traube erhielt nach diesem Verfahren nur unlösliches schwefelsaures Chromoxyd; dagegen gelang ihm die Darstellung des wasserfreien Chromalauns dadurch, dass er zur syrupsdicken Auflösung des wasserhaltigen nur sehr wenig Schwefelsäure setzte.

Der Uebergang des violetten Chromalauns in die sogenannte grüne unkrystallisirbare Modification beruht nach Schrötter, sowie nach Löwel¹⁾ auf einem Verluste von chemisch gebundenem Wasser. Die

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.] T. VLIV, p. 318; Pharm. Centralbl. 1855, S. 458; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1855, S. 377.

violetten Krystalle verlieren, nach Löwel, bei mehrtägigem Verbleiben in trockener Luft bei einer Temperatur von 25° bis 30° C. 12 Aeq. Wasser und werden dabei lilafarbig; bei 100° C. entweicht eine weitere Menge Wasser, wobei die Farbe der Krystalle in Grün übergeht. Steigert man, nach Löwel, die Temperatur allmählig bis 350° C., so erhält man wasserfreies Salz, ohne dass dabei eine Schmelzung eintritt. Die vollständig entwässerten Krystalle sind grün und lösen sich ohne Rückstand in siedendem Wasser. Erhitzt man letztere etwas über 350° C., so nehmen sie, ohne erheblichen Gewichtsverlust zu erleiden, eine grünlich gelbe Farbe an, und sind alsdann vollkommen unlöslich in siedendem Wasser (Löwel). — Wird die violette Modification durch Erhitzen oder Kochen der Lösung oder durch Schmelzen der Krystalle in einer verschlossenen Glasröhre bei 100° C. in die grüne Modification übergeführt, so verliert sie ausser den 12 Aeq. Krystallisationswasser wenigstens noch weitere 6 Aeq. Constitutionswasser; die grüne Flüssigkeit trocknet bei 25° bis 30° C. an trockener Luft zu einer dunkelgrünen Masse ein, welche höchstens noch 6 Aeq. Wasser enthält. Das durch diesen Verlust an Constitutionswasser in die grüne Modification übergeführte Salz nimmt in wässriger Lösung auch bei niedriger Temperatur die 6 Aeq. Constitutionswasser nur sehr langsam wieder auf. Lässt man sehr concentrirte Lösungen der grünen Modification in zugeschmolzenen Röhren erkalten, so scheiden sie selbst nach Jahren keine Krystalle ab, obgleich eine allmähliche Aufnahme von Wasser stattfindet. Sobald jedoch die Röhre geöffnet wird, scheidet sich aus der übersättigten Lösung eine reichliche Menge von krystallisiertem violettem Chromalaun ab (Löwel).

Krüger erhielt ein Doppelsalz aus schwefelsaurem Kali mit zweidrittel-schwefelsaurem Chromoxyd, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$, durch Fällen einer concentrirten, heiss bereiteten grünen Lösung des Chromalauns; diese Verbindung stellt eine grüne, zähe Masse dar. Die wässrige Lösung derselben verwandelt sich nur nach sehr langer Zeit fast völlig in violette Krystalle (Otto). Leykauf hat diese grüne Masse als Farbesubstanz zum Färben von Oelfirnissen, Kautschukmasse und ihre Auflösung als grüne Dinte empfohlen.

Schwefelsaures Chromoxyd-Natron, Natron-Chromalaun, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{HO}$. Von Schrötter dargestellt durch Versetzen einer Lösung von 1 Aeq. saurem chromsaurem Natron mit 4 Aeq. Schwefelsäure und vorsichtigem Zusatz von Alkohol. Diese Verbindung ist bei weitem löslicher als der Kali- und Ammoniak-Chromalaun und kann deshalb in ausgebildeten Krystallen nicht erhalten werden. Unter dem Exsiccator scheidet sie sich als violette, warzenförmige Masse aus; bei 100° C. verliert dieselbe 16 Aeq. Wasser und es bleibt die grüne Modification mit noch 8 Aeq. Wasser zurück.

Schwefelsaures Chromoxyd-Thonerde-Ammoniumoxyd, $[\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 48\text{HO}]$, und schwefelsaures Chromoxyd-Thonerde-Kali, $[\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 48\text{HO}]$. Diese gepaarten Alaune entstehen, wenn man die wässrigen Lösungen gleicher Atome der constituirenden Alaune mischt und die Flüssigkeit der freiwilligen Verdunstung überlässt. Sie krystallisiren in grossen dunkel amethystfarbenen Octaëdern. Die Lösungen beider gepaarten Chromoxyd-Thon-

erdealaune dürfen nicht gekocht werden, da sie sonst zerfallen und dann beim Erkalten ein Thonerdealaun auskrystallisirt (Vohl).

Schwefelsaures Chromoxydul-Kali, $\text{CrO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$; von Péligot dargestellt. Man erhält dasselbe, wenn man in einer kalt gesättigten Lösung von Chromchlorür schwefelsaures Kali auflöst, und darauf so lange Alkohol zufügt, bis eben ein Niederschlag anfängt sich zu zeigen. Lässt man die Lösung alsdann wochenlang in einem verschlossenen Gefässe stehen, so krystallisirt die Doppelverbindung in schönen, blauen rhombischen Prismen aus, welche sich an der Luft grün färben.

Schwefelsaures Didymoxyd. Zur Darstellung desselben digerirt man den Cerit mit concentrirter Schwefelsäure, dampft zur Trockne ein und erhitzt den Rückstand bis zum Glühen, wobei das Gemenge von schwefelsaurem Ceroxyd, Lanthanoxyd und Didymoxyd keine Zersetzung erleidet. Erhitzt man hierauf die kalt bereitete concentrirte wässerige Lösung zum Sieden, so scheiden sich jene drei Salze in kleinen und reinen Krystallen ab. Um dieselben von einander zu trennen, fällt man, nach Mosander, ihre wässerige Auflösung durch Kalihydrat, suspendirt den erhaltenen Niederschlag der drei Oxydhydrate in Wasser und leitet einen Chlorstrom durch die Flüssigkeit, wobei sich Lanthanoxyd und Didymoxyd in Chlorüre und unterchlorigsaure Salze verwandeln und auflösen, während das Ceroxyd ungelöst zurückbleibt. Nach dem Abfiltriren schlägt man aus dem Filtrate mittelst Kalihydrat Didym- und Lanthanoxydhydrat nieder, löst nach dem Auswaschen in Schwefelsäure, verdampft und erhitzt den Rückstand, um vollkommen neutrale wasserfreie schwefelsaure Salze zu erhalten. Dieses Gemenge beider Salze wird fein zerrieben, nach und nach in das Sechsfache seines Gewichtes durch Schnee oder Eis abgekühltes Wasser eingetragen, damit es sich ohne Erhitzung auflöst. Erwärmt man nunmehr die Auflösung bis auf 40°C ., so scheidet sich daraus schwefelsaures Lanthanoxyd mit Amethystfarbe ab. Wiederholt man dieses Auflösen in kaltem Wasser und Erwärmen 10- bis 15mal, so erhält man das Lanthanoxydsalz farblos und rein. Die von demselben abgegossene amethystfarbige Lösung wird mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt, mit etwas Schwefelsäure angesäuert und an einem warmen Orte der Verdampfung überlassen. Hierbei fallen mehrere Arten von Krystallen zu Boden. Wenn die Flüssigkeit bis auf etwa ein Sechstel ihres Volumens eingedampft ist, giesst man dieselbe ab, schüttelt die gesammelten Krystalle in kochendes Wasser, welches plötzlich abgegossen wird, wenn eine Anzahl von kleinen prismatischen Krystallen vorhanden ist. Die zurückbleibenden grossen, rothen Krystalle werden wieder in Wasser aufgelöst, worauf man die Lösung nach Zusatz von etwas Schwefelsäure abdampft und auf diese Weise das schwefelsaure Didymoxyd in grossen rothen, vielflächigen Krystallen erhält. Die langen, schmalen Prismen werden dagegen beseitigt (Mosander)¹⁾. Das Salz krystallisirt in violetten oder in amethystrothen schiefen rhombischen Prismen; Marignac gab dafür früher die Formel $\text{DiO} \cdot \text{SO}_3 + 3\text{HO}$; in seiner neuesten Untersuchung aber fand er das Salz nach der ungewöhnlichen Formel $3(\text{DiO} \cdot \text{SO}_3) + \text{HO}$ zusammengesetzt. Aus einer Lösung dieses Salzes scheidet sich beim Erhitzen und namentlich beim

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXX, S. 267.

Kochen ein krystallinischer Niederschlag ab, welchen er nach der Formel $\text{DiO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$ zusammengesetzt fand. Die Krystalle lösen sich zwar langsam, aber doch in grosser Menge in Wasser; Marignac fand, dass die Löslichkeit des schwefelsauren Didymoxyds verschieden ist, je nachdem man ein wasserfreies oder wasserhaltiges Salz anwendet. Bei gewöhnlicher Temperatur erfordert 1 Thl. des wasserfreien Salzes 5 Thle. Wasser zur Lösung; die in der Kälte gesättigte Lösung setzt bei 53°C . das Salz in Krystallen ab, deren Menge mit steigender Temperatur zunimmt, so dass die siedende Lösung nur noch $\frac{1}{50}$ Salz enthält. Das schwefelsaure Didymoxyd verträgt dunkle Rothglühhitze ohne zersetzt zu werden, beim Hellrothglühen verliert es $\frac{2}{3}$ seiner Schwefelsäure, und es bleibt ein basisches, in kaltem Wasser unlösliches Salz, $3\text{DiO} \cdot \text{SO}_3$, zurück.

Schwefelsaures Didymoxyd-Ammoniumoxyd, $3(\text{DiO} \cdot \text{SO}_3) + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 8\text{HO}$, scheidet sich, nach Marignac, aus der Mischung der Lösungen der beiden constituirenden Salze je nach der Concentration der Flüssigkeiten nach kürzerer oder längerer Zeit als blassrother krystallinischer Niederschlag ab. Derselbe ist in der 18fachen Menge Wasser löslich, löst sich aber in schwefelsaurem Ammoniak viel schwieriger auf. Bei 100°C . verliert die Verbindung 6 Aeq. Wasser.

Schwefelsaures Didymoxyd-Kali fällt sogleich nieder, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Didymoxyd mit einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Kali im Ueberschusse versetzt. Der anfangs weisse pulverige Niederschlag nimmt allmählig körnige und krystallinische Structur und deutlich rosenrothe Farbe an. Er löst sich in seinem 63fachen Gewichte Wasser und ist unlöslich in schwefelsaurem Kali. Der mit Wasser ausgekochte und ausgeglühte Niederschlag ist $3(\text{DiO} \cdot \text{SO}_3) + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$; das nicht geglühte, mit Wasser lange ausgekochte Doppelsalz scheint $3(\text{DiO} \cdot \text{SO}_3) + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$ zu sein (Marignac).

Schwefelsaures Didymoxyd-Natron scheidet sich aus der Mischung der Lösungen von schwefelsaurem Didymoxyd und schwefelsaurem Natron fast augenblicklich als röthlich weisser pulveriger Niederschlag aus, welcher zur Lösung etwa das 200fache Gewicht Wasser, und noch mehr bei Gegenwart von schwefelsaurem Natron bedarf. Das geglühte Doppelsalz ist: $3(\text{DiO} \cdot \text{SO}_3) + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3$. Der Wassergehalt schwankt zwischen 5 und 10 Proc. (Marignac).

Schwefelsaures Eisenoxyd. Neutrales Salz. Wasserhaltendes Salz: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 9\text{HO}$, findet sich, nach Meyen, als ein unlösliches farbloses Mineral, Coquimbit, in Chili, dort ein sehr mächtiges Lager bildend. Es tritt theils in wohlausgebildeten, regelmässig sechsseitigen Prismen mit sechsseitiger Pyramide und gerade angesetzter Endfläche, theils als feinkörnige Masse auf. Künstlich erhält man das Salz, wenn man zu einer wässerigen Lösung von 10 Thln. Eisenvitriol 4 Thle. concentrirte englische Schwefelsäure setzt, und zur Oxydation des Oxyduls in Oxyd in die siedende Lösung nach und nach so lange Salpetersäure in kleinen Portionen zugiebt, als noch eine Gasentwicklung stattfindet. Beim Verdampfen erhält man alsdann eine syrupartige Flüssigkeit, welche eine Auflösung von neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd ist. Das Salz krystallisirt nicht aus, sondern trocknet zu einer gelblich weissen Masse ein. Für technische Zwecke stellt man dasselbe

auch dar durch Auflösen von Eisenoxyd (Colcothar) in concentrirter Schwefelsäure, oder auch durch Behandlung des an der Luft gerösteten Eisenvitriols mit Schwefelsäure. Nach Levöl bildet sich dieses Salz und nicht, wie man früher annahm, schwefelsaures Eisenoxydul, ebenfalls beim Erhitzen von metallischem Eisen mit concentrirter Schwefelsäure.

Bussy und Lecanu haben nachgewiesen, dass der in den Schwefelsäure-Fabriken beim Eindampfen der Schwefelsäure erhaltene weisse Bodensatz fast nur aus neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd besteht.

Wasserfreies Salz, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, bildet sich, nach P. Hart, durch Eintragen von schwefelsaurem Eisenoxydul in siedende concentrirte Schwefelsäure, und scheidet sich beim Erkalten in sehr kleinen krystalinischen Schuppen aus. Eschwege fand ein solches Salz einige Zeit hindurch in der im Platinkessel concentrirten Schwefelsäure einer Schwefelsäurefabrik in kleinen glänzenden, nach dem Abwaschen mit etwas Wasser blass pürsichblüthrothen Flitterchen, die nach Ulrich¹⁾ unter dem Mikroskop als rhombische Octaëder mit Ecken, die durch Würfelflächen abgestumpft waren, erschienen.

Das Salz wird nach Hart mit rother Farbe von Wasser aufgelöst und hinterlässt beim Abdampfen eine hellgelbe zerfliessende Salzmasse, welche neben Wasser in der Regel noch einen Ueberschuss an Säure enthält. Erhitzt man dieselbe gelinde bis zum Verjagen beider, so bleibt das neutrale Salz als eine weisse Masse zurück; dieses löst sich nur äusserst langsam in Wasser auf. Die Lösung ist rothgelb und giebt beim Verdampfen einen Syrup von derselben Farbe, welcher sich in Alkohol auflöst. Ulrich fand das wasserfreie Salz in Wasser und selbst in Salzsäure fast unlöslich; durch Ammoniak wird es rasch zersetzt; an der Luft zieht es bald Wasser an.

Eine Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, besonders wenn sie etwas freie Säure enthält, löst in Folge der Reduction des Oxydsalzes zu Oxydulsalz die meisten Metalle beim Digeriren oder Sieden auf, vom Silber an bis zu denjenigen, welche ein grösseres Vereinigungsbestreben zum Sauerstoff haben.

Barreswill hat die Beobachtung gemacht, dass die Gegenwart einer geringen Menge von Eisenvitriol die Löslichkeit des neutralen Oxydsalzes in Wasser sehr beschleunigt; er schreibt diese Erscheinung der Bildung eines löslichen Doppelsalzes von schwefelsaurem Eisenoxyd und Eisenvitriol zu, welches aber sofort in schwefelsaures Eisenoxyd einer andern Modification, unfähig ein Doppelsalz zu bilden, und in Eisenvitriol zerfalle, so dass dieser letztere nun wieder auf einen weiteren Antheil des Oxydsalzes einwirken kann. In concentrirter Schwefelsäure ist das wasserfreie schwefelsaure Eisenoxyd völlig unlöslich und wird aus Auflösungen durch diese Säure gefällt. Das wasserfreie Salz wird mit Vortheil zur Bereitung von wasserfreier Schwefelsäure durch trockene Destillation benutzt (Berzelius).

Zweidrittelsaures Salz, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3$, erhält man, nach Maus, wenn man eine concentrirte Lösung des neutralen Salzes längere Zeit mit Eisenoxydhydrat digerirt. Hierbei erhält man das Salz als dunkelrothe Auflösung von zusammenziehendem Geschmack, welche sich beim Kochen oder Verdünnen mit Wasser zersetzt in lösliches neutrales und ein unlösliches basisches Salz. Es entsteht ferner durch

¹⁾ Chem. Centralbl. 1859. S. 857.

Einwirkung der Luft auf Eisenvitriol und bildet die gelbe Kruste, nach Wittstein = $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + \text{HO}$, womit sich derselbe nach und nach überzieht; dieses Salz wird durch Wasser in neutrales und halbsaures Salz, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 8\text{HO}$, zerlegt (Wittstein). Nach H. Rose soll ein Salz von gleicher Zusammensetzung mit dem Coquimbit in gelblich grünen, seideglänzenden, faserigen Massen vorkommen. — Ausserdem fand H. Rose, mit dem vorhergehenden zusammen vorkommend, ein anderes basisches Salz, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SO}_3 + 18\text{HO}$, als krustenartigen Ueberzug des Coquimbits, worauf kleine, dünne, durchscheinende sechsseitige Tafeln von gelber Farbe und lebhaftem Perlmutterglanz aufsitzen (H. Rose).

Drittelsaures Salz, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, von Soubeiran dargestellt. Es entsteht, wenn man das basische Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und zweidrittel schwefelsaurem Eisenoxyd in Wasser löst und die Lösung erhitzt. Es fällt dann rothgelbes Pulver nieder, welches ungefähr 3 Aeq. Wasser enthält.

Sechstelsaures Salz, $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, ist, nach Berzelius, der gelbe Niederschlag, welcher sich bei längerem Stehen aus Eisenvitriollösungen niederschlägt. Höchst wahrscheinlich hängt jedoch die Zusammensetzung dieses Niederschlages ganz und gar von der Concentration der Lösung ab, so dass hierbei mehrere verschiedene basische Salze entstehen können.

Neuntelsaures Salz: $2(3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3) + 9\text{HO}$, scheidet sich, nach Scheerer, als braungelber Bodensatz aus beim Eindampfen der oxydhaltigen Eisenvitriollauge oder auch wenn man eine neutrale Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd mit viel Wasser verdünnt und kocht. Je verdünnter man die Lösung bereitet hat, bei einer um so niedrigeren Temperatur findet die Ausscheidung statt, und eine desto grössere Menge wird von dem Salze erhalten. Dasselbe basische Salz entsteht auch, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit einer Lösung von chlorsaurem Kali vermischt (Berzelius). Es besitzt ganz die rothe Farbe des Eisenoxyds und wird beim Trocknen ochergelb; in der Kälte schlägt es sich wasserhaltig und roth nieder, aus einer siedenden Lösung wird es wasserfrei und gelb niedergeschlagen und löst sich alsdann nur schwierig in Säuren.

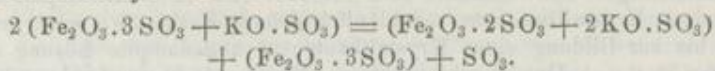
Ein zwölftelsaures Salz, $4\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, wird, nach Anthon, erhalten bei der Bereitung des essigsäuren Eisenoxyds durch Zersetzung von essigsäurem Baryt mit löslichem basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Bei dem Ausfällen der letzten Antheile des schwefelsauren Baryts fällt es mit diesem zugleich als voluminöses braunes Pulver nieder, und lässt sich durch Schlämmen von demselben trennen. — Ein anderes, von Scheerer angegebenes basisches Salz von der Zusammensetzung $2(7\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3) + 21\text{HO}$ findet sich im Alaunschiefer von Modum in Norwegen als dunkelbraune amorphe Masse.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Ammoniumoxyd, Ammoniak-Eisenaun: $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{HO}$. Entsteht, wenn man die Lösungen beider Salze vermischt und mit etwas freier Schwefelsäure versetzt der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es krystallisirt weit leichter, als das entsprechende Kalisalz, in farblosen regelmässigen Octaëdern und ist viel beständiger als dieses. Im Grossen stellt man dieses Doppelsalz für Färbereien dar, wobei das-

selbe stets dann gebraucht wird, wenn ein vollkommen neutrales Eisenoxydsalz in Anwendung kommen soll.

Basisches Doppelsalz, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 6\text{HO}$, wird, nach Maus, wie das entsprechende Kalidoppelsalz dargestellt und ist diesem in Krystallform und den übrigen Eigenschaften sehr ähnlich. Marignac fand dafür die Zusammensetzung $3\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{NH}_4\text{O} \cdot 12\text{SO}_3 \cdot 18\text{HO}$. — Berzelius erwähnt noch eines anderen basischen Salzes von nicht ermittelter Zusammensetzung, welches er erhielt beim Auflösen von Eisen in einem Gemenge von verdünnter Schwefelsäure mit etwas Salpetersäure; lässt man die Lösung an der Luft stehen, so scheidet sich das Doppelsalz als ocherartiger Niederschlag aus, welcher in concentrirter Chlorwasserstoffsäure äusserst schwer löslich ist und von kaustischen Alkalien nicht zersetzt wird. Bei der Destillation entweichen Wasserdämpfe, Ammoniak und schwefelige Säure. Das Ammoniak ist hier jedenfalls durch gleichzeitige Zersetzung des Wassers und der Salpetersäure entstanden.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kali, Eisenalaun, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{HO}$ ¹⁾. Man erhält diese Verbindung, wenn man die Lösungen beider Salze mischt, etwas freie Schwefelsäure zusetzt und das Ganze der freiwilligen Verdunstung bei niedriger Temperatur überlässt. Zur Darstellung desselben löst man 28 Thle. Eisenvitriol in Wasser, setzt dazu 5 Thle. Schwefelsäure, oxydirt die Lösung mit Salpetersäure, setzt darauf 8,75 Thle. schwefelsaures Kali hinzu und überlässt das Ganze der Verdunstung bei niedriger Temperatur. Heintz empfiehlt besonders folgende Methode: Man reibt 10 Thle. krystallisirten Eisenvitriol mit 4 Thln. Salpeter zusammen, giebt dann allmählig 5 Thle. concentrirte Schwefelsäure hinzu und erhitzt gelinde, bis keine salpetrigen Dämpfe mehr entweichen. Hierauf wird der Rückstand in 3 bis 4 Thln. Wasser von 80° C. gelöst und die filtrirte Lösung zur Krystallisation hingestellt, bei einer Temperatur, welche sehr langsam bis zu 0° erniedrigt wird, um das Doppelsalz in grossen Octaëdern zu erhalten. Am grössten werden die Krystalle, wenn man die abgegossene Mutterlauge etwas concentrirt und dann wieder darauf giesst. Der Eisenalaun ist in Form und Geschmack von dem eigentlichen Alaun nicht zu unterscheiden; er zeigt oft einen Stich ins Violette, der, nach Heintz, von einer Spur Eisensäure herrührt. Er zeigt indessen nur sehr geringe Beständigkeit, indem er sich über 0° bald an der Luft mit einem gelben Pulver beschlägt. Bei einer Temperatur zwischen 80° und 100° C. zerfällt er in ein basisches Doppelsalz, neutrales schwefelsaures Eisenoxyd und freie Schwefelsäure:



Auch die wässrige Lösung des Alauns erleidet beim Erhitzen bis 80° C. dieselbe Zersetzung und setzt erst nach längerer Zeit, besonders auf Zusatz von freier Schwefelsäure, bei allmählicher Verdunstung wieder Krystalle des neutralen Doppelsalzes ab. Verdampft man eine Lösung des Eisenalauns mit viel freier Schwefelsäure im Wasserbade,

¹⁾ Literatur: Heintz, *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XLIV, S. 271. — Rose: *Poggend. Annal.* Bd. XCIV, S. 459; *Pharm. Centralbl.* 1855, S. 224. — Scheerer, *Poggend. Annal.* Bd. LXXXVII, S. 73.

so erleidet derselbe keine Zersetzung, sondern es sondert sich eine Krystallrinde von Eisenalaun mit 3 Aeq. Wasser ab, bei weiterer Concentration aber ein weisses Pulver, welches Eisenalaun mit 1 Aeq. Wasser ist (Heintz).

Basische Doppelsalze. Giebt man zu einer concentrirten Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd oder Eisenalaun nach und nach Kalilauge, so lange, bis der dadurch verursachte Niederschlag sich nicht mehr auflöst, so scheiden sich beim freiwilligen Verdunsten der Lösung sechsseitige olivengrüne bis gelbbraune Tafeln eines basischen Doppelsalzes ab von der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + 2\text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$ (Maus). Nach Scheerer und Richter scheidet sich dasselbe Doppelsalz auch beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von Eisenalaun in hexagonalen Prismen ab; sie fanden dafür die empirische Zusammensetzung $3\text{Fe}_2\text{O}_3, 5\text{KO}, 12\text{SO}_3, 21\text{HO}$; nach Marignac enthält die Verbindung nur 18 Aeq. Wasser. Bei gelindem Erwärmen verwittern die Krystalle, ohne jedoch Form und Glanz zu verlieren. Nach Anthon und Bolley wird diese Verbindung auch bisweilen bei der Bereitung des Eisenalauns erhalten, wenn man denselben aus solchem schwefelsaurem Eisenoxyd darzustellen versucht, welches durch Erhitzen des Oxyds mit concentrirter Schwefelsäure erhalten wurde. Richter hat beobachtet, dass sich dasselbe Doppelsalz auch als grünliches Pulver ausscheidet, wenn man den Eisenalaun mit einer geringen Menge heissen Wassers behandelt. — Ein anderes basisches Doppelsalz von schwefelsaurem Kali und basisch schwefelsaurem Eisenoxyd, $3(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3) + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 22\text{HO}$, entsteht, nach Soubeiran, wenn man zu einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd so lange kohlen-saures Kali tropft, bis der entstehende Niederschlag eben permanent zu werden beginnt, und dann die klare Lösung mit Alkohol versetzt. Das Doppelsalz scheidet sich dann als hellrothgelber Niederschlag aus, welcher im feuchten Zustande von Wasser mit dunkelrother Farbe gelöst wird. Lässt man diese Lösung längere Zeit bei gewöhnlicher Temperatur stehen oder, noch schneller, wenn man sie erhitzt, so scheidet sich drittelschwefelsaures Eisenoxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, aus. Ein anderes basisches Doppelsalz, $4(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3) + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 9\text{HO}$, findet sich, nach Rammelsberg, als ochergelbe, in Wasser unlösliche Masse im Lignit von Kaloförük in Böhmen.

Schwefelsaures Eisenoxyd-Kupferoxyd, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{HO}$, entsteht, nach Bastick, durch Vermischen gleicher Aequivalente der schwefelsauren Salze bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure und scheidet sich in mikroskopischen, warzigen Krystallisationen von bläulich grüner Farbe ab, wenn man die bis zur Bildung eines Krystallhäutchens abgedampfte Lösung erkalten lässt. — Das ebenso erhaltene Magnesiadoppelsalz bildet eine warzige Masse, und das entsprechende Zinkoxyddoppelsalz krystallisirt in farblosen Prismen (Bastick).

Schwefelsaures Eisenoxyd-Natron, basisches, $4(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3) + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 9\text{HO}$, findet sich in dem Alaunschiefer bei Modum, als hellgelbe, tropfsteinartige Masse (Scheerer).

Schwefelsaure Eisenoxyd-Thonerde findet sich natürlich in gelblichweissen krystallinischen Massen in den Quecksilbergruben in Idria, es enthält 37,0 Schwefelsäure, 8,4 Eisenoxyd, 11,5 Thon-

erde, 43,0 Wasser (und 1,0 unlöslichen Rückstand), was der Formel $\left. \begin{matrix} \text{Al}_2\text{O}_3 \\ \text{Fe}_2\text{O}_3 \end{matrix} \right\} 3\text{SO}_3 + 15\text{HO}$ entspricht, wenn man die beiden Basen als isomorph sich ersetzend annimmt (Fehling).

Schwefelsaures Eisenoxydul, $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3$, syn. des wasserhaltenden Salzes, Eisenvitriol, grüner Vitriol, Kupferwasser: $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} + 6\text{aq}$. Im reinen Zustande scheint dieses Salz den Alten nicht bekannt gewesen zu sein; doch war das *Atramentum sutorium* der Römer wahrscheinlich grösstentheils Eisenvitriol, allein man unterschied dasselbe nicht vom Kupfervitriol. Nach Plinius hatte das *Atramentum sutorium* eine bläuliche Farbe; man stellte dasselbe durch Verdampfen natürlich vorkommender Wasser dar; das künstlich dargestellte von blässerer Farbe galt für weniger wirksam. Man benutzte dasselbe in der Heilkunde, sowie zum Schwärzen des Leders. Albertus Magnus erwähnte zuerst im dreizehnten Jahrhundert mit Bestimmtheit des grünen Vitriols, und Basilius Valentinus lehrte im funfzehnten Jahrhundert seine Bereitung aus Schwefelkies sowie aus metallischem Eisen und Schwefelsäure. Quantitativ wurde der Eisenvitriol zuerst von Mitscherlich und Graham untersucht. —

Zur Darstellung eines reinen oxydfreien Eisenvitriols im Kleinen, welcher zugleich möglichst wenig Neigung zeigt, sich zu oxydiren, verfährt man, nach v. Bonsdorf, auf folgende Weise: Man trägt in die in einem Kolben befindliche Mischung von 1 Thl. Schwefelsäure mit 4 bis 5 Thln. Wasser so lange eiserne Nägel oder Eisenfeilspäne ein, bis selbst bei höherer zuletzt bis zum Sieden gesteigerter Temperatur nichts mehr davon aufgelöst wird, und giebt dann noch einen Ueberschuss derselben hinzu. Man kann auch die Feilspäne mit Wasser übergiessen und die Schwefelsäure in kleinen Quantitäten nach und nach hinzusetzen, so aber, dass jedenfalls noch ein Ueberschuss von Eisen vorhanden bleibt, und dann zum Sieden erhitzen. Die hierbei erhaltene möglichst neutrale Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul wird siedend heiss in ein vorher mit etwas concentrirter Schwefelsäure ausgespültes Gefäss filtrirt und an einem kühlen Orte der Krystallisation überlassen. Man trennt die Krystalle hierauf durch Decantiren von der Mutterlauge, spült dieselben mit Wasser, dann mit Weingeist ab, trocknet sie alsdann auf Fliesspapier möglichst rasch in gelinder Wärme bei etwa 30° C. sehr sorgfältig, und bewahrt sie in einem wohl verschlossenen Gefässe auf. — Wenn man die so erhaltenen Krystalle zerreibt und das Pulver zwischen Fliesspapier stark auspresst, so ist das Präparat nachher nur sehr wenig zur Oxydation geneigt (Graham). —

Ein Product von noch grösserer Beständigkeit wird erhalten, wenn man die, wie oben angegeben bereitete Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul noch warm, ehe die Krystallbildung beginnt, mit Alkohol vermischt, so lange dadurch noch eine Fällung entsteht, und tüchtig umrührt. — Das Salz scheidet sich alsdann in Gestalt eines krystallinischen Pulvers ab, welches man auf einem Filter sammelt, mit Weingeist abwäscht, und so lange auf Fliesspapier ausgebreitet an trockner Luft liegen lässt, bis der Geruch nach Weingeist verschwunden ist. Der so erhaltene Eisenvitriol ist weiss mit einem bläulichen Schimmer, und zeigt nur geringe Neigung, sich höher zu oxydiren, und ist daher zu manchen technischen Zwecken, wie zur Prüfung des Chlorkalks und Braunsteins, sehr geeignet.

Ueber die Bereitungsweise des gewöhnlichen schwefelsauren Eisenoxyduls s. d. Art. Eisenvitriol.

Das schwefelsaure Eisenoxydul krystallisirt in schiefen rhombischen Prismen, welche, wenn sie ganz frei von Oxyd sind, eine bläulich-grüne Farbe zeigen und in trockener Luft zu einem weissen Pulver von wasserfreiem Salze zerfallen. Die rein grüne Farbe der Krystalle ist stets die Folge eines Gehalts an schwefelsaurem Eisenoxyd; in diesem Falle ziehen sie leicht Feuchtigkeit aus der Luft an, absorbiren Sauerstoff und beschlagen sich mit einem gelben Pulver von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd. Hat man den Eisenvitriol aus seiner Auflösung durch Alkohol gefällt, so stellt er ein bläulich-weisses Pulver dar und absorbiert nur in sehr feuchter Luft Sauerstoff. Das Salz verliert bei 115°C. 6 Aeq. Wasser, das letzte Aequivalent entweicht aber noch nicht bei 280°C.; bei vorsichtigem Erhitzen gelingt es jedoch, dasselbe ohne Säureverlust vollkommen wasserfrei als weisses Pulver zu erhalten. In der Glühhitze erleidet der Eisenvitriol Zersetzung, unter Entweichen von schwefliger Säure und Bildung von basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd, welches letztere reines Eisenoxyd, bekannt unter dem Namen *Colcothar vitrioli* oder *Caput mortuum*, zurücklässt. Nach Brandes und Firnhaber bedarf 1 Thl. Eisenvitriol zur Lösung bei folgenden Temperaturen die darunter stehende Menge Wasser:

bei 10° — 14° — 25° — 32°,5 — 46° — 60° — 84° — 90° — 100°

1,64 — 1,43 — 0,87 — 0,66 — 0,44 — 0,38 — 0,37 — 0,27 — 0,36.

Die wässerige Lösung des Salzes hat einen schwachen Stich ins Blaugrüne, verdünnter ist sie farblos. Längere Zeit der oxydirenden Einwirkung der Luft ausgesetzt, lässt sie einen gelben Bodensatz von unlöslichem basisch-schwefelsaurem Eisenoxyd fallen, welcher in der Porcellanmalerei Anwendung findet; sobald sich indessen eine bestimmte Menge desselben gebildet hat, bleibt die Lösung fast unverändert. Kocht man eine oxydhaltige Lösung mit metallischem Eisen, so verwandelt sich dieselbe in reine Oxydullösung.

Die Lösung des Eisenvitriols hat die Eigenschaft Stickoxydgas in beträchtlicher Menge zu absorbiren und sich dadurch fast schwarz zu färben. Die hierdurch erhaltene, von H. Davy entdeckte Verbindung von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Stickoxyd: $2(\text{FeO} \cdot \text{SO}_3) + \text{NO}_2$, entsteht beim Einleiten von reinem Stickoxydgas in eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol. Setzt man zu der braunen Lösung absoluten luftfreien Alkohol, bis ein bleibender Niederschlag anfängt zu entstehen, und lässt dieselbe in einer mit einer Kältemischung umgebenen, damit angefüllten und wohlverschlossenen Flasche stehen, so schiessen daraus kleine, braune Krystalle an, welche mit luftfreiem Alkohol abgewaschen werden können. An der Luft zerfliessen dieselben unter Aufnahme von Sauerstoff und Wasser zu einem braunen Syrup von schwefelsaurem und salpetersaurem Eisenoxyd. Nach Péligot entweicht beim Erhitzen der braunen Lösung das Stickoxydgas wieder unverändert.

Lässt man eine bei ihrem Siedepunkte gesättigte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul bei einer Temperatur von 80°C. stehen, so krystallisirt ein Salz in geraden rhombischen Säulen mit 4 Aeq. Krystallwasser aus (Mitscherlich). Dasselbe Salz entsteht auch beim Kochen von Eisenvitriolkrystallen in Alkohol (Mitscherlich). Ein Salz mit 3 Aeq. Krystallwasser resultirt, nach Kühn, wenn man eine überschüssige Schwefelsäure enthaltende Lösung von Eisenvitriol in höherer

Temperatur verdampfen lässt; dasselbe setzt sich als krystallinische Rinde ab. Endlich erhält man auch eine Verbindung mit 2 Aeq. Wasser, welche ganz die Krystallgestalt und geringe Löslichkeit des Gypses besitzt, durch Auflösen von Eisenvitriol in Schwefelsäure (Mitscherlich). Lässt man, nach Marignac, eine mit überschüssiger Schwefelsäure versetzte Lösung von schwefelsaurem Eisenoxydul im luftleeren Raume allmählig verdunsten, so erhält man nach der zuerst sich abscheidenden Krystallisation von $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ Krystalle von $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$, welche dem triklinometrischen Systeme angehören und grünlich blau gefärbt sind, und hierauf Krystalle des Salzes mit 4 HO.

Der Eisenvitriol findet mannigfache Anwendungen; s. Art. Eisenvitriol. Zur Chlorimetrie sowie zur Prüfung des Brausteins muss derselbe chemisch rein und namentlich vollkommen oxydfrei sein. Zur Befreiung von gebildetem Eisenoxyd leitet man durch die Lösung einen Strom von schwefliger Säure oder von Schwefelwasserstoff oder erwärmt sie nach Zusatz von etwas Säure mit metallischem Eisen. Nach Wurtz fällt man einen Oxydgehalt durch kohlen sauren Baryt aus, oder auch man schüttelt die mit Schwefelsäure angesäuerte Lösung mit gepulvertem Schwefeleisen. — Zur Reinigung des käuflichen Eisenvitriols schlägt Thorell¹⁾ folgendes Verfahren vor: Man lässt 6 Pfund Eisenvitriol mit 3 Unzen Eisenfeile, 7 Drachmen Schwefelsäure und 16 Pfund Wasser unter beständigem Umrühren sieden. Nach einer halben Stunde ist alsdann sämtliches Kupfer ausgeschieden. Zur Abscheidung des Zinks und Mangans setzt man nun noch 5 Scrupel Bitartrat hinzu, worauf sich die genannten Verunreinigungen in Gestalt eines weissen pulverigen Niederschlages zu Boden setzen. Einfacher ist die Darstellung von reinem Eisenvitriol aus Eisen und verdünnter Schwefelsäure.

Der officinelle, zur Darstellung von Eisenpräparaten dienende Vitriol muss frei von fremden Metallen, namentlich von Kupfer und Zink sein; ein geringer Gehalt an schwefelsaurem Eisenoxyd schadet in den meisten Fällen nicht, ist bei manchen technischen Anwendungen sogar vortheilhaft, so bei Darstellung von Dinte u. s. w.

Das schwefelsaure Eisenoxydul bildet mit schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd Doppelsalze, welche 6 Aeq. Krystallwasser enthalten, in welchen also ein Aequivalent Halhydratwasser durch das resp. schwefelsaure Salz ersetzt ist. Ausserdem tritt dasselbe, wie Vohl gezeigt hat, auch als Glied mehrerer Reihen von gepaarten Doppelsalzen der Magnesiagruppe auf, z. B. einfach gepaartes Salz mit 14 Aeq. Wasser: $[\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 14 \text{HO}]$, gepaartes Doppelsalz mit 12 Aeq. Wasser: $[\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12 \text{HO}]$; Tripeldoppelsalz mit 18 Aeq. Wasser: $[\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 3(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 18 \text{HO}]$, und doppelt gepaartes Doppelsalz mit 24 Aeq. Wasser: $[\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 4(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 24 \text{HO}]$.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$, wird erhalten, wenn man die Lösungen beider Salze zusammenmischt und zur Krystallisation ein-

¹⁾ Archiv d. Pharm. Bd. CVI, S. 177.

dampft. Es bildet schwach bläulich gefärbte monoklinometrische Krystalle von sehr complicirter Form.

Schwefelsaures-Eisenoxydul-Kali, $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$, wird wie das vorige dargestellt, mit Anwendung von schwefelsaurem Kali statt schwefelsaurem Ammoniumoxyd, und gleicht demselben in Farbe und Krystallform. Die Lösung giebt bei 50°C . eingedampft eine Kruste von Krystallen von der Zusammensetzung $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$ (Marignac).

Schwefelsaure Eisenoxydul-Magnesia, $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 14\text{HO}$, von Vohl dargestellt. Aus einer wässrigen Lösung gleicher Aequivalente der einzelnen Salze erhält man dieses einfach gepaarte Salz bei freiwilliger Verdunstung in schönen, grossen, meergrünen Krystallen.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Natron, $\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 4\text{HO}$, wurde von Arbott dargestellt durch Auflösen gleicher Aequivalente beider Salze und Abdampfen der Lösung bei 55°C . Es ist luftbeständig und zersetzt sich bei 100°C . noch nicht; löst man dasselbe aber wieder auf und überlässt die Lösung der freiwilligen Verdunstung, so krystallisiren die beiden Salze einzeln heraus.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Oxyd, neutrales, $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{FeO} \cdot \text{SO}_3$, entsteht nach Berzelius, wenn man eine Eisenvitriollösung so lange der Einwirkung der Luft ausgesetzt lässt, bis sich kein basisch schwefelsaures Eisenoxyd mehr abscheidet; es findet sich dann in der darüber stehenden dunkelrothgelben Flüssigkeit gelöst und wird beim Abdampfen nicht in Krystallen, sondern als braune, syrupartige Masse erhalten. Alkalien fallen aus der Auflösung schwarzes Eisenoxyduloxydhydrat. Dieselbe Verbindung erhielt Poumarède krystallisirt mit 10 Aeq. Wasser durch Behandlung eines Gemenges aus 2 Thln. Eisenvitriol und 2 Thln. neutralem schwefelsaurem Eisenoxyd mit 5 bis 6 Thln. Wasser. Nach $\frac{1}{4}$ Stunde entsteht unter Erwärmung eine klare braune Lösung, aus welcher beim Abdampfen das Salz in langen, dünnen, blassgrünen Prismen auskrystallisirt. Das Eisenoxydul kann in diesem Salze durch irgend eine Base der Magnesiagruppe vertreten werden.

Abich erhielt ein schwefelsaures Eisenoxyduloxyd von folgender Zusammensetzung: $2(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3) + 3(\text{FeO} \cdot \text{SO}_3) + 4\text{HO}$, indem er eine nicht zu verdünnte Lösung von 16 Thln. reinem krystallisirtem Eisenvitriol mit einem gleichen Gewichte concentrirter Schwefelsäure zum Sieden erhitzte, darauf 1 Thl. gewöhnliche starke Salpetersäure und eine concentrirte Lösung von 5 bis 6 Thln. Alaun zusetzte. Wenn man diese Lösung im Wasserbade unterhalb 70°C . abdampft, so scheidet sich ein dunkelbraunes, krystallinisches Pulver aus, dessen Lösung in stark mit Schwefelsäure angesäuertem Wasser beim Verdampfen dunkelgrüne, fast schwarz erscheinende, diamantglänzende Krystalle jenes Salzes giebt, welche sich in trockener Luft unverändert erhalten. Die Krystalle gehören dem thesseralen Systeme an und bilden eine Combination des Octaëders und Würfels. — Nach Barreswill entsteht ein Salz von derselben Zusammensetzung wie das Abich'sche, aber von dunkelblauer Farbe, wenn man die Lösungen von 3 Aeq. schwefelsaurem Eisenoxydul und 2 Aeq. schwefelsaurem Eisenoxyd vermischt, und in diese Flüssigkeit so lange tropfenweise concentrirte Schwefelsäure unter Vermeidung starker Erhitzung zusetzt, bis alles Eisensalz ausgefällt ist.

Es schlägt sich dann mit rein blauer Farbe nieder, fast wie Berlinerblau, und man kann die Flüssigkeit daraus von einem trockenen Ziegelsteine einsaugen lassen. Es löst sich jedoch nicht in reinem Wasser auf, ohne seine blaue Farbe zu verlieren. Das in diesem Salze, nach Barreswill, enthaltene blaue Eisenoxyduloxyd würde nach der Formel $\text{Fe}_7\text{O}_9 = 2\text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{FeO}$ zusammengesetzt sein und somit dem Berlinerblau entsprechen, wenn dieses als $2\text{Fe}_2\text{Cy}_3 + 3\text{FeCy}$ betrachtet wird.

Ein basisches Oxyduloxysalz nach der Formel $3(\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3) + 3\text{FeO} \cdot 2\text{SO}_3 + 36\text{HO}$ findet sich, nach Berzelius, in den Kupferbergwerken von Fahlun, in Form von grossen rothen, aus durchscheinenden Kryställchen bestehenden Stalaktiten.

Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxd-Ammoniumoxyd. Zusammensetzung: $[\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$ (Vohl). Zur Darstellung vermischt man die wässerigen Lösungen der Bildungssalze und überlässt das Ganze der freiwilligen Verdunstung. Es krystallisirt sehr leicht in grossen, grünlichen, schiefen, rhombischen Säulen und Tafeln, welche beim Liegen an der Luft durch Aufnahme von Sauerstoff gelb werden. Versucht man dieses gepaarte Doppelsalz umzukrystallisiren, so scheidet sich viel basisch schwefelsaures Eisenoxyd ab (Bette).

Schwefelsaures Eisenoxydul-Zinkoxyd-Kali, $[\text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$. Darstellung und Eigenschaften sind ganz wie bei dem vorigen.

Schwefelsaures Iridiumoxyd, $\text{IrO}_2 \cdot \text{SO}_3$, wird erhalten durch Auflösen von Schwefeliridium in Salpetersäure und Verjagen der überschüssigen Säure als dicker gelber Syrup, ohne Zeichen von Krystallisation. Es löst sich leicht in Wasser und Alkohol; die orangegelbe Lösung wird durch Alkalien nicht gefällt. Beim Trocknen bleibt ein basisches Salz, $2\text{IrO}_2 \cdot \text{SO}_3$.

Schwefelsaures Iridiumoxydul, $\text{IrO} \cdot \text{SO}_3$, entsteht durch Auflösen des Oxydulhydrats in Schwefelsäure. Gelinde abgedampft scheidet sich aus der Lösung das Salz als bräunlich grüne, glänzende, amorphe Masse ab, welche sich mit dunkel gelbgrüner Farbe in Wasser auflöst.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd, $\text{CdO} \cdot \text{SO}_3$, wird durch Zersetzung des kohlsauren Salzes mittelst Schwefelsäure erhalten, oder auch durch Lösung von Kadmium oder Kadmiumoxyd in verdünnter Schwefelsäure, am besten unter Zusatz von etwas Salpetersäure. Das Salz schießt beim Eindampfen und Erkaltenlassen in grossen, farblosen, rechtwinkligen Prismen an, welche 4 Aeq., nach Rammeisberg 3 Aeq., Krystallwasser enthalten; v. Hauer giebt die unwahrscheinliche Formel $3(\text{CdO} \cdot \text{SO}_3) + 8\text{HO}$. Die Krystalle verlieren beim Erwärmen das Krystallwasser ohne zu schmelzen, bei stärkerer Hitze entweicht die Hälfte der Säure und es bleibt ein basisches Salz: $2\text{CdO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO}$, zurück, welches sich in heissem Wasser schwierig löst und aus der Lösung in Schuppen krystallisirt (Stromeyer). H. Rose erhielt aus einer heissen Lösung ein neutrales Salz $\text{CdO} \cdot \text{SO}_3 + 2\frac{1}{2}\text{HO}$, welches in scheinbar regelmässig sechseitigen Pyramiden mit abgestumpften Endflächen krystallisirte und an der Luft nicht verwitterte. v. Hauer erhielt ein Salz mit 1 Aeq. Wasser in warzenförmigen Krystallen beim Concentriren der sauren Lösung; es scheidet sich in der Siedhitze aus.

Bei 100°C. wird dasselbe wasserfrei. Das neutrale Salz mit 4 Aeq. Krystallwasser verwittert an der Luft und schmeckt zusammenziehend metallisch. In einem Strome von Wasserstoffgas geglüht erhält man nicht, wie bei dem entsprechenden Zinksalze, ein Oxysulfuret, sondern reines Schwefelkadmium nebst etwas regulinischem Kadmium (Schüler). Das v. Hauer'sche Salz, $3(\text{CdO} \cdot \text{SO}_3) + 8\text{HO}$, bildet luftbeständige Krystalle, welche bei 100° C. nahezu 3 Aeq. Wasser verlieren; der übrige Theil des Wassers entweicht bei schwacher Glühhitze; 1 Thl. Wasser löst, nach v. Hauer, 0,59 Thle. wasserfreies Salz bei 23° C., die gesättigte wässrige Lösung siedet bei 102° C. Eisenach erhielt auch ein schwefelsaures Kadmiumoxyd mit 1 Aeq. Krystallwasser, welches aus einer sauren Lösung auskrystallisirte. — W. Delffs¹⁾ empfiehlt das schwefelsaure Kadmiumoxyd zur Unterscheidung einiger organischen Säuren, indem dasselbe die Salze der Oxalsäure, Honigsteinsäure, Citronsäure, Cuminsäure und Zimmtsäure schon in der Kälte, diejenigen der Weinsäure, Traubensäure, Fumarsäure, Korksäure nur beim Erwärmen, und die der Aconitsäure, Aepfelsäure, Bernsteinsäure, Benzoësäure, Salicylsäure und Dragonsäure gar nicht fällt.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak, $\text{CdO} \cdot \text{SO}_3 + 3\text{H}_3\text{N}$, bildet sich, nach H. Rose, wenn man das wasserfreie Salz bis zur Sättigung Ammoniak absorbiren lässt, in Form eines weissen Pulvers.

Schwefelsaures Kadmiumoxyd-Ammoniumoxyd, $\text{CdO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$, wird durch Lösen äquivalenter Mengen der Bestandtheile in monoklinometrischen Krystallen erhalten. — Das damit isomorphe Kalidoppelsalz wird schwieriger erhalten, da sich bei der Krystallisation zuerst vorzugsweise schwefelsaures Kali abscheidet. Es verwittert an der Luft (v. Hauer). — Das Natron-doppelsalz, $\text{CdO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$, krystallisirt aus einer stark concentrirten Lösung äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Kadmiumoxyd und schwefelsaurem Natron in kleinen Warzen (v. Hauer). — Das Magnesiadoppelsalz, $\text{CdO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$, krystallisirt, nach v. Hauer, aus einer zur Hälfte mit kohlensaurer Magnesia, zur Hälfte mit kohlensaurem Kadmiumoxyd gesättigten verdünnten Schwefelsäure in leicht löslichen verschobenen vierseitigen Säulen.

Schwefelsaures Kali, neutrales, Glaser's Polychrestsalz, *Kali sulphuricum*, *Tartarus vitriolatus*, *Arcanum duplicatum*, *Panacea holsatica*, $\text{KO} \cdot \text{SO}_3$. Die Darstellung dieses Salzes lässt sich bis in das 14. Jahrhundert zurück verfolgen, denn schon Isaak Hollandus erwähnt in seinen *Opera mineralia*, dass man aus dem Rückstande der Scheidewasserbereitung durch Erhitzen von Salpeter mit Vitriol ein besonderes Salz erhalte. Zu Anfang des 17. Jahrhunderts wird dasselbe von Oswald Croll unter den Namen *Specificum purgans Paracelsi* und *Tartarus vitriolatus*, je nach der Darstellungsweise, erwähnt und später gab Tachenius eine neue Bereitungsmethode an. Um die Mitte des 17. Jahrhunderts lehrte Bussius den Rückstand von der Salpetersäurebereitung besser reinigen, und das Salz erhielt nun den Namen *Panacea holsatica* oder *Arcanum holsteiniense*, und Stahl wies

¹⁾ N. Jahrb. d. Pharm. Bd. II, S. 31; Pharm. Centralbl. 1854, S. 880.

1718 die Identität der unter diesen verschiedenen Namen aufgeführten Präparate nach.

Das schwefelsaure Kali findet sich in der Natur als Mineral in manchen Laven des Vesuvs sowie an der Kratermündung in nadelförmigen Krystallen oder als rindenartiger Ueberzug; häufiger jedoch findet sich dasselbe aufgelöst in Salzsoolen, im Meer- und Quellwasser, in Pflanzen und Thieren. Es wird fast ausschliesslich als Nebenproduct bei vielen technischen Processen gewonnen; so erhält man dasselbe, wenn der Rückstand von der Behandlung der Potasche mit kaltem Wasser in etwas kochendem Wasser aufgelöst wird; ferner krystallisirt es bei der Verarbeitung der Mutterlauge des Meerwassers, der Salzsoolen, sowie der Varec- und Kelpplauge in einer bestimmten Periode der Verdampfung beim Erkalten aus. Nach Payen gewinnt man in Frankreich aus Varec jährlich 300000 Kilogramme dieses Salzes. Vorzugsweise gewinnt man es aber als Nebenproduct bei der Fabrikation der Salpetersäure und englischen Schwefelsäure bei Anwendung von Kalisalpeter. Das hierbei erhaltene saure schwefelsaure Kali wird durch Neutralisation mit Potasche in neutrales Salz verwandelt. Man kann dasselbe auch unmittelbar aus dem Feldspath gewinnen, wenn man, nach Tilghman, 2 Thle. dieses Minerals mit 1 Thl. gebranntem Kalk oder einer äquivalenten Menge kohlen-sauren Kalkes und 1 Thl. Gyps, sämmtlich sehr fein gemahlen, innig mengt und 8 Stunden lang in einem Flammenofen unter bisweiligem Umrühren zum Hellrothglühen und unter Luftzutritt erhitzt. Die nicht bis zum Schmelzen erhitzte Masse wird mit heissem Wasser ausgelaugt und abgedampft, wobei sich zuerst schwefelsaurer Kalk abscheidet, später das Kalisalz krystallisirt.

Das schwefelsaure Kali krystallisirt im rhombischen Systeme entweder in geschobenen vierseitigen Prismen oder in doppeltsechseitigen Pyramiden. Die Krystalle sind farblos, sehr hart, wasserfrei und vollkommen luftbeständig; sie decrepitiren beim Erhitzen, schmelzen in starker Rothglühhitze und besitzen ein specifisches Gewicht von 2,66. Findet die Krystallisation während allmäliger Abdampfung bei gelinder Wärme statt, so beobachtet man eine Lichterscheinung in blassgelben, leuchtenden Funken; dies ist, nach Rose, jedoch nur dann der Fall, wenn das Salz vor der Auflösung geschmolzen war, und besonders wenn es zugleich etwas schwefelsaures Natron enthält. Das schwefelsaure Kali hat einen salzig bitteren Geschmack und ist eins der schwerlöslichsten Kalisalze; die Löslichkeit wächst proportional der Temperatur; 100 Thle. Wasser lösen bei 0°C. 8,36 Thle., bei 10°C. 12,2 Thle., bei 25°C. 12,7 Thle., bei 50°C. 16,8 Thle. und bei 100°C. 26 Thle. desselben. In Alkohol ist es unlöslich, sowie auch, nach Liebig, in einer Kalilauge von 1,35 specif. Gewicht. Die meisten stärkeren Säuren entziehen dem Salze die Hälfte des Kalis und verwandeln es in saures schwefelsaures Kali. —

Das Salz verbindet sich mit Phosphorsäure und Salpetersäure.

Schwefelsaures Kali mit Phosphorsäure, $2(KO \cdot SO_3) + 3HO \cdot PO_5$, von Jacquelin dargestellt. Diese Verbindung entsteht beim Auflösen von schwefelsaurem Kali in Phosphorsäure und krystallisirt beim Erkalten in geschobenen sechsseitigen Prismen, welche bei 240°C. schmelzen und ein specif. Gewicht von 2,296 besitzen; durch Wasser und Alkohol wird sie zersetzt.

Schwefelsaures Kali mit Salpetersäure, $2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + \text{HO} \cdot \text{NO}_3$, wird, nach Jacquelin, dargestellt durch Auflösen von neutralem schwefelsaurem Kali in Salpetersäure. Zuerst krystallisirt zweifach-schwefelsaures Kali und salpetersaures Kali, und zuletzt obige Verbindung in schiefen vierseitigen Prismen aus, deren specif. Gewicht = 2,381 und deren Schmelzpunkt bei 150°C . liegt; Wasser und Alkohol wirken zersetzend.

Zweifach-schwefelsaures Kali. a) Wasserhaltiges gewöhnliches, $\text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$. Dieses Salz findet sich, nach Scacchi, als Mineral unter dem Namen Misenit in der *Grotta di Zolfo* in Tuff am nördlichen Rande des Hafens von Miseno als feinfaserige, seideglänzende Masse. Es fällt ferner als Nebenproduct bei der Darstellung der Salpetersäure aus Salpeter mittelst 2 Aeq. Schwefelsäure; man erhält es auch durch Zusammenschmelzen von 13 Gewichtsthln. schwefelsaurem Kali und 8 Thln. englischer Schwefelsäure. Das Salz bildet weisse, krystallinische Massen von 2,163 specif. Gewicht, schmilzt bei 197°C ., wobei das Wasser hartnäckig zurückgehalten wird, und löst sich sehr leicht in Wasser. Aus einer verdünnten Lösung scheidet sich neutrales Salz aus, aus einer concentrirten Lösung aber krystallisirt das saure Salz in rhomboëdrischen Gestalten; nach dem Schmelzen erstarrt es jedoch in grossen Krystallen von der Form des Feldspaths (Mitscherlich). In hoher Temperatur entweicht 1 Aeq. Schwefelsäure; durch Alkohol wird das Salz in der Weise zerlegt, dass sich Schwefelsäure darin löst und neutrales schwefelsaures Kali ungelöst zurückbleibt. Man bedient sich dieses Salzes zur Analyse namentlich Thonerde haltender Mineralien. E. Humbert wendet dieses Salz bei der volumetrischen Analyse an, um die Schwefelsäure zu ersetzen, da letztere nicht leicht in bestimmter Concentration zu erhalten ist. 277,958 Grm. des bei 200°C . getrockneten Salzes entsprechen, in 1 Liter Wasser gelöst, 100 Grm. Schwefelsäurehydrat.

b) Wasserfreies Salz, $\text{KO} \cdot 2\text{SO}_3$, bildet sich, nach Jacquelin, stets, wenn man neutrales schwefelsaures Kali mit $1\frac{1}{2}$ Aeq. Schwefelsäure zusammen in Wasser löst und die Lösung verdampfen lässt. Es entsteht ferner, wenn das neutrale Salz mit seinem halben Gewichte Schwefelsäure in einem Platintiegel so lange erhitzt wird, bis bei anfangender Glühhitze keine Schwefelsäure mehr entweicht. Es krystallisirt in prismatischen Nadeln von 2,277 specif. Gewicht, welche bei 210°C . schmelzen. Lässt man diese Prismen einige Tage in der Mutterlange liegen, so verschwinden sie allmählig und es entstehen an ihrer Stelle grosse rhomboëdrische Krystalle des wasserhaltigen zweifach-schwefelsauren Kalis. Das wasserfreie Salz löst sich sehr leicht in heissem Wasser und krystallisirt beim Erkalten unverändert aus; durch eine grössere als zur Lösung gerade nöthige Menge Wasser wird es jedoch zerlegt.

Anderthalb-schwefelsaures Kali, $2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$, von Philipps und Jacquelin dargestellt; es krystallisirt in prismatischen Nadeln; Angaben über die Bedingungen seiner Bildungsweise sind nicht gemacht. Durch Wasser wird es zerlegt. Mitscherlich erhielt ein anderes saures Salz von der Zusammensetzung $4(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$, und H. Rose hat die Beobachtung gemacht, dass wenn man zweifach-schwefelsaures Kali mit grösseren oder kleineren Mengen

Wasser behandelt, verschiedene Verbindungen von saurem Salze mit neutralem erhalten werden können.

Vierdrittel-schwefelsaures Kali, $3(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$, entsteht, nach Marignac, wenn man das zweifachsaure Salz in überschüssigem Wasser löst, die Lösung in der Wärme soweit concentrirt, dass sie beim Abkühlen eine kleine Menge Krystalle giebt, die Mutterlauge wieder etwas concentrirt und krystallisiren lässt und so fortfährt. Es scheidet sich dann zuerst neutrales, dann vierdrittel- und endlich zweifach-schwefelsaures Kali aus. Das vierdrittel-saure Salz bildet monoklinometrische Krystalle, welche bald als hexagonale Tafeln, bald als spitze Rhomboëder erscheinen.

Schwefelsaure Kali-Beryllerde, $\text{Be}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$. Dieses Doppelsalz wird in krystallinischen Krusten erhalten, wenn man eine gemischte Lösung von 14 Thln. schwefelsaurem Kali und 15 Thln. krystallisirter schwefelsaurer Beryllerde bei gelinder Temperatur, zuletzt unter dem Exsiccator verdampfen lässt. Es löst sich in Wasser in ziemlicher Menge, wiewohl nur sehr langsam.

Schwefelsaurer Kali-Kalk, $\text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{CaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO}$, wird erhalten bei der Darstellung der Weinsteinsäure, wenn man das nach dem Sättigen des Weinsteins mit Kalk gebildete neutrale weinsteinsäure Kali durch Gyps zerlegt und die dabei resultirende unreine Lösung von schwefelsaurem Kali eindampft. Es scheidet sich beim langsamen Verdunsten in harten, durchsichtigen Krystallblättern ab und löst sich schwierig in Wasser.

Schwefelsaures Kali-Natron, $5\text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3$ entsteht, nach Gladstone, durch Zusammenschmelzen von einfach- oder zweifach-schwefelsaurem Kali mit Kochsalz oder von schwefelsaurem Kali mit schwefelsaurem Natron. Es krystallisirt aus der heissen Lösung in sechsseitigen Prismen mit pyramidalen Endflächen.

Schwefelsaurer Kali-Strontian, $\text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{SrO} \cdot \text{SO}_3$, scheidet sich, nach H. Rose, aus der Mischung der Lösungen von schwefelsaurem Strontian und überschüssigem schwefelsaurem Kali in mikroskopischen Prismen ab.

Schwefelsaurer Kalk, neutraler, ein seit den ältesten Zeiten bekanntes Salz, findet sich in der Natur theils wasserfrei $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3$, als Anhydrit, (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 1006) theils wasserhaltig, $\text{CaO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$, als Gyps (specif. Gewicht = 2,3) und führt dann, je nach seiner Structur, die Namen: Gypsspath, Marienglas, Fraueneis, Fasergyps, Alabaster und Gypsstein (s. Art. Gyps, Bd. III, S. 751). Künstlich erhält man Krystalle von wasserfreiem schwefelsauren Kalk, welche in Form und specif. Gewicht (2,9) mit dem natürlich vorkommenden Anhydrit übereinstimmen, wenn man schwefelsaures Kali mit überschüssigem Chlorcalcium zusammenschmilzt (Manross). Der wasserhaltige schwefelsaure Kalk bildet sich beim Fällen von gelöstem Chlorcalcium mit schwefelsaurem Salz oder verdünnter Schwefelsäure, ist in Wasser nur sehr wenig löslich, das wasserfreie Salz so gut wie unlöslich; Lassaigne giebt an, dass 1 Thl. des ersteren bei jeder Temperatur 332 Thle. Wasser zur Lösung bedürfe, nach Poggiale aber ist die Löslichkeit bei 35°C. am grössten und nimmt ab sowohl mit sinkender als mit steigender Temperatur; 1 Thl. schwefelsaurer Kalk bedarf bei 35°C. 393 Thle. Wasser, bei 0°C. 488 Thle. und bei 100°C. 460 Thle. Enthält das

Wasser etwas Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, so löst dasselbe in Folge theilweiser Zersetzung mehr Gyps auf; ebenso vermehrt auch ein Gehalt an Kochsalz die Löslichkeit in Wasser; hieraus erklärt sich namentlich das Vorkommen des Gypses in den Salzsoolen. In Alkohol ist er unlöslich.

Beim Erhitzen bis auf 100° oder 120° C. verliert der Gyps etwa $\frac{3}{4}$ seines Wassers ziemlich schnell, der letzte Antheil desselben wird aber erst bei 200° bis 250° C. ausgetrieben. Man nimmt daher an, dass der Gyps 1 Aeq. Krystallwasser und 1 Aeq. Halhydratwasser enthält; seine Formel ist dann: $\text{CaO.SO}_3.\text{HO} + \text{aq}$. Der in Dampfkesseln sich absetzende wasserhaltende schwefelsaure Kalk hat die gleiche Zusammensetzung wie der bei 100° C. getrocknete Gyps = $2(\text{CaO.SO}_3) + \text{HO}$, sein specif. Gewicht ist 2,7. In der Rothglühhitze schmilzt der entwässerte Gyps ohne Zersetzung, und nimmt beim Erstarren die krystallinische Structur des Anhydrits an. Wird der bei mässig hoher Temperatur entwässerte Gyps gepulvert und mit Wasser angerührt, so erhärtet er mehr oder weniger schnell zu einer sehr festen Masse, in Folge einer chemischen Bindung von Wasser. Dieses Erstarren erfolgt um so rascher, bei je niedrigerer Temperatur die Entwässerung bewerkstelligt wurde; übersteigt die Temperatur hierbei eine gewisse Grenze, so sintert der Gyps zusammen und nimmt dann kein Wasser mehr auf. Mit Kohle geglüht, verwandelt er sich in Schwefelcalcium.

Saurer schwefelsaurer Kalk, $\text{CaO.SO}_3 + \text{HO.SO}_3$, entsteht, nach Berzelius, wenn man wasserfreien Gyps mit Schwefelsäure bei 80° bis 100° C. digerirt. Er bildet eine körnige Masse, deren einzelne Körner sich unter dem Mikroskope als kurze, farblose, durchsichtige Prismen erkennen lassen. An der Luft zieht das Salz Feuchtigkeit an und wird dann rasch zersetzt, indem neutraler schwefelsaurer Kalk zurückbleibt.

Schwefelsaures Kalk-Natron, $\text{CaO.SO}_3 + \text{NaO.SO}_3$, findet sich als natürlich vorkommendes Mineral, Brongniartin, in durchsichtigen rhombischen Prismen krystallisirend. Nach Berthier wird dasselbe auch künstlich erhalten durch Zusammenschmelzen der beiden Bestandtheile.

Wenn man, nach Fritzsche, 50 Thle. schwefelsauren Natron mit 25 Thln. Wasser, welchem man noch 1 Thl. lufttrockenen Gyps eingerührt hat, erwärmt, so scheidet sich bei 80° C. ein Brei von Krystallnadeln aus von der Zusammensetzung: $\text{CaO.SO}_3 + 2(\text{NaO.SO}_3) + 2\text{HO}$. Bei stärkerem Erhitzen verwandeln sich diese Nadeln allmählig in mikroskopische, rhomboëderartige, wasserfreie Krystalle des Doppelsalzes: $\text{CaO.SO}_3 + \text{NaO.SO}_3$. Letzteres wird unmittelbar erhalten, wenn man gleich zu Anfang die doppelte Menge Wasser anwendet und zum Sieden erhitzt. Diese künstlich dargestellten Krystalle von Brongniartin (Glauberit) sind, wie die bei Villarubia natürlich vorkommenden, durchsichtig, nach dem Glühen aber undurchsichtig und weit zerreiblicher.

Der schwefelsaure Kalk vereinigt sich ausserdem noch beim Schmelzen mit den Fluorüren von Barium, Strontium und Calcium zu klaren, flüssigen Massen, welche nach dem Erstarren milchweiss werden.

Schwefelsaures Kobaltoxydul, $\text{CoO.SO}_3 + \text{HO} + 6\text{aq}$, findet

sich in der Natur als Kobaltvitriol; künstlich erhält man das Salz durch Auflösen von Kobalt in heisser concentrirter Schwefelsäure, oder durch Behandeln des Oxyduls oder kohlen-sauren Salzes mit verdünnter Schwefelsäure. Die rothe Lösung giebt, bei gewöhnlicher Temperatur verdampft, rothe Krystalle von der Form des Eisenvitriols und wie dieser mit 7 Aeq. Wasser. Lässt man die Lösung des Salzes aber bei einer Temperatur von 20° bis 30°C. krystallisiren, so erhält man Krystalle mit 6 Aeq. Wasser (Mitscherlich). Das Salz löst sich in 24 Thln. kaltem Wasser und ist in Alkohol unlöslich. Es verwittert an der Luft, verliert in der Wärme sein Krystallwasser und geht dabei in rosenrothes, wasserfreies Salz über, welches mässig starke Glühhitze verträgt, ohne zersetzt zu werden; bei anhaltender starker Glühhitze erleidet es Zersetzung. — Ein basisches Salz wird erhalten, wenn man das neutrale schwefelsaure Kobaltoxydul unvollständig mit Alkali niederschlägt; es ist unlöslich in Wasser und von fleischrother Farbe.

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniak, $\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + 3\text{NH}_3$, entsteht, nach H. Rose, durch Einwirkung von trockenem Ammoniakgas auf wasserfreies schwefelsaures Kobaltoxydul; weisses Pulver. Nach Fremy ist diese Verbindung schwefelsaures Ammoniakkobalt, und wird auch erhalten durch Einwirkung von Ammoniakflüssigkeit auf schwefelsaures Kobaltoxydul. —

Das schwefelsaure Kobaltoxydul bildet mit Ammoniak besonders bei Gegenwart von Luft noch mehrere eigenthümliche Salze. So erhält man, nach Frémy, beim Auflösen von schwefelsaurem Kobaltoxydul in Ammoniak schwefelsaures Oxykobaltiak, $\text{Co}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{SO}_3 + 5\text{H}_3\text{N} + 3\text{HO}$, in grossen, olivenfarbigen Prismen, welche durch Wasser unter Sauerstoffentwicklung zersetzt werden und in schwefelsaures Luteokobaltiak, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 6\text{H}_3\text{N} + 4\text{HO}$, übergehen. Letzteres bildet gelbe Krystalle. — Leitet man in eine Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul unter hinreichendem Luftzutritt einen Strom von Ammoniakgas, so bildet sich braunes nicht krystallisirbares schwefelsaures Fuscokobaltiak, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_3 + 4\text{H}_3\text{N} + 4\text{HO}$. — Lässt man endlich eine ammoniakalische Lösung von schwefelsaurem Kobaltoxydul bei Luftzutritt und unter dem Einflusse eines Ueberschusses von Ammoniak stehen, so krystallisirt schwefelsaures Roseokobaltiak, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 5\text{H}_3\text{N} + 3\text{HO}$, in rosenrothen quadratischen Prismen aus (Fremy). (S. d. Art. Kobaltbasen.)

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Ammoniumoxyd, $\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{aq.}$, und schwefelsaures Kobaltoxydul-Kali, $\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{aq.}$, sind rothe Doppelsalze, welche in ihrer Krystallform den entsprechenden Doppelsalzen des Eisenoxyduls, der Magnesia und des Manganoxyduls isomorph sind.

Schwefelsaures Kobaltoxydul-Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, $[\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Kobaltoxydul-Eisenoxydul-Kali, $[\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, entstehen, wenn man die wässrigen Lösungen der Bildungssalze mischt und der freiwilligen Verdunstung überlässt. Beide krystallisiren in röthlichen, schiefen rhombischen Säulen; beim Liegen an der Luft oxydiren sie sich höher und zerfallen endlich zu einem gelblich braunen Pulver. Löst man dieses in Wasser, so erhält man das einfache Kobaltdoppelsalz wieder (Vohl).

Schwefelsaure Kobaltoxydul - Magnesia, $3 \text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 28 \text{HO}$, findet sich, nach Winkelblech, natürlich bei Bieber in Hessen auch als Kobaltvitriol, und bildet eine tropfsteinartige, rothe Salzmasse.

Schwefelsaures Kobaltoxydul - Magnesia - Ammoniumoxyd, $[\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12 \text{HO}]$ und schwefelsaures Kobaltoxydul - Magnesia - Kali, $[\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12 \text{HO}]$, entstehen durch Vermischen der Lösungen der betreffenden Doppelsalze und krystallisiren sehr leicht und schön in grossen, schiefen rhombischen Säulen von rosenrother Farbe. Zwischen 160° und 180°C . verlieren sie sämmtliches Wasser und nehmen dabei eine schöne hellblaue Farbe an (Vohl).

Schwefelsaures Kobaltoxydul - Manganoxxydul - Ammoniumoxyd, $[\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12 \text{HO}]$, und schwefelsaures Kobaltoxydul - Manganoxxydul - Kali, $[\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12 \text{HO}]$; wie die vorigen dargestellt; sie bilden schöne rothe Säulen und Tafeln, und zwar ist das Ammoniaksalz mehr geneigt in Tafeln, dagegen das Kalisalz in Säulen zu krystallisiren (Vohl).

Schwefelsaures Kobaltoxydul - Nickeloxxydul - Ammoniumoxyd, $[\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12 \text{HO}]$, und schwefelsaures Kobaltoxydul - Nickeloxxydul - Kali, $[\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12 \text{HO}]$; wie die vorigen dargestellt; sie krystallisiren in grossen Säulen und Tafeln von schmutzig grünlich grauer Farbe (Vohl).

Schwefelsaures Kobaltoxydul - Zinkoxxydul - Ammoniumoxyd, $[\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12 \text{HO}]$, und schwefelsaures Kobaltoxydul - Zinkoxxydul - Kali, $[\text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12 \text{HO}]$. Diese Salze werden durch Vermischen der betreffenden Lösungen erhalten und krystallisiren in rosenrothen Säulen und Tafeln. Sie verlieren beim Erhitzen bis zu 180°C . sämmtliches Wasser, nehmen dabei eine blaue Farbe an, welche beim Erkalten theilweise wieder verschwindet. Das Ammoniaksalz hinterlässt nach anhaltendem Glühen eine schön grüne Masse, woraus Wasser nur theilweise schwefelsaures Kobaltoxydul auszieht (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd, neutrales. Syn. des wasserhaltenden Salzes: Kupfervitriol, blauer Vitriol, Cyprischer Vitriol, blauer Galizenstein; Formel des wasserfreien: $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3$, des wasserhaltigen krystallisirten Salzes: $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$ oder $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} + 4 \text{aq}$. Ein schon im frühen Alterthume bekannt gewesenes Salz, dessen Bestandtheile Galenus bereits erkannt hatte. Der Kupfervitriol findet sich sehr häufig als secundäres Product in Gruben, wo schwefelkupferhaltige Erze brechen, und zwar entweder krystallisirt in Höhlungen und Klüften, oder aufgelöst in den Grubenwässern (Cämentwasser). Er entsteht, wenn man Kupferoxyd (Hammerschlag) mit verdünnter Schwefelsäure kocht, und krystallisirt beim Verdampfen aus. Bei der Behandlung von metallischem Kupfer in der Wärme mit concentrirter oder durch die Hälfte ihres Gewichtes Wasser verdünnter Schwefelsäure entsteht unter Entweichen von schwefliger Säure wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, welches sich als weisse Salzmasse niederschlägt, und nach dem Auflösen in siedendem Wasser Krystalle von Kupfervitriol liefert. Bei diesem

Processe bildet sich stets eine geringe Menge eines pulverigen Niederschlags, den man anfangs für Schwefelkupfer hielt, welcher aber, nach Maumené, in den verschiedenen Perioden des Processes eine verschiedene Zusammensetzung hat. Anfangs besteht derselbe aus Halbschwefelkupfer, Cu_2S , wird dann aber allmählig dunkler, indem sich eine Verbindung von Halbschwefelkupfer mit Kupferoxyd bildet, und zuletzt stellt er eine Verbindung von Einfachschwefelkupfer mit Kupferoxyd dar: $\text{CuS} + \text{CuO}$.

Der Kupfervitriol wird wegen seiner vielfachen technischen Verwendungen im Grossen dargestellt und zwar theils aus künstlich bereitetem Schwefelkupfer, theils durch Rösten und Auslaugen von schwefelkupferhaltigen Kupfererzen, theils aus dem Kupfersteine, welcher bei dem Ausbringen des Kupfers fällt, und der Hauptmasse nach aus Schwefelkupfer und Schwefeleisen besteht; endlich werden auch noch beträchtliche Mengen dieses Salzes bei der Scheidung von Gold, Silber und Kupfer mit Schwefelsäure, und bei einigen anderen chemischen Processes gewonnen. Die gewöhnlichste Bereitungsmethode des Kupfervitriols ist die aus Schwefelkupfer. Zu diesem Zwecke bringt man Kupfer (z. B. alte Bleche vom Schiffsbeschlage) auf dem Heerde eines Flammofens zum starken Glühen, schliesst alle Luftzüge ab, nachdem man eine gewisse Quantität Schwefel hineingeworfen hat. Sobald die Vereinigung des Kupfers mit dem Schwefel erfolgt ist, stellt man den Zug wieder her, erhitzt die Masse bis zum Glühen und bewirkt dadurch die Oxydation des entstandenen Schwefelkupfers zu schwefelsaurem Kupferoxyd und Kupferoxyd, ($\text{Cu}_2\text{S} + 5\text{O} = \text{CuO} \cdot \text{SO}_2 + \text{CuO}$). Die geröstete Masse wird alsdann noch heiss in Wasser geworfen, zur Lösung des Kupferoxyds und des basischen Salzes mit Schwefelsäure versetzt und die Lösung hierauf zur Krystallisation eingedampft. Den ungelösten Rückstand behandelt man aufs Neue mit Schwefel und verfährt damit ebenso, wie vorhin. Das Eindampfen der Kupfervitriollauge geschieht in bleiernen Gefässen; aus diesen giesst man die unklare, warme Flüssigkeit in einen hölzernen, von Eisenwerk freien Klärbottig, worauf die klare blaue Flüssigkeit in andere Krystallisirbottige abgezapft wird. Häufig ist in der Kupfervitriollauge etwas schwefelsaures Kupferoxydul enthalten, weshalb sich, nach Bischoff's Beobachtung, bisweilen in Folge der Umwandlung desselben in Oxydsalz metallisches Kupfer ausscheidet.

Die durch Auslaugen des gerösteten Kupfersteins erhaltene Lauge giebt bei der ersten und zweiten Krystallisation ziemlich eisenfreien Kupfervitriol; die Mutterlauge dagegen enthält sehr viel Eisenvitriol, ausserdem oft Mangan-, Kobaltsalze u. s. w.; eingedampft giebt sie einen sehr unreinen Vitriol; man zieht deshalb meistens vor, durch Eisen das Kupfer metallisch aus der Lösung zu fällen.

Ganz auf ähnliche Weise wie aus künstlichem Schwefelkupfer lässt sich Kupfervitriol darstellen durch Rösten von Bantkupfererz, Kupferglanz u. s. w. —

An Orten, wo die Schwefelsäure sehr niedrig im Preise steht, lässt sich das Salz auch durch Auflösen von geröstetem Schwarzkupfer, oder von Kupferhammerschlag in verdünnter Schwefelsäure darstellen. — Sehr reines schwefelsaures Kupferoxyd wird als Nebenproduct bei der Silberscheidung durch Behandlung des goldhaltigen Silbers mit concentrirter Schwefelsäure gewonnen (s. Affiniren, 2. Aufl. Bd. I,

S. 335). Aus der entstandenen Auflösung des schwefelsauren Silberoxyds schlägt man das Silber durch metallisches Kupfer nieder, und erhält so eine Lösung von chemisch reinem Kupfervitriol, welche zur Krystallisation gebracht wird.

Der im Handel vorkommende Kupfervitriol ist meistens sehr rein bis auf einen geringen Gehalt an Eisenvitriol, von welchem man ihn durch Umkrystallisiren leicht befreien kann, besonders wenn man die Lösung vor dem Krystallisiren mit etwas Salpetersäure erhitzt, um das Eisenoxydsalz in Oxydsalz zu verwandeln. Man kann auch die Lösung dann noch mit Kupferoxyd digeriren, wodurch das Eisenoxyd niedergeschlagen wird. Zur Befreiung des Kupfervitriols von einem Gehalte an Eisenvitriol kocht man die Lösung mit Bleisuperoxyd, wodurch das Eisenoxydul in Oxyd verwandelt wird, und fällt das letztere durch Kochen mit etwas kohlensaurem Baryt aus (Wurtz).

Der Kupfervitriol krystallisirt in grossen lasurblauen klinorhomboidischen (ein- und eingliedrigen) Säulen, hat einen herben widrigen metallischen Geschmack und reagirt sauer. Specif. Gewicht = 2,274 (Kopp). Die Krystalle verwittern oberflächlich an der Luft. Bei 100° C. verlieren sie 4 Aeq. Wasser, das letzte Aequivalent geht erst bei 200° C. weg, wobei wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd als eine weisse Salzmasse zurückbleibt. Dieses wird erst bei starker Glühhitze zersetzt, indem schweflige Säure und Sauerstoff entweichen und Kupferoxyd zurückbleibt. Das wasserfreie Salz hat eine sehr grosse Neigung, Wasser wieder aufzunehmen und chemisch zu binden, so dass es dasselbe begierig aus der Luft anzieht und sich beim Befeuichten damit stark erhitzt, indem es eine blaue Farbe annimmt. Man bedient sich des wasserfreien Salzes daher zum Entwässern des Alkohols. Der Kupfervitriol löst sich in $3\frac{1}{2}$ Thln. kaltem, viel leichter noch in kochendem Wasser. Nach Poggiale lösen 100 Theile Wasser

| | | Theile | |
|-----|---------|----------------------|-------------------|
| | | krystallisirtes Salz | wasserfreies Salz |
| bei | 10° C. | 36,9 | 20,9 |
| " | 20° C. | 42,3 | 23,5 |
| " | 40° C. | 56,9 | 30,3 |
| " | 80° C. | 118,0 | 53,1 |
| " | 100° C. | 203,3 | 75,3 |

In Weingeist ist das Salz unlöslich. Chlorwasserstoffsäure löst es unter bedeutender Temperaturerniedrigung zu einer grünen Flüssigkeit, welche beim Verdampfen nur Krystalle von Kupferchlorid liefert. Der gepulverte Vitriol sowie das wasserfreie Salz absorbiren, nach Kane, begierig 1 Aeq. Chlorwasserstoffsäuregas.

Bringt man zu einer concentrirten Lösung von Zucker eine concentrirte Lösung von Kupfervitriol, so entsteht allmählig ein weisser, leicht löslicher Niederschlag, welcher eine Verbindung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd mit 1 Aeq. Zucker und 4 Aeq. Wasser ist (Barreswill). Vermischt man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit den Auflösungen von Eisenvitriol, schwefelsaurem Nickeloxydul, Zinkoxyd und Magnesia im Ueberschusse, so krystallisirt es gemeinschaftlich und in den mannigfachsten Verhältnissen mit diesen isomorphen Salzen in der Gestalt des Eisenvitriols mit 7 Aeq. Wasser. Ist jedoch der Kupfervitriol im Ueberschusse, so erhält man Krystalle

von der Form des Kupfervitriols mit 5 Aeq. Wasser (Mitscherlich). Rammelsberg hat gefunden, dass bei dem Verhältniss von 1 Aeq. Eisenvitriol auf 4 Aeq. Kupfervitriol Krystalle von der Form des letzteren erhalten werden.

Die Reinheit des Kupfervitriols wird im Allgemeinen schon an der Farbe und Krystallform desselben erkannt; ein Stich ins Grüne ist die Folge eines Gehaltes an Eisenoxydsalz; ein solcher Kupfervitriol löst sich in Ammoniak nicht vollständig auf, indem Eisenoxyd zurückbleibt. Eine Verunreinigung durch Zink kann in dem Filtrate des Schwefelkupfers leicht erkannt werden. — Man gebraucht den Kupfervitriol zur Darstellung vieler blauen und grünen Anstrichfarben, Bremerblau, Schweinfurtergrün u. s. w., und besonders in grosser Menge zur Galvanoplastik. Auch als Arzneimittel wird derselbe innerlich und äusserlich gegeben. Wicke empfiehlt ihn zum Conserviren der Thierbälge.

Schwefelsaures Kupferoxyd, basische Salze. Man kennt deren mehrere; sie bilden grünliche Pulver und werden im Allgemeinen erhalten, wenn man eine Lösung von Kupfervitriol mit Kupferoxydhydrat oder kohlensaurem Kupferoxyd digerirt, sowie auch durch unvollständige Fällung der genannten Lösung mit Kali. Das von Thomson durch Digeriren gleicher Aequivalente Kupfervitriol und Kupferoxyd mit Wasser erhaltene Salz $(2 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3) + \text{HO}$ konnte von Denham Smith nicht dargestellt werden.

Drittelsaures Salz, $3 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO}$, findet sich in der Natur als Brochantit (s. 2te Aufl. Bd. II. Abth. 2, S. 455) in grünen, rhombischen Säulen krystallisirt. Künstlich erhält man dasselbe, nach Smith, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit kaustischem Ammoniak genau bis zur Sättigung von $\frac{2}{3}$ der darin enthaltenen Säure versetzt; in der Lösung befindet sich dann ein Doppelsalz von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und schwefelsaurem Kupferoxyd, während das obige Salz mit blaugrüner Farbe unlöslich zu Boden fällt. Wird diese Operation bei 100°C . ausgeführt, so ist der Niederschlag grün und enthält nur 2 Aeq. Wasser. Bei anfangendem Glühen entweicht das Wasser. Statt des Ammoniaks kann auch eine äquivalente Menge einer andern Base genommen werden.

Viertelsaures Salz, $4 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 3 \text{HO}$, findet sich ebenfalls im Mineralreiche als Krisuvigit mit 4 Aeq. Wasser. Denham Smith erhielt es künstlich, indem er eine Kupfervitriollösung mit Kalilauge fällte, so dass die Flüssigkeit kaum merklich alkalisch reagirte. Es fällt dann als leichter blassblauer Niederschlag zu Boden und enthält bei Anwendung concentrirter Lösungen 3 Aeq. Wasser, aus sehr verdünnten Lösungen dargestellt 5 Aeq. Wasser. Kühn fand nur 4 Aeq. Wasser und bemerkt, dass zur vollständigen Fällung des Kupfers auf 1 Aeq. Kupfervitriol genau $\frac{3}{4}$ Aeq. Kali erforderlich seien. Dieses Salz verliert erst bei 200°C . 1 Aeq. Wasser und färbt sich dadurch grün, ohne dass es jedoch dieses Wasser nachher beim Befeuchten wieder aufnimmt. In stärkerer Hitze verliert es seinen ganzen Wassergehalt und nimmt an feuchter Luft allmähig wieder 3 Aeq. Wasser auf.

Fünftelsaures Salz, $5 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 5 \text{HO}$, bildet sich, nach Smith, wenn man schwefelsaures Kupferoxyd durch Kalilauge in einem gewissen geringen Ueberschusse niederschlägt, wodurch dasselbe in Gestalt eines leichten, blauen Niederschlags erhalten wird. Dieser

muss schnell gewaschen, ausgepresst und sehr rasch getrocknet werden, weil er leicht seine Farbe in Schwarzgrün verändert.

Achtelsaures Salz, $8 \text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 12 \text{HO}$, soll, nach Kane, entstehen durch Vermischen einer Kupfervitriollösung mit Kalihydrat bis zur vollständigen Fällung des Kupfers. Es ist ein grasgrünes Pulver, welches bei 150°C . 6 Aeq. und bei 260°C . nochmals 6 Aeq. Wasser verliert. Smith und Kühn konnten die Verbindung auf diese Weise nicht mehr erhalten. Letzterer bekam immer das viertelsaure Salz.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, *Cuprum ammoniacale*, *Cuprum sulphurico-ammoniacum*, $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 2 \text{H}_3\text{N} + \text{HO}$, oder, nach Graham, $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{HO} + 2 \text{H}_3\text{N}$, oder $\begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{Cu} \end{matrix} \left\{ \text{NO} \cdot \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{N} \right.$

HO . Diese Verbindung wurde 1775 von Weissmann entdeckt und von Berzelius quantitativ bestimmt. Sie wird erhalten, wenn man Kupfervitriol in Ammoniakflüssigkeit auflöst, diese Lösung in einem hohen Cylinderglase vorsichtig mit einer Schicht starken Alkohols übergiesst und an einem ruhigen Orte stehen lässt. Man erhält alsdann sehr grosse, tiefblaue Krystalle. Noch schneller kann die Verbindung krystallisirt erhalten werden, wenn man die blaue ammoniakalische Lösung geradezu mit Weingeist mischt, allein man erhält alsdann kleinere Krystalle oder nur ein dunkelblaues krystallinisches Pulver. Die lasurblauen rhombischen Prismen lösen sich sehr leicht in Wasser, werden aber durch viel Wasser unter Abscheidung von viertel-schwefelsaurem Kupferoxyd zersetzt; in Alkohol sind sie unlöslich. Das Salz riecht nach Ammoniak und schmeckt ammoniakalisch und ekelhaft metallisch. Erhitzt man dasselbe vorsichtig bis auf 150°C ., so entweicht, nach Kane, 1 Aeq. Wasser und Ammoniak und ein apfelgrünes Pulver bleibt zurück, von der Zusammensetzung $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 +$

H_3N , welches als schwefelsaures Cuprammoniumoxyd, $\begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{Cu} \end{matrix} \left\{ \text{NO} \cdot \right.$

SO_3 , betrachtet werden kann. Letzteres färbt sich beim Uebergiessen mit Wasser unter Wärmeentwicklung blan, und liefert bei einer Temperatur unter 25°C . abgedunstet ein blaues Pulver von der Zusammensetzung $\begin{matrix} \text{H}_3 \\ \text{Cu} \end{matrix} \left\{ \text{NO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} \right.$. Erhitzt man das wasserfreie Salz sehr

vorsichtig auf 260°C ., so wird alles Ammoniak ausgetrieben und es bleibt neutrales schwefelsaures Kupferoxyd zurück. Bei raschem Erhitzen aber über 260°C . sublimirt schwefelsaures Ammoniumoxyd und im Rückstande bleibt ein Gemenge von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kupferoxydul. Die Umwandlung des schwefelsauren Kupferoxyd-Ammoniaks in schwefelsaures Cuprammoniumoxyd findet auch statt, wenn man ersteres längere Zeit an der Luft liegen lässt. Das Salz wird als Arzneimittel gebraucht. — Wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd absorbirt, nach H. Rose, sehr begierig $2\frac{1}{2}$ Aeq. Ammoniakgas und bildet damit ein leichtes, tiefblaues Pulver, welches sich als eine Verbindung von 1 Aeq. schwefelsaurem Kupferoxyd mit 1 Aeq. schwefelsaurem Cuprammoniumoxyd und 4 Aeq. Ammoniak betrachten lässt; letztere entweichen bei 165°C .

Schwefelsaures Kupferoxyd-Ammoniumoxyd, $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 6 \text{HO}$ (Mitscherlich), schießt beim Verdampfen der gemischten Lösungen beider Salze in blauen, leicht löslichen Krystallen an.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul, syn. Adlervitriol, Salzburger Vitriol, *Cuprum sulfuricum medium*, $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{FeO} \cdot \text{SO}_3) + 21\text{HO}$, wird bei der Bereitung des Kupfervitriols aus eisenhaltigem Material gewonnen. Das im Handel vorkommende Salz bildet blaugrüne Krystalle, hat jedoch eine wechselnde Zusammensetzung, und wird je nach der Menge des Kupfersalzes, welche es enthält, mit 1, 2, 3 Adlervitriol bezeichnet. Der zu Buxweiler im Elsass dargestellte sogenannte Salzburger Vitriol hat, nach Léfort, folgende Zusammensetzung: $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 3(\text{FeO} \cdot \text{SO}_3) + 28\text{HO}$; Schubarth giebt das Verhältniss der Menge des Eisens zum Kupfer wie 17 : $5\frac{3}{8}$ an. In dem Admonter Vitriol verhält sich das Eisen zu dem Kupfer wie 5 : 1, im Doppelt-Admonter Vitriol wie 4 : 1 und in dem Bayreuther Vitriol wie 7 : 1.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Eisenoxydul-Kali, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$. Diese beiden gepaarten Doppelsalze werden sehr leicht erhalten, wenn man gleiche Aequivalente Kupfervitriol und Eisenvitriol mit dem doppelten Aequivalente von schwefelsaurem Ammoniak oder schwefelsaurem Kali in Wasser löst und die Lösung in einer sauerstofffreien Atmosphäre der freiwilligen Verdunstung überlässt. Sie krystallisiren in schönen, grossen, schiefen rhombischen Säulen und Tafeln von hellblauer Farbe, mit einem Strich ins Grüne. Unter dem Einflusse des atmosphärischen Sauerstoffs färben sich diese Verbindungen allmählig grün, zuletzt gelb in Folge der Bildung eines basischen Eisenoxydsalzes. In ausgekochtem luftfreiem Wasser lösen sich beide unverändert auf (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kali, $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$, wird in grossen, regelmässigen, hellblauen Krystallen erhalten, wenn man gleiche Aequivalente der einzelnen Salze zusammen auflöst und der Verdunstung überlässt. Das Salz verliert beim Erhitzen sein Wasser, schmilzt zu einer schön grünen glasigen Masse (Pierre), welche beim Erstarren krystallisirt, aber sich im Augenblicke des Erstarrens unter heftiger, gleichsam aufkochender Bewegung in ein feines Pulver verwandelt (Graham). Erhitzt man die Auflösung des Salzes über 60°C ., so scheidet sich daraus ein basisches Doppelsalz als hellgrünes krystallinisches Pulver ab von der Zusammensetzung $4\text{CuO} \cdot 3\text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 4\text{HO}$ (Brunner). Dieses verwandelt sich beim Behandeln mit Wasser in basisch-schwefelsaures Kupferoxyd.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul, $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{CoO} \cdot \text{SO}_3) + 36\text{HO}$, wurde von Liebig dargestellt durch Vermischen der Lösungen der beiden einfachen Salze und Verdampfen zur Krystallisation; es krystallisirt wie schwefelsaures Kobaltoxydul.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Ammoniumoxyd, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, durch Vermischen der wässrigen Lösungen der einfachen Salze erhalten; es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in violettrothen, in siedendem Wasser leicht löslichen, schiefen rhombischen Säulen. Die concentrirte wässrige Lösung färbt sich beim Erhitzen prächtig dunkelblau violett, welche Farbe jedoch beim Erkalten wieder verschwindet; bei längerem Kochen fällt ein schwer lösliches basisches Salz nieder. Bis 200°C . erhitzt, verliert es sämmtliches Wasser und wird dabei blau (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Kali, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, wird wie das vorige dargestellt. Das Salz schmilzt noch unter Rothglühhitze ohne Zersetzung zu einem dunkelblauen Liquidum, welches beim Erkalten zu einer violetten Masse erstarrt, die sich unter Wärmeentwicklung in Wasser löst und beim Erkalten das ursprüngliche Salz wieder liefert (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Zinkoxyd-Magnesia-Kali, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{CoO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 4(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 24\text{HO}]$. Dieses doppelt gepaarte Doppelsalz wird erhalten, wenn man gleiche Aequivalente von schwefelsaurem Kupferoxyd-Kobaltoxydul-Kali und schwefelsaurem Zinkoxyd-Magnesia-Kali in Wasser löst und die gemischte Lösung der freiwilligen Verdunstung überlässt. Es krystallisirt in rosenrothen, grossen, klinorhombischen Tafeln und Prismen (Vohl).

Schwefelsaure Kupferoxyd-Magnesia, $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 14\text{HO}$, bildet sich durch Vermischen der Lösungen von gleichen Aequivalenten Kupfervitriol und Bittersalz und freiwilliges Verdunstenlassen. Das Salz krystallisirt in schönen himmelblauen Tafeln und Säulen und verwittert sehr leicht (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Magnesia-Ammoniumoxyd, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Magnesia-Kali, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, werden beide durch Zusammenbringen der Lösungen der einzelnen Doppelsalze erhalten. Sie bilden schöne lichtblaue, schiefe rhombische Säulen und Tafeln (Vohl). Bette giebt für beide Salze 13 Proc. Wasser an.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Manganooxydul-Ammoniumoxyd, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Manganooxydul-Kali, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, krystallisiren beide in lichtblauen grossen rhombischen Säulen und Tafeln, und verlieren bei 160° bis 170° C. sämmtliches Wasser (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Manganooxydul-Magnesia-Kali, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 3(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 18\text{HO}]$, durch Vermischen der Lösungen der einfachen Salze in den entsprechenden Aequivalentverhältnissen erhalten. Es krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten in hellblauen Tafeln und Säulen und verliert bei 150° C. sämmtliches Wasser (Vohl). Die entsprechende Ammoniakverbindung wird ebenso erhalten.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Natron, $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$, entsteht durch Auflösen gleicher Aequivalente der einfachen Salze und Abdampfen der Lösung bei 55° C. Das Salz ist luftbeständig, verträgt eine Temperatur von 100° C., ohne zersetzt zu werden; aus der siedenden Lösung fällt jedoch grünes basisches Salz nieder (Arrot).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Nickelooxydul-Ammoniumoxyd, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Nickelooxydul-Kali, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, krystallisiren beide in blaugrünen, schiefen rhombischen Säulen (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd, uneigentlich auch

als Cyprischer Vitriol bezeichnet, $\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + 3(\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3) + 28 \text{HO}$, wird in Chessy bei Lyon aus zinkhaltigen Kupfererzen bereitet, und krystallisirt in blauen rhombischen Prismen (Léfort)¹⁾.

Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12 \text{HO}]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Kali, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12 \text{HO}]$, werden durch Zusammenbringen der betreffenden Kupfer- und Zinkdoppelsalze erhalten, und bilden prächtig blaue, grosse Tafeln und Prismen (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Magnesia-Ammoniumoxyd, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 3(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 18 \text{HO}]$, und schwefelsaures Kupferoxyd-Zinkoxyd-Magnesia-Kali, $[\text{CuO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 3(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 18 \text{HO}]$, krystallisiren aus einer heissen Lösung der betreffenden beiden gepaarten Doppelsalze beim Erkalten in grossen hellblauen, schiefen rhombischen Tafeln und Prismen. Die Krystalle verlieren bei 150°C . sämmtliches Wasser und schmelzen noch unter Glühhitze zu einem gelblich grünen Liquidum, welches zu einer anfangs smaragdgrünen, zuletzt weissen Salzmasse erstarrt, deren wässrige Lösung beim Verdunsten das ursprüngliche Salz wieder giebt (Vohl).

Schwefelsaures Kupferoxydul, $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$, ist, nach Berzelius, das schwarze Pulver, welches beim Auflösen von Kupfer in concentrirter Schwefelsäure ungelöst zurückbleibt und sich in Salpetersäure unter Entwicklung von Stickoxydgas auflöst.

Schwefelsaures Lanthanoxyd, $\text{LaO} \cdot \text{SO}_3 + 3 \text{HO}$. Zur Darstellung desselben schliesst man den gepulverten Cerit mit concentrirter Schwefelsäure auf und verfährt, wie in dem Artikel „Schwefelsaures Didymoxyd“ (S. 523) angegeben ist. Zur Trennung des schwefelsauren Lanthanoxydes vom schwefelsauren Didymoxyd wird das Gemenge der beiden neutralen wasserfreien Salze nach und nach in das sechsfache Gewicht kalt gehaltenen Wassers eingetragen. Erwärmt man hierauf die Lösung auf 40°C ., so setzen sich daraus hell amethystfarbige Krystalle von schwefelsaurem Lanthanoxyd ab, welche durch öftere Wiederholung derselben Operation zuletzt farblos und rein erhalten werden. Das Salz krystallisirt, nach Mosander und Marignac, in kleinen, farblosen sechsseitigen Säulen mit der sechsseitigen Pyramide, welche schon in gelinder Wärme ihr Krystallwasser verlieren. Die Krystalle lösen sich sehr langsam in Wasser, und im Allgemeinen leichter in kaltem, als in heissem Wasser. Das wasserfreie Salz, die trockene Salzmasse, wie sie nach dem Auflösen des Lanthanoxyds in Schwefelsäure, Eindampfen und Erhitzen zurückbleibt, löst sich in weniger als 6 Thln. Wasser, wenn man dieselbe als feines Pulver unter beständigem Umrühren in Wasser von 3°C . einträgt, dessen Temperatur nicht über 13°C . sich steigern darf. Wird diese Lösung erhitzt, so scheiden sich schon unter 30°C . Krystallgruppen des Salzes aus; ist die Krystallisation einmal eingeleitet, so kann sie selbst durch starkes Abkühlen nicht mehr verhindert werden, weiter fort zu schreiten. In starker Glühhitze verliert das Salz die Hälfte der Säure, indem ein un-

¹⁾ Compt. rend. T. XXVI, p. 185.

lösliches basisches Salz zurückbleibt. — Mit schwefelsaurem Kali bildet es ein farbloses Doppelsalz.

Schwefelsaures Lanthanoxyd - Ammoniumoxyd, $3(\text{LaO} \cdot \text{SO}_3) + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 8 \text{HO}$, wird, nach Marignac, in kleinen farblosen, in Wasser wenig löslichen monoklinometrischen Krystallen erhalten, wenn man eine verdünnte, mit überschüssigem schwefelsaurem Ammoniumoxyd versetzte Lösung von schwefelsaurem Lanthanoxyd der langsamen Verdunstung überlässt.

Schwefelsaures Lithion, $\text{LiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO}$. Man stellt dieses Salz, nach Fuchs, am besten aus dem Triphyllin dar, wenn man 8 Thle. dieses Minerals fein gepulvert mit 6 Thln. Wasser anrührt, darauf $3\frac{1}{3}$ Thle. Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht und $1\frac{1}{4}$ Thle. concentrirte Schwefelsäure hinzusetzt. Die ganz zur Trockne abgedampfte Masse wird mit Wasser ausgezogen, die Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, dann mit oxalsaurem Ammoniak gefällt, das Filtrat zur Trockne verdampft und geglüht. Aus der wässrigen Lösung des Rückstandes krystallisirt das Salz alsdann aus. Man kann dasselbe aber auch durch Zersetzung des kohlensauren Salzes oder Chlorlithiums mittelst Schwefeläure erhalten. Das schwefelsaure Lithion krystallisirt in platten Prismen oder Tafeln, mit 1 Aeq. Wasser, und löst sich in Wasser und Weingeist; es schmilzt leicht.

Schwefelsaures Lithion-Natron krystallisirt, nach Mitscherlich, in spitzen Rhomboëdern. — Das Kalidoppelsalz, $\text{LiO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3)$, krystallisirt hexagonal (Schabus).

Schwefelsaure Magnesia, schwefelsaure Talkerde, schwefelsaure Bittererde; wasserhaltend: Bittersalz, Englisches, Epsomer, Seidlitzzer, Saidschützer Salz, *Sal amarum s. anglicum*, $\text{MgO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{HO} + 6 \text{aq}$. Das Bittersalz wurde gegen Ende des 17. Jahrhunderts von England aus bekannt durch Nehemias Grew, welcher dasselbe aus der Epsomer Mineralquelle darstellte. Es führte damals die Namen: *Sal anglicum* oder *Sal catharticum*. Die schwefelsaure Magnesia ist ein in der Natur ziemlich verbreitetes Salz, welches theils in fester Form, als sogenanntes Haarsalz, meistens aber aufgelöst im Quell-, Fluss- und Meerwasser vorkommt. Es ist der wirksame Bestandtheil in den Bitterwässern, z. B. in Seidlitz, Saidschütz und Püllna in Böhmen, und in dem Mineralwasser von Epsom in England. Dieses Salz entsteht häufig in Folge einer Wechselzersetzung zwischen kohlensaurer Magnesia und Gyps; wenn nämlich eine Gypslösung längere Zeit mit einem magnesiahaltigen Kalksteine in Berührung ist, so entstehen stets schwefelsaure Magnesia, welche in Lösung geht, und unlöslicher kohlensaurer Kalk. In Saidschütz, Seidlitz und Püllna gewinnt man das Bittersalz so, dass man Gruben in den dort vorkommenden Mergel gräbt, in welchen sich Bitterwasser nach und nach ansammelt, in Folge der angegebenen wechselseitigen Zersetzung zwischen Gyps und kohlensaurer Magnesia. Man braucht ein solches Wasser nur in flachen Becken verdunsten zu lassen, um die schwefelsaure Magnesia daraus krystallisirt zu erhalten.

Bedeutende Mengen von Bittersalz werden jetzt aus der Mutterlauge (Bitterlauge) des Meerwassers und der Salzsoolen gewonnen. Man versetzt zu diesem Zwecke die chlormagnesiumhaltige Mutterlauge entweder geradezu mit Schwefelsäure, oder auch wohl mit Eisenvitriol, wobei dann schwefelsaure Magnesia und Eisenchlorür entstehen, welches

letztere beim weiteren Eindampfen gelöst bleibt, während das Bittersalz auskrystallisirt. Statt des Eisenvitriols wird auch wohl an manchen Orten schwefelsaures Natron genommen. Man kann auch aus den Soolen-Mutterlängen oder aus dem Meerwasser, welches man in Teichen zurückhält, die Magnesia durch Kalkmilch ausfällen, den Niederschlag in verdünnter Schwefelsäure lösen und zur Krystallisation verdampfen.

Bei dem jetzigen niedrigen Preise der Schwefelsäure ist es vielleicht vortheilhaft, das Bittersalz durch Behandlung des Magnesits oder Dolomits mit Schwefelsäure darzustellen; der im letzten Falle gleichzeitig hierbei gebildete Gyps lässt sich wegen seiner geringen Löslichkeit leicht entfernen. Man kann auch den Dolomit erst brennen, darauf den Kalk durch Holzessig lösen, um den essigsauren Kalk zu gewinnen, und die zurückbleibende Magnesia mit Schwefelsäure behandeln (Henry). Der Serpentin, eine Verbindung von Magnesiahydrat mit kieselsaurer Magnesia, kann auch als Material zur Gewinnung von Bittersalz verarbeitet werden, wie dies in der Nähe von Genua geschieht. Der dort vorkommende, Schwefelkies und Kupferkies als Einsprengung enthaltende Serpentin wird geröstet, dann längere Zeit zur Verwitterung der Luft ausgesetzt und ausgelaugt. Aus dieser Lauge entfernt man das Kupfer zuerst durch Eisen, oxydirt das Eisenoxydul durch Chlorgas, fällt das Eisenoxyd durch Kalk oder gebrannten Dolomit und bringt die geklärte Lauge zur Krystallisation.

Die schwefelsaure Magnesia krystallisirt aus einer heissen, mässig concentrirten Lösung beim Erkalten in grossen vierseitigen, rechtwinkligen, rhombischen Prismen, welche 7 Aeq. Wasser enthalten und mit dem Eisenvitriol, schwefelsauren Zinkoxyd u. s. w. isomorph sind. Das gewöhnlich im Handel vorkommende Bittersalz stellt kleine nadelförmige Krystalle dar und ist aus einer sehr stark concentrirten Lauge durch rasche Krystallisation erhalten. Lässt man eine klare Lösung des Salzes, welche kochend 34°B . (= 1,3059 specif. Gewicht) zeigt, sehr langsam in Gefässen erkalten, welche mit schlechten Wärmeleitern umgeben sind, so kann die Temperatur bei gehöriger Ruhe auf $+ 10^{\circ}\text{C}$. erkalten, ohne dass die Krystallbildung anfängt; wird dieselbe alsdann durch irgend eine Erschütterung eingeleitet, so resultiren äusserst zarte, seideglänzende Nadeln. Selbst im ganz reinen Zustande zeigt das Bittersalz keine Neigung zum Verwittern, das gewöhnliche im Handel vorkommende Salz wird durch anhängendes Chlormagnesium an der Luft gern feucht. 100 Thle. Wasser lösen bei 0°C . 53,8 Thle., bei mittlerer Temperatur aber 125 Thle. Bittersalz auf. Die Auflösung schmeckt unangenehm kühl, bitter und salzig und wird als Abführungsmittel gegeben; in Alkohol ist es unlöslich. Beim Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser und verliert unter 150°C . 6 Aeq. desselben, während das letzte noch bei 200°C . zurückgehalten wird. Graham betrachtet dieses letzte Aequivalent Wasser als Constitutions- oder Halhydratwasser, welches durch verschiedene Salze vertreten werden kann. Das wasserfreie Salz ist eine weisse Masse, welche in der Glühhitze schmilzt und erst in sehr hoher Temperatur etwas Schwefelsäure verliert.

Concentrirt man eine Lösung von schwefelsaurer Magnesia so weit, bis sich eine Krystallhaut zeigt, und lässt sie an einem warmen Orte bei ungefähr 30°C . krystallisiren, so bilden sich kleine, von dem gewöhnlichen Bittersalze verschiedene Krystalle, welche nur 6 Aeq. Was-

ser enthalten. Erhitzt man die Krystalle des gewöhnlichen Bittersalzes bis auf 52° C., so werden sie plötzlich undurchsichtig und bröcklich, indem sich dieselben unter Verlust von 1 Aeq. Wasser in ein Aggregat von Krystallen desselben Salzes mit 6 Aeq. Wasser umsetzen (Mitscherlich). Lässt man das Salz aber bei mehreren Graden unter 0° krystallisiren, so erhält man dasselbe in grossen Krystallen mit 12 Aeq. Wasser, von welchen jedoch 5 Aeq. schon wieder austreten, sobald die Temperatur über 0° steigt (Fritzsche).

Wenn man concentrirte Lösungen von schwefelsaurer Magnesia noch kochend in sofort verschlossene Glasgefässe füllt, so bleiben sie in Folge einer Uebersättigung manchmal bei gewöhnlicher Temperatur monatelang flüssig, werden aber dann bei strengerer Kälte zu einer einzigen krystallinischen Masse. Bisweilen scheidet sich jedoch auch nach Wochen oder Monaten das Salz mit 6 Aeq. Wasser in trüben, milchweissen Prismen ab; manchmal scheidet sich aber auch in so zubereiteten und aufbewahrten Lösungen nach einiger Zeit ein Salz mit 7 Aeq. Wasser, aber von anderer Krystallform als die gewöhnliche schwefelsaure Magnesia mit 7 Aeq. Wasser, aus (Löwel). Letztere bezeichnet Löwel als a-Salz, während das erstere eine andere Modification, b, darstellt. Die Krystalle des Salzes b sind, bei gewöhnlicher Temperatur erhalten, dicke Rhomboëder oder rhombische Tafeln, bei niedrigerer Temperatur dagegen dünne rhombische Blättchen. Es ist weniger löslich als das Salz mit 6 Aeq. Wasser, aber löslicher als das Salz a. Wenn sich aus einer Lösung bereits Krystalle des Salzes b ausgeschieden haben, so erhält man bei Luftzutritt daraus sofort eine Menge Krystallnadeln des Salzes a; die Krystalle der b-Modification werden dabei undurchsichtig. Werden Krystalle des Salzes mit 6 Aeq. Wasser sammt ihrer Mutterlauge in verschlossenen Gefässen aufbewahrt, so verlieren dieselben bei Temperaturen zwischen 0° und 10° C. oft plötzlich ihre Durchsichtigkeit, und es findet auf ihrer Oberfläche eine Ausscheidung des Salzes b mit 7 Aeq. Wasser statt (Löwel).

Die *Magnesia sulfurica depurata*, welche man in den Apotheken durch Umkrystallisiren des gewöhnlichen Bittersalzes bereitet, muss farblos sein, und sich in Wasser vollständig lösen. Die Lösung muss neutral reagiren; eine saure Reaction kann die Folge einer Verunreinigung durch Zinkvitriol sein; sie darf in verdünnter Lösung durch Silberlösung nicht gefällt werden, sowie auch nicht durch oxalsaures Kali nach Zusatz von Salmiak. Schwefelwasserstoff, Schwefelammonium und Blutlaugensalz dürfen darin weder eine Färbung noch eine Fällung hervorbringen. Das Magnesiasalz wird zuweilen durch klein krystallisirtes schwefelsaures Natron verfälscht; dies wird selbst wenn das erstere Salz mit letzterem gemengt ist, daran erkannt, dass beim Zusammenreiben des Salzes mit kohlensaurem Baryt und Wasser das Filtrat alkalisch reagirt, was bei reinem Magnesiasalz nicht der Fall ist. Platinchlorid giebt leicht die Gegenwart von Kalisalz an.

Die schwefelsaure Magnesia, wie sie an mehreren Orten Spaniens natürlich vorkommt, lässt sich, nach Ramon de Luna, anstatt der Schwefelsäure zur Zerlegung des Kochsalzes benutzen. Beim Erhitzen von 2 Thln. krystallisirter schwefelsaurer Magnesia und 1 Thl. Kochsalz zum Rothglühen findet die Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure statt, während der Rückstand hauptsächlich aus Magnesia und schwefelsaurem Natron besteht. — Ebenso kann man, nach Ramon de Luna,

durch Erhitzen eines Gemenges von Kochsalz, Braunstein und schwefelsaurer Magnesia Chlor bereiten.

Ein saures Salz, $MgO \cdot SO_3 + HO \cdot SO_3$, entsteht beim Auflösen von wasserfreier schwefelsaurer Magnesia in heisser concentrirter Schwefelsäure. Aus der vollständig gesättigten syrupdicken Lösung scheidet sich dasselbe beim Erkalten in glänzenden, verschoben-sechseitigen Tafeln aus, welche indessen mit grösster Begierde Wasser anziehen und dabei wieder zersetzt werden (H. Schiff) ¹⁾.

Die gepaarten Doppelsalze der Magnesiagruppe werden erhalten durch Vermischen der betreffenden wässerigen Lösungen der Bildungssalze und freiwilliges Verdunsten der gemischten Lösung. Sie sind alle isomorph unter einander, indem dieselben ganz gleiche Krystallform mit den betreffenden Bildungssalzen zeigen. Was ihre chemische Constitution betrifft, so sind diese Verbindungen nicht als gewöhnliche Doppelsalze zu betrachten, worin 1 Aeq. Wasser des schwefelsauren Metalloxydes durch 1 Aeq. schwefelsaures Salz substituirt ist, und welche demnach nur 6 Aeq. Wasser enthalten; diese neuen Salze dagegen sind entstanden, ohne dass Wasser ein- oder ausgetreten ist, und ihr Wassergehalt ist gleich der Summe der Wasseräquivalente der Bildungssalze. Zur Unterscheidung von den eigentlichen Doppelsalzen nennt sie Vohl deshalb gepaarte Salze.

Durch eine solche Paarung zweier einfacher schwefelsaurer Salze der Magnesiagruppe entstehen die einfach-gepaarten Salze, welche 14 Aeq. Wasser enthalten; z. B.: $MgO \cdot SO_3 + FeO \cdot SO_3 + 14 HO$. Werden nun diese einfachen gepaarten Salze mit schwefelsaurem Alkali zusammengebracht, so treten 2 Aeq. des letzteren an die Stelle von 2 Aeq. Wasser (Constitutionswasser) und man erhält die gepaarten Doppelsalze der Magnesiagruppe mit 12 Aeq. Wasser. Z. B. $[MgO \cdot SO_3 + KO \cdot SO_3] + [FeO \cdot SO_3 + KO \cdot SO_3] + 12 HO$, oder kürzer: $[MgO \cdot SO_3 + FeO \cdot SO_3 + 2 (KO \cdot SO_3)] + 12 HO$. Bringt man zu einem solchen gepaarten Doppelsalze 1 Aeq. eines einfachen Doppelsalzes derselben Gruppe und mit demselben Alkali, so erhält man beim freiwilligen Verdunsten der wässerigen Lösung ein Tripeldoppelsalz der Magnesiagruppe, von gleicher Krystallform der Bildungssalze und einem Wassergehalt gleich der Summe der Wasseratome der Bildungssalze. Z. B.: $[(MgO \cdot SO_3 + KO \cdot SO_3) + (FeO \cdot SO_3 + KO \cdot SO_3) + (ZnO \cdot SO_3 + KO \cdot SO_3)] + 18 HO$, oder: $[MgO \cdot SO_3 + FeO \cdot SO_3 + ZnO \cdot SO_3 + 3 (KO \cdot SO_3)] + 18 HO$. Werden endlich zwei gepaarte Doppelsalze im Verhältniss ihrer Atomgewichte in Wasser gelöst und die Lösung der freiwilligen Verdunstung überlassen, so entstehen die doppelt-gepaarten Doppelsalze der Magnesiagruppe, welche die Krystallform der Bildungssalze und 24 Aeq. Wasser haben. Z. B.: $[MgO \cdot SO_3 + FeO \cdot SO_3 + 2 (KO \cdot SO_3) + (ZnO \cdot SO_3 + CuO \cdot SO_3 + 2 (KO \cdot SO_3))] + 24 HO$, oder: $[MgO \cdot SO_3 + FeO \cdot SO_3 + ZnO \cdot SO_3 + CuO \cdot SO_3 + 4 (KO \cdot SO_3)] + 24 HO$.

Schwefelsaures Magnesia-Ammoniumoxyd, $MgO \cdot SO_3 + NH_4O \cdot SO_3 + 6 HO$, wird erhalten wie das Kalidoppelsalz, mit welchem es auch in der Krystallform übereinstimmt.

Schwefelsaures Magnesia-Eisenoxydul-Ammoniumoxyd,

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 115; Jahresber. v. Kopp u. Will f. 1858, S. 128.

$[MgO \cdot SO_3 + FeO \cdot SO_3 + 2(NH_4O \cdot SO_3) + 12HO]$, und schwefelsaures Magnesia-Eisenoxydul-Kali, $[MgO \cdot SO_3 + FeO \cdot SO_3 + 2(KO \cdot SO_3) + 12HO]$, krystallisiren in grünlichen, grossen, schiefen rhombischen Säulen und Tafeln, welche sich an der Luft gelb färben (Vohl).

Schwefelsaures Magnesia-Kali, $MgO \cdot SO_3 + KO \cdot SO_3 + 6HO$. Dieses Doppelsalz wird als Nebenproduct bei der Kochsalzgewinnung aus den Mutterlaugen der Salzsoolen und des Meerwassers erhalten; sobald nämlich die Mutterlauge durch eine passende Concentration auf eine Dichtigkeit von 34° B. gekommen ist, scheidet sich dasselbe in ziemlich grossen und harten Krystallen aus, welche durch Umkrystallisiren leicht gereinigt werden. Es wird auch stets erhalten durch Auflösen gleicher Aequivalente der Componenten und Krystallisation durch Abkühlen oder Verdampfung. Nach Gorup-Besanez ist es in beträchtlicher Menge in der Mutterlauge der Kissinger Salzsoole enthalten. Die Krystalle sind schiefe rhombische Säulen, weniger leicht löslich als das Bittersalz.

Schwefelsaures Magnesia-Natron, $MgO \cdot SO_3 + NaO \cdot SO_3 + 6HO$, schießt in rhomboëdrischen Krystallen an bei der Fabrication des Bittersalzes, bleibt an der Luft unverändert, knistert beim Erhitzen, und verliert sein Wasser ohne zu schmelzen. Das Salz löst sich in 8 Thln. kaltem Wasser. — Ein Doppelsalz mit 8 Aeq. Wasser findet sich, nach Muñozy Luna, in Form von Efflorescenzen auf dem im Sommer ausgetrockneten Boden zahlreicher Seen in der Provinz Toledo, zwischen Madrid und dem Mittelländischen Meere. Es bildet grosse, durchsichtige, regelmässige, prismatische Krystalle.

Schwefelsaures Magnesia-Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, $[MgO \cdot SO_3 + ZnO \cdot SO_3 + 2(NH_4O \cdot SO_3) + 12HO]$, und schwefelsaures Magnesia-Zinkoxyd-Kali, $[MgO \cdot SO_3 + ZnO \cdot SO_3 + 2(KO \cdot SO_3) + 12HO]$; diese Salze sind im Aeusseren von den einfachen Doppelsalzen nicht zu unterscheiden (Vohl).

Schwefelsaures Manganoxyd: $Mn_2O_3 \cdot 3SO_3$. Bisher war das schwefelsaure Manganoxyd nur als eine dunkelrothe Lösung bekannt; in neuester Zeit haben wir genauere Angaben über Darstellung und Zusammensetzung dieses Salzes von Carius¹⁾. Zur Darstellung desselben bereitet man, nach Carius, zunächst Mangansuperoxyd durch Einleiten von Chlorgas in reines kohlen-saures Manganoxydul, welches in einer Lösung von kohlen-saurem Natron suspendirt ist. Dieses zerreibt man nach dem völligen Trocknen auf das Feinste mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei. Hierauf erwärmt man die schwarze Masse in einem Oelbade ganz allmählig. Sobald die Temperatur von 110° C. erreicht ist, hört die Sauerstoffentwicklung plötzlich auf, die bis dahin dünnflüssige Masse nimmt eine dicke breiartige Beschaffenheit und eine grau-violette Farbe an, welche bei weiterem Erwärmen auf 115° bis 118° C. dunkler und bei 138° C. tiefdunkelgrün wird, während die Masse wieder eine dünnflüssige Beschaffenheit annimmt. Um diese grüne Verbindung rein zu erhalten, wird die Masse noch heiss auf einen erwärmten Bimsstein zur Einsaugung der Schwefelsäure gebracht, hierauf in höherer Temperatur in einem porcellanenen Mörser mit viel concentrirter reiner Salpetersäure angerieben, letztere durch eine Bimssteinplatte

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCVIII, S. 54.

wieder aufgesogen, und diese Behandlung 6- bis 8mal wiederholt. Als dann wird die Masse in einer Porcellanschale so lange bei 130° C. erwärmt, bis alle Salpetersäure ausgetrieben ist und die rückständige feinpulverige grüne Verbindung rasch in sorgfältig getrocknete Gefässe gefüllt (Carius).

Das so dargestellte reine schwefelsaure Manganoxyd ist ein tiefdunkelgrünes Pulver, welches selbst unter dem Mikroskope keine Spur von Krystallisation zeigt. Mit Schwefelsäure gemengt, lässt es sich bis zum Siedepunkte des letzteren erhitzen, ohne Zersetzung zu erleiden. Beim Kochen der Schwefelsäure löst es sich allmählig unter Sauerstoffentwicklung als schwefelsaures Manganoxydul auf. Für sich kann es bis 160° C. erhitzt werden, ohne sich zu zersetzen; in höherer Temperatur jedoch verwandelt es sich allmählig, beim Glühen rasch in schwefelsaures Manganoxydul. Das reine Salz ist in concentrirter Schwefelsäure so gut wie unlöslich und ertheilt derselben nur eine blassviolette Farbe. Ebenso wenig löst es sich in concentrirter Salpetersäure; erhitzt man es damit auf 100° C., so färbt es sich braun, und nimmt erst, wenn die Salpetersäure bei möglichst niedriger Temperatur verdampft ist, die grüne Farbe wieder an. In concentrirter Chlorwasserstoffsäure löst es sich mit brauner Farbe auf, und diese Lösung entwickelt erst beim Erwärmen Chlorgas bis zur vollständigen Reduction des Oxydes zu Oxydul. Das Salz zieht sehr begierig Feuchtigkeit aus der Luft an, weshalb man es nur in zugeschmolzenen Röhren längere Zeit aufbewahren kann. Kleine Mengen des Salzes zerfliessen augenblicklich zu einer violetten, klaren und zähen Lösung, welche sich jedoch ebenso rasch trübt in Folge der Ausscheidung von Manganoxydhydrat. Durch Wasser wird das Salz sofort zersetzt, ebenso durch verdünnte Säuren. — Durch Behandlung des Salzes mit einer grossen Menge Schwefelsäurehydrat und wenig Wasser verwandelt sich dasselbe in basisch schwefelsaures Manganoxyd von rothbrauner Farbe. Gegen organische Substanzen verhält sich das schwefelsaure Manganoxyd wie ein Gemisch von Manganoxyd und Schwefelsäure; nur ist die Einwirkung noch weit heftiger (Carius).

Schwefelsaures Manganoxyd-Ammoniumoxyd, Ammoniak-Manganalaun, $Mn_2O_3 \cdot SO_3 + NH_4O \cdot SO_3 + 24 HO$, wird wie der Kali-Manganalaun dargestellt, und ist im Aeussern nicht von demselben zu unterscheiden.

Schwefelsaures Manganoxyd-Kali, Kali-Manganalaun, $Mn_2O_3 \cdot 3SO_3 + KO \cdot SO_3 + 24 HO$, von Mitscherlich dargestellt. Man erhält diese Verbindung, wenn man die concentrirte rothe Lösung von schwefelsaurem Manganoxyd mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali vermischt und bei gelinder Temperatur zur Syrupconsistenz abdampft. Beim Erkalten krystallisirt der Manganalaun in dunkelvioletten Octaëdern aus. Durch Wasser wird derselbe wieder in seine näheren Bestandtheile zerlegt.

Schwefelsaures Manganoxydul, $MnO \cdot SO_3 + HO + 6 aq.$, findet sich bisweilen in dem natürlich vorkommenden Eisen- und Zinkvitriol. Man stellt dasselbe dar durch Auflösen von kohlensaurem Manganoxydul in verdünnter Schwefelsäure, oder durch Erhitzen irgend eines Manganoxys mit concentrirter Schwefelsäure. Gewöhnlich erhitzt man einen Ueberschuss von Braunstein mit concentrirter Schwefelsäure, bis die Sauerstoffentwicklung aufgehört hat und die Masse trocken

geworden ist. Durch starkes Glühen derselben wird das verunreinigende Eisensalz zerstört, und man erhält durch Auslaugen mit Wasser reines eisenfreies Salz. — Man kann auch so verfahren, dass man gleiche Gewichtstheile krystallisirten Eisenvitriols und Braunsteins innig mengt, das Gemenge austrocknet und glüht, wobei die Schwefelsäure des Eisenvitriols auf den Braunstein wirkt; hierauf zieht man den Rückstand mit Wasser aus. Ein in England gebräuchliches Verfahren besteht darin, dass man Braunstein mit ungefähr $\frac{1}{10}$ seines Gewichts Steinkohlenpulver in einer Leuchtgasretorte glüht, das so gebildete Manganoxydul in Schwefelsäure löst, indem man zuletzt etwas Chlorwasserstoffsäure zufügt. Hierauf wird zur Trockne abgedampft, der Rückstand geglüht, und durch Wasser das reine schwefelsaure Manganoxydul ausgezogen.

Zur Darstellung von reinem schwefelsaurem Manganoxydul werden, nach Brunner, 100 Thle. feingepulverter Braunstein mit 40 Thln. Schwefel und 10 Thln. Holzkohlenpulver in einem hessischen Tiegel etwa 2 Stunden lang einer mässigen Glühhitze ausgesetzt, die zerriebene Masse mit etwas verdünnter Schwefelsäure in der Wärme behandelt, bis auf Zusatz einer neuen Menge Säure keine Schwefelwasserstoffentwicklung mehr stattfindet. Hierauf nimmt man die breiartige Masse heraus, verdampft die Flüssigkeit zur Trockne und setzt zur Oxydation des Eisens etwas Salpetersäure oder chloresaures Kali hinzu. Nachdem die gelbe Salzmasse schwach geglüht worden ist, wird sie mit Wasser behandelt, dieser Auszug alsdann mehrere Tage lang mit etwas gepulvertem kohlenurem Kalk zur vollständigen Entfernung des Eisens stehen gelassen und nach Wegnahme des beim Concentriren der filtrirten Lösung sich ausscheidenden schwefelsauren Kalkes zur Krystallisation gebracht.

Die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung dieses Salzes giebt, wiewohl schwierig, beim Verdampfen und Stehenlassen Krystalle; die unterhalb $+ 6^{\circ}$ C. entstehenden enthalten 7 Aeq. Wasser und sind dem Eisenvitriol isomorph, während diejenigen, welche zwischen $+ 7^{\circ}$ und 20° C. sich bilden, 5 Aeq. Wasser enthalten und die Form des Kupfervitriols zeigen. Das Salz mit 7 Aeq. Wasser schmilzt bei 18° C.; dampft man diese Flüssigkeit etwas weiter ab, so scheidet sich ein Salz mit 2 Aeq. Wasser ab. Das erstere Salz verwittert, nach Brandes, in trockener Luft bei einer Temperatur von 10° bis 12° C. und verwandelt sich dabei in ein Salz mit 6 Aeq. Wasser, welches letztere bei 18° C. abermals 2 Aeq. Wasser verliert. Lässt man das schwefelsaure Manganoxydul mit 7 Aeq. Wasser einige Tage, mit absolutem Alkohol übergossen, bei einer Temperatur von $+ 10^{\circ}$ C. stehen, so resultirt ein Pulver mit 5 Aeq. Wasser, beträgt aber die Temperatur 20° C., so enthält dasselbe nur 4 Aeq. Wasser (Brandes). Bei einer Temperatur zwischen 20° und 30° C. erhält man aus einer Lösung des schwefelsauren Manganoxyduls Krystalle mit 4 Aeq. Wasser, gerade rhombische Säulen darstellend (Mitscherlich); nach Maignac gehören die Krystalle dem klinorhombischen Systeme an. Dieses letztere verliert bei 115° C. 3 Aeq. Wasser, hält aber das letzte Aequivalent noch bei 200° C. zurück. Nach Kühn scheidet sich beim Eindampfen einer starken und concentrirten Lösung von schwefelsaurem Manganoxydul ein körniges Salz aus, welches nur 1 Aeq. Wasser enthält. Von allen diesen wasserhaltigen Salzen ist das mit 4 Aeq. Wasser das am häufig-

sten vorkommende. Die Krystalle des schwefelsauren Manganoxyduls sind farblos oder schwach amethystroth, vielleicht von einem Gehalt an Oxydsalz herrührend. — Das wasserfreie Salz löst sich, nach Brandes, in 2 Thln. Wasser von 15° C. und in 1 Thl. von 50° C., in heissem Wasser aber in geringerer Menge; in Alkohol ist es unlöslich.

Schwefelsaures Manganoxydul-Ammoniumoxyd, $\text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$; Darstellung und Eigenschaften wie bei dem Kalidoppelsalz; es zerfliesst an feuchter Luft.

Schwefelsaures Manganoxydul-Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, $[\text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Manganoxydul-Eisenoxydul-Kali, $[\text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, krystallisiren in grossen, fast farblosen Tafeln und Prismen, mit einem schwachen Stich ins Grüne, sind ziemlich leicht löslich in Wasser und oxydiren sich höher an der Luft (Vohl).

Schwefelsaures Manganoxydul-Kali, $\text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$. Wird erhalten durch Vermischen der Lösungen beider Salze und Abdampfen zur Krystallisation. Die Krystalle sind farblos. Nach Pierre besteht auch ein Salz mit 4 Aeq. Wasser. — Marignac erhielt aus einer Lösung äquivalenter Mengen von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Kali weder durch Verdunsten im Vacuum bei 10° bis 12° C., noch beim Abkühlen der bei gewöhnlicher Temperatur gesättigten Lösung auf 0° ein Salz mit 6 Aeq. Wasser, sondern stets monoklinometrische Krystalle des Salzes $\text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 4\text{HO}$. Lässt man die Temperatur bei der Krystallisation auf 40° bis 50° C. stehen, so erhält man blassrothe luftbeständige klinorhomboidische Krystalle eines Doppelsalzes mit 1 Aeq. Wasser.

Schwefelsaures Manganoxydul-Magnesia-Ammoniumoxyd, $[\text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Manganoxydul-Magnesia-Kali, $[\text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, durch Vermischen der betreffenden Bildungssalze erhalten; sie krystallisiren in farblosen, bisweilen scharlachrothen grossen Tafeln und Prismen (Vohl).

Schwefelsaures Manganoxydul-Natron, $\text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$, entsteht, nach Arrot, beim Verdunsten einer gemischten Lösung von gleichen Aequivalenten beider Salze bei 55° C. Das Doppelsalz ist luftbeständig und verträgt eine Temperatur von 100° C., ohne zersetzt zu werden. Bei gewöhnlicher Temperatur krystallisiren aus der Lösung die Salze einzeln aus. — Nach Marignac erhält man beim freiwilligen Verdunsten der gemischten Lösungen von schwefelsaurem Manganoxydul und schwefelsaurem Natron hell rosenrothe monoklinometrische Krystalle des Doppelsalzes mit 4 Aeq. Wasser; während bei 40° bis 50° C. ein Doppelsalz mit 2 Aeq. Wasser auskrystallisirt, welches mit dem entsprechenden Kalidoppelsalz isomorph ist.

Schwefelsaures Manganoxydul-Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, $[\text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Manganoxydul-Zinkoxyd-Kali, $[\text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$. Diese Salze krystallisiren in grossen, wasserhellen, schiefen, rhombischen Tafeln und Säulen (Vohl).

Schwefelsaures Methyloxyd: $\text{C}_2\text{H}_5\text{O} \cdot \text{SO}_3$. Von Dumas und Péligot entdeckt. Die Verbindung bildet sich beim Zusammen-

bringen von wasserfreier Schwefelsäure mit Methyloxydgas. Zur Darstellung destillirt man eine Mischung von 1 Thl. Holzgeist und 8 bis 10 Thln. concentrirter Schwefelsäure. Gleich beim Beginn der Destillation geht das schwefelsaure Methyloxyd als schwere ölarartige Flüssigkeit über, gemengt mit einem dünnflüssigeren Liquidum. Diese saure Mischung muss fortwährend in gelindem Sieden erhalten werden, und zuletzt kann man die Destillation beschleunigen. Die Menge des erhaltenen schwefelsauren Methyloxyds ist etwa der des angewandten Holzgeistes gleich. Um es von der mit übergegangenen Flüssigkeit zu trennen, braucht man diese nur abzugießen. Durch Schütteln mit Wasser und Chlorcalcium und mehrmalige Rectification über wasserfreien schwefelsauren Baryt wird dasselbe gereinigt. Um die letzten Spuren von schwefliger Säure und Holzgeist daraus zu entfernen, ist es zweckmässig, das Product noch eine Zeit lang im Vacuum über Schwefelsäure und Aetzkali stehen zu lassen.

Das reine schwefelsaure Methyloxyd ist ein farbloses, ölarartiges, mit Wasser nicht mischbares Liquidum von knoblauchartigem Geruch. Es hat ein specif. Gewicht von 1,324 bei 22° C., siedet bei 188° C. und destillirt unverändert über; seine Dampfdichte beträgt 4,565 (Dumas und Péligot). Durch siedendes Wasser wird dasselbe zersetzt in Methyloxydschwefelsäure und Holzgeist. Wasserfreier Baryt ist ohne Einwirkung, während wasserhaltiger Baryt und wässerige Kalilauge dasselbe sehr schnell unter Wärmeentwicklung in methyloxydschwefelsaures Salz und Holzgeist zerlegen. Das schwefelsaure Methyloxyd absorbirt Ammoniakgas unter starker Erhitzung; auch mit Ammoniakflüssigkeit erhitzt es sich sehr stark und bildet damit ein in Wasser lösliches Salz, welches beim Abdampfen im Vacuum in sehr schönen, breiten durchsichtigen Blättern anschießt, welche äusserst zerflüsslich sind. Ihre Zusammensetzung ist unbekannt.

Schwefelsaures Molybdänoxid, $\text{MoO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$, wird erhalten durch Auflösen des Oxydhydrats in Schwefelsäure, sowie auch durch Zersetzung des Molybdänchlorids mittelst Schwefelsäure. Die Auflösung ist roth, das trockene Salz aber schwarz. Geschieht das Abdampfen bei zu hoher Temperatur, so nimmt das Salz leicht eine blaue Farbe an (Berzelius).

Schwefelsaures Molybdänoxidul, $\text{MoO} \cdot \text{SO}_3$, wird durch Auflösen des Oxydulhydrats in Schwefelsäure dargestellt; die Lösung ist fast schwarz. Reibt man das trockene Hydrat mit concentrirter Schwefelsäure zusammen, so erhält man eine pechschwarze zähe Verbindung, welche bei hinreichender Menge des Oxyduls neutrales Salz ist. Durch Wasser wird diese Verbindung zersetzt in unlösliches basisches und lösliches saures Salz (Berzelius).

Schwefelsaure Molybdänsäure, $\text{MoO}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$, bildet, nach Berzelius, eine gelbe Auflösung, welche zu einer citrongelben Masse eintrocknet. Nach Anderson erhält man die Verbindung in Krystallen, wenn man molybdänsauren Baryt durch überschüssige Schwefelsäure zersetzt und die filtrirte Lösung im Exsiccator verdunstet. Die Verbindung zerfließt an der Luft. Kocht man die Lösung mit einem Ueberschusse von Molybdänsäure, so trübt sich die Flüssigkeit, gelatinirt beim Erkalten und setzt einen hellgelben, flockigen Körper ab, den man als eine basische Verbindung betrachten kann und welcher sich in Wasser etwas löst, in Alkohol aber unlöslich ist (Berzelius).

Schwefelsaures Natron, neutrales, NaO.SO_3 , wasserhaltend gewöhnlich $\text{NaO.SO}_3 + 10 \text{aq.}$ als Glaubersalz, Wundersalz, *Sal mirabile Glauberi*, *Natrum sulphuricum crystallisatum*, bezeichnet. Wurde zuerst von Glauber 1658 entdeckt und beschrieben, welcher dasselbe darstellte aus dem bei der Bereitung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure bleibenden Rückstande.

Das schwefelsaure Natron findet sich ziemlich häufig in der Natur, z. B. im wasserfeien Zustande als Thénardit, in geraden rhombischen Säulen krystallisirend, wasserhaltig als Glaubersalz, in nadelförmigen Krystallen des klinorhombischen Systems, oder auch als krustenartiger Ueberzug, oder in Efflorescenzen, vorzugsweise eingesprengt in Gyps und Mergel verschiedener Steinsalzlagerstätten, sowie auch in Verbindung mit schwefelsaurem Kalk als Brongniartin oder Glauberit (2. Aufl. Bd. II, Abth. 2, S. 498.) Es kommt ferner in bedeutender Menge in dem Wasser einiger Seen Russlands, in vielen Mineralwässern, so in dem Karlsbader und Püllnaer Wasser, vor, und kann als Bestandtheil der meisten Soolen und des Meerwassers angesehen werden.

Das schwefelsaure Natron wird ausserdem bei vielen technischen Operationen als Nebenproduct gewonnen, so bei der Salzsäurefabrikation aus Kochsalz und Schwefelsäure, bei der Darstellung der Salpetersäure aus Chilisalpeter und Schwefelsäure, bei der Salmiakbereitung aus schwefelsaurem Ammoniak und Kochsalz, bei der Darstellung von *Magnesia alba* aus Bittersalz und Soda; bedeutende Mengen dieses Salzes erhält man aus dem Pfannenstein und aus der Mutterlauge der Salinen und des Meerwassers bei der Kochsalzgewinnung. Der Pfannenstein, welcher häufig im Wesentlichen ein Gemenge von Kochsalz und dem wasserfreien Doppelsalze von schwefelsaurem Kalk und schwefelsaurem Natron ist, wird mit Wasser ausgelaugt, wobei das Glaubersalz in Lösung geht, die nicht gesättigten Lösungen giesst man auf neuen Pfannenstein, die gesättigten dagegen in grosse Behälter, in welchen das Salz im Winter auskrystallisirt. Aus der Mutterlauge der Salinen und des Meerwassers gewinnt man das Glaubersalz durch fractionirte Krystallisation, indem dasselbe bei Frostkälte während des Winters auskrystallisirt. Das schwefelsaure Natron ist zum Theil schon als solches in den Mutterlauge enthalten, zum Theil bildet es sich auch erst durch Wechselersetzung des darin vorkommenden Bittersalzes und Kochsalzes, so dass nachher die Mutterlauge von dem Glaubersalz hauptsächlich Chlormagnesium enthält. Das rohe Salz wird in Wasser von 33°C. gelöst und schießt aus der Lösung beim Erkalten in grossen, ziemlich reinen Krystallen an. — Das Salz wird ferner durch Zerlegung des Eisenvitriols mittelst Kochsalzes erhalten; wenn man eine gemischte Lösung beider Salze einer Winterkälte aussetzt, so krystallisirt daraus Glaubersalz. Ebenso kann man Schwefelkies oder Eisenvitriol und Kochsalz zusammen in einem Flammofen erhitzen und erhält gleichfalls schwefelsaures Natron, indem theils Eisenchlorid sich verflüchtigt, theils Eisenoxyd zurückbleibt und Chlorwasserstoffsäure entweicht. — Zu Fahlun gewinnt man das Glaubersalz aus dem Grubenwasser sowie aus der Mutterlauge bei der Eisenvitriolfabrikation, indem man sie mit der nöthigen Menge Kochsalz versetzt, zur Trockne abdampft und glüht, und den Rückstand in heissem Wasser löst. — In neuerer Zeit wird die bei weitem grösste Menge dieses Salzes für die Sodafabrikation durch Erhitzen von Koch-

salz und Schwefelsäure in Flammöfen dargestellt (s. Sodafabrikation).

Das schwefelsaure Natron krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 10 Aeq. Krystallwasser in grossen, farblosen, sehr häufig gestreiften klinorhombischen Säulen, welche an der Luft leicht verwittern (*Natrum sulphur. dilopsium*), bei 33° C. in ihrem Krystallwasser zu einer klaren Flüssigkeit schmelzen und unter 100° C. alles Krystallwasser vollständig verlieren. Das Salz schmeckt kühlend bitter und wird als Abführungsmittel angewandt. 100 Thle. Wasser lösen bei 0° C. 12 Thle., bei 18° C. 48 Thle., bei 25° C. 100 Thle., bei 33° C. 322,6 Thle., bei 50° C. 263 Thle. (Gay-Lussac) und bei 100° C. 244 Thle. krystallisirtes Salz (Brandes und Firnhaber). Erhitzt man eine bei 33° bis 40° C. gesättigte Lösung von Glaubersalz stärker, so scheidet sich wasserfreies schwefelsaures Natron in Rhombenocäedern daraus ab. Dasselbe wird auch erhalten, wenn man das in seinem Krystallwasser geschmolzene Glaubersalz stärker erhitzt. Lässt man eine gesättigte Lösung von Glaubersalz unter Luftabschluss oder bei vollständiger Ruhe erkalten, so bleibt dieselbe übersättigt und krystallisirt nicht. Unterhalb 12° C. jedoch scheiden sich unter Umständen Krystalle mit 7 Aeq. Wasser ab, welche weit härter sind als die mit 10 Aeq. Erhöht man aber alsdann die Temperatur wieder über 15° C. oder berührt man nur die Krystalle, so werden sie unter beträchtlicher Temperaturerhöhung milchweiss, indem sie sich in ein Gemenge von wasserfreiem Salze und gewöhnlichem Glaubersalze verwandeln (Zix, Faraday, Löwel).

Das schwefelsaure Natron kann, nach Löwel¹⁾, in dreierlei Zuständen in Wasser gelöst sein: als wasserfreies Salz, oder als gewöhnliches Glaubersalz mit 10 Aeq., und als Salz mit 7 Aeq. Wasser. Erhitzt man Glaubersalzkristalle bis zum Sieden der durch Schmelzen derselben entstehenden Flüssigkeit und verschliesst das Gefäss sogleich, so findet sich auf dem Boden ein krystallinisches Pulver von wasserfreiem Salze. Schüttelt man während des Erkaltes öfters um, so löst sich mehr und mehr von dem wasserfreien Salze auf, bis die Temperatur auf 18° C. gesunken ist. Bei weiterer Abkühlung scheiden sich alsdann auf dem noch ungelösten Reste Krystalle des Salzes $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ ab, und es findet unterhalb 18° C. eine allmähige aber vollständige Verwandlung des wasserfreien Salzes in das genannte Salz mit 7 Aeq. Wasser statt. Die Lösungen des wasserfreien schwefelsauren Natrons beharren als solche bei gewöhnlicher Temperatur nur in verschlossenen Gefässen; bei Berührung mit der Luft oder einem Glaubersalzkristall scheiden sich daraus Krystalle von $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ ab. Die Löslichkeit des wasserfreien Salzes vermindert sich mit der steigenden Temperatur (Löwel). — Die Löslichkeit des gewöhnlichen Glaubersalzes mit 10 Aeq. Wasser nimmt zu bis zu etwa 34° C., bei welcher Temperatur der Uebergang in wasserfreies Salz erfolgt. Bei 34° C. schmelzen die Krystalle mit 10 Aeq. Wasser allmähig in ihrem Krystallwasser. So lange nun die gesättigte Flüssigkeit noch mit einem grossen Ueberschusse unveränderter Krystalle in Berührung ist, zeigt sie den Salzgehalt, welcher einer bei 34° C. gesättigten Lösung von

¹⁾ Annal. de chim. et de phys. [3.], T. XLIX, p. 32; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 321.

$\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10\text{HO}$ zukommt; dies beträgt auf 100 Thle. Wasser 55,00 Thle. wasserfreies Salz. Setzt man aber das Schmelzen weiter fort, so beginnt die Ausscheidung von wasserfreiem Salz, und nachdem alle Krystalle geschmolzen sind, enthält die Lösung schliesslich auf 100 Thle. Wasser 49,53 wasserfreies Salz, ein Salzgehalt, welcher einer bei 34°C . gesättigten Lösung von wasserfreiem Salze entspricht. Das anscheinende Maximum der Löslichkeit des schwefelsauren Natrons bei 34°C . beruht also darauf, dass es unter gewöhnlichen Umständen sich in Wasser bis zu 34°C . als $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10\text{HO}$ löst, dessen Löslichkeit mit steigender Temperatur zunimmt, über 34°C . aber als wasserfreies Salz, dessen Löslichkeit mit der Temperatur bis zu $103,7^\circ \text{C}$., dem Siedepunkt der gesättigten Lösung, abnimmt (Löwel).

Gesättigte Lösungen des Salzes $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 7\text{HO}$ erhält man, nach Löwel, für höhere Temperaturen, wenn man bei niedriger Temperatur von der die Krystalle bedeckenden Mutterlauge einen Theil wegnimmt und alsdann die Krystalle mit dem Reste der Flüssigkeit etwas weiter erwärmt. Wenn man eine Flüssigkeit, welche einen Ueberschuss von Krystallen dieses Salzes enthält, bis zu 27°C . erwärmt, so verhalten sich diese gerade so, wie die Krystalle mit 10 Aeq. Wasser bei 34°C ., sie schmelzen, und aus der Flüssigkeit scheidet sich wasserfreies Salz ab (Löwel).

Folgende Tabelle enthält die Löslichkeitsverhältnisse für wasserfreies schwefelsaures Natron und für die beiden Salze mit 7 und 10 Aeq. Wasser; für die letzteren ist zugleich angegeben, wieviel wasserfreies Salz dem bei verschiedenen Temperaturen gelösten wasserhaltenden Salz entspricht. Auf 100 Thle. Wasser kommen in gesättigter Lösung:

| Bei | Von | | | | |
|--------|--|---|-----------------------|--|-----------------------|
| | $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3$, wasserfr. Salz. | $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 10\text{HO}$, wasserhalten- des Salz | wasserfreies Salz. | $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 7\text{HO}$, wasserhalten- des Salz | wasserfreies Salz. |
| 0° | — | 12,16 | 5,02 | 44,84 | 19,62 |
| 10 | — | 23,04 | 9,00 | 78,90 | 30,49 |
| 15 | — | 35,96 | 13,20 | 105,79 | 37,43 |
| 18 | 53,25 | 48,41 | 16,80 | 124,59 | 41,63 |
| 20 | 52,76 | 58,35 | 19,40 | 140,01 | 44,73 |
| 25 | 51,53 | 98,48 | 28,00 | 188,46 | 52,94 |
| 26 | 51,31 | 109,81 | 30,00 | 202,61 | 54,97 |
| 30 | 50,37 | 184,09 | 40,00 | — | — |
| 33 | 49,71 | 323,13 | 50,76 | — | — |
| 34 | 49,53 | 412,22 | 55,00 | — | — |
| 40,15 | 48,78 | — | — | — | — |
| 50,40 | 46,82 | — | — | — | — |
| 59,79 | 45,42 | — | — | — | — |
| 70,61 | 44,35 | — | — | — | — |
| 84,42 | 42,96 | — | — | — | — |
| 103,17 | 42,65 | — | — | — | — |

Das schwefelsaure Natron hat demnach drei Maxima der Löslichkeit: das eine, wenn man von der Verbindung mit 10 Aeq. Wasser ausgeht, bei 34°C ., derjenigen Temperatur, bei welcher der Uebergang in schwerer lösliches wasserfreies Salz stattfindet; ein zweites

Maximum liegt bei 26° bis 27° C., wenn man nämlich von dem Salze mit 7 Aeq. Wasser ausgeht, welches bei dieser Temperatur ebenfalls in schwerer lösliches wasserfreies Salz übergeht, und endlich das dritte Maximum wird beim Abkühlen einer Lösung von wasserfreiem Salz bei 18° C. erreicht, welches bei dieser Temperatur leichter löslich ist, als die wasserhaltigen Salze, und unterhalb derselben in $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 7 \text{HO}$ übergeht. Bei diesen drei Maxima sehen wir in 100 Thln. Wasser fast dieselbe Menge wasserfreies Salz gelöst (Löwe).

Das schwefelsaure Natron ist in Alkohol unlöslich; starker Alkohol entzieht dem Glaubersalz beim Erwärmen einen Theil des Krystallwassers. Uebergießt man das feingepulverte krystallisirte Salz mit Chlorwasserstoffsäure, so entsteht eine bedeutende Temperaturerniedrigung.

Die bedeutendste Anwendung findet das schwefelsaure Natron bei der Fabrikation von Soda, sowie zur Bereitung des Glases. Das im Handel vorkommende Glaubersalz kann meistens ohne weitere Reinigung in den Apotheken verwendet werden, da es nur sehr geringe Mengen von Chlorverbindungen enthält. Durch Umkrystallisiren erhält man *Natron sulphuricum purum*. — Das verwitterte Glaubersalz ist officinell als *Natron sulphuricum dilapsum seu siccum*.

Ein Doppelsalz von schwefelsaurem und salpetersaurem Natron, $2 (\text{NaO} \cdot \text{SO}_3) + \text{NaO} \cdot \text{NO}_3 + 3 \text{HO}$, erhält man, nach Marignac, beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von schwefelsaurem und salpetersaurem Natron in perlmutterglänzenden, dünnen rechteckigen Blättchen des rhombischen Systems.

Schwefelsaures Natron, zweifach-saures, $\text{NaO} \cdot 2 \text{SO}_3$, wird erhalten durch Uebergiessen von 1 Aeq. trockenem schwefelsaurem Natron mit 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat und Erhitzen bis die Masse bei schwachem Glühen ruhig fließt. Das wasserfreie Salz dient zur Bereitung wasserfreier Schwefelsäure, welche in der Rothglühhitze daraus abdestillirt. —

Wasserhaltendes Salz: $\text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$, wird in grossen, durchsichtigen Krystallen des klinorhomboidischen Systems erhalten, wenn man gleiche Aequivalente schwefelsaures Natron und Schwefelsäurehydrat in Wasser löst, und die Lösung in der Wärme verdampfen lässt. Aus einer kochend heiss gesättigten Lösung schießt es beim Erkalten in schiefen rhombischen Prismen mit 2 Aeq. Wasser an nach Mitscherlich, oder 3 Aeq. nach Wittstein. Die Krystalle verändern sich allmählig an der Luft, indem sie daraus Feuchtigkeit aufnehmen, ohne jedoch zu zerfließen, und verwandeln sich in neutrales Salz und freie Schwefelsäure. Durch Lösen in 4 Thle. heissem Wasser oder Uebergiessen mit Alkohol zerfällt das Salz in neutrales Salz und freie Schwefelsäure. Man hat dieses Salz durch Schmelzen von schwefelsaurem Natron mit Schwefelsäure dargestellt statt der Weinsäure zur Bereitung von Sodawasser angewendet.

Ein anderes saures Salz, $3 (\text{NaO} \cdot \text{SO}_3) + \text{HO} \cdot \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$ (Mitscherlich), wird erhalten, wenn man der Lösung des schwefelsauren Natrons nur halb soviel Schwefelsäure zufügt, als zur Bereitung des zweifach-sauren Salzes nöthig ist; es krystallisirt beim Verdampfen in schönen, schiefen rhombischen Prismen aus. H. Rose erhielt dieses Salz stets aus einer Auflösung des zweifach-sauren Salzes. Bei einer Bereitung zeigte es sich in kleinen Krystallen und mit

einem etwas anderen Wassergehalte. Löst man dieses Salz in Wasser, so krystallisirt aus der Lösung immer neutrales schwefelsaures Natron mit $2\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser (H. Rose). — Mitscherlich erhielt bisweilen auch klinorhombische Krystalle von der Formel $3(\text{NaO} \cdot \text{SO}_3) + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$.

Schwefelsaures Nickeloxydul: $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{HO} + 6\text{aq}$. Man erhält dieses Salz durch Auflösen von Nickelmetall in verdünnter Schwefelsäure unter Zusatz von etwas Salpetersäure, oder auch durch Lösen von Nickeloxydul oder kohlensaurem Salz in Schwefelsäure. Beim Verdampfen zur Krystallisation erhält man, je nach der Temperatur, bei welcher die Krystallisation vor sich geht, Krystalle mit 7 oder 6 Aeq. Wasser. Beträgt die Temperatur unter 15°C ., so scheidet sich das Salz mit 7 Aeq. Wasser in smaragdgrünen Prismen aus, isomorph mit der schwefelsauren Magnesia; findet die Krystallisation aber zwischen 15° und 20°C . statt, so erhält man smaragdgrüne Quadratoctaëder mit 6 Aeq. Wasser. Erstere verwandeln sich, wenn sie einige Tage lang einer gelinden Wärme ausgesetzt werden, in das letztere Salz, indem die Krystalle undurchsichtig werden und man auch zuweilen beim Zerbrechen derselben im Inneren ein Aggregat von Quadratoctaëdern findet (Mitscherlich). Bei 50° bis 70°C . erhält man wiederum grüne Krystalle eines Salzes mit 6 Aeq. Wasser, welche jedoch dem klinorhombischen Systeme angehören. Sie werden bei gewöhnlicher Temperatur allmählig undurchsichtig und bläulich (Maignac). Das schwefelsaure Nickeloxydul löst sich in 3 Thln. Wasser von 10°C .; in Alkohol und Aether ist es unlöslich; in trockener Luft verwittern die Krystalle und zerfallen zu einem weissen Pulver. In höherer Temperatur entweicht Wasser, das letzte Aequivalent jedoch schwieriger und es bleibt gelbes wasserfreies Salz zurück. Bei Rothglühitze geht ein Theil der Säure weg. — Ein basisches Salz entsteht durch unvollständige Fällung des neutralen Salzes mittelst Kali als hellgrünes unlösliches Pulver. Nach Tupputi entsteht dasselbe auch durch gelindes Glühen des neutralen.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniak. Das trockene schwefelsaure Nickeloxydul absorbirt, nach H. Rose, unter Erwärmung Ammoniakgas und bildet damit eine blassviolette Verbindung von der Zusammensetzung $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + 3\text{H}_3\text{N}$. Wenn man eine in der Wärme gesättigte Lösung von schwefelsaurem Nickeloxydul in Ammoniakflüssigkeit im luftleeren Raume erkalten und verdunsten lässt, so erhält man, nach Erdmann, hellblaue, säulenförmige Krystalle des rhombischen Systems, von der Zusammensetzung $\text{NiO}_2 \cdot \text{SO}_3 + 2\text{H}_3\text{N} + 2\text{HO}$. Nach Gmelin ist es eine Verbindung von schwefelsaurem Ammoniak und Nickeloxydulammoniak, $\text{NiO} \cdot \text{NH}_3 + \text{NH}_4\text{O} + \text{HO} \cdot \text{SO}_3$. Sie löst sich sehr leicht in Wasser, nicht aber in Weingeist und kann deshalb aus ihrer Lösung durch Weingeist ausgefällt werden. Die wässrige Lösung erleidet beim Kochen Zersetzung, indem Ammoniak entweicht und Nickeloxydulhydrat sich abscheidet. Fritzsche giebt an, dass man diese Verbindung nur dann krystallisirt erhält, wenn man der ammoniakalischen Lösung so lange Weingeist zusetzt, bis eine permanente Fällung entsteht, und dann noch auf die Oberfläche der Flüssigkeit eine Schicht Alkohol gießt.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Ammoniumoxyd, $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$, stimmt vollkommen mit dem entspre-

chenden Kalidoppelsalze überein; löst sich in $1\frac{1}{2}$ Thln. Wasser; die Krystalle gehören dem klinorhombischen Systeme an.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Eisenoxydul-Ammoniumoxyd, $[\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Nickeloxydul-Eisenoxydul-Kali, $[\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, smaragdgrüne Tafeln und Prismen, welche bei 180°C . ihr Wasser verlieren (Vohl).

Schwefelsaures Nickeloxydul-Kali, $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$, wird durch Vermischen der beiden Salze und Abdampfen zur Krystallisation erhalten und ist ein hellgrünes Doppelsalz, welches hinsichtlich der Krystallform mit den isomorphen Eisenoxydul- und Manganoxydulsalzen übereinstimmt. Es löst sich in 9 Thln. kaltem Wasser.

Schwefelsaures Nickeloxydul-Magnesia-Ammoniumoxyd, $[\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Nickeloxydul-Magnesia-Kali, $[\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, smaragdgrüne Tafeln und Säulen darstellend (Vohl).

Schwefelsaures Nickeloxydul-Manganoxxydul-Ammoniumoxyd, $[\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Nickeloxydul-Manganoxxydul-Kali, $[\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$; wie das Vorige.

Schwefelsaures Nickeloxxydul-Zinkoxyd: $\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$. Diese Verbindung entsteht, nach Mitscherlich, durch Digeriren des schwefelsauren Nickeloxxyduls mit metallischem Zink; beim Verdampfen der Lösung scheidet sich dieselbe in hellgrünen Krystallen von der Form des Nickeloxxydulsalzes aus, welche an der Luft verwittern.

Schwefelsaures Nickeloxxydul-Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, $[\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, und schwefelsaures Nickeloxxydul-Zinkoxyd-Kali, $[\text{NiO} \cdot \text{SO}_3 + \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 12\text{HO}]$, werden durch Vermischen der Lösungen der Bildungssalze in schönen smaragdgrünen, schiefen rhombischen Tafeln und Säulen erhalten. Bei 180°C . verlieren sie sämmtliches Wasser (Vohl).

Schwefelsaures Osmiumoxyd, $\text{OsO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$, entsteht, nach Berzelius, durch Auflösen des Osmiumsulfids in Salpetersäure; nach dem Abdestilliren der überschüssigen Säure sowie der gebildeten Osmiumsäure bleibt das Salz als ein dunkelgelblich brauner Syrup zurück, ohne alle Neigung zu krystallisiren. Die gelbe wässrige Lösung schmeckt zusammenziehend, röthet stark das Lackmuspapier und wird von Alkalien nicht gefällt.

Schwefelsaures Osmiumaesquioxxyd bildet einen braunen glänzenden Firniss, welcher sehr starke Glühhitze verträgt. Dieses Salz ist sehr unvollständig gekannt, sowie auch das schwefelsaure Osmiumoxydul: $\text{OsO} \cdot \text{SO}_3$, eine gleichfalls gelblich braune amorphe Masse.

Schwefelsaures Palladiumoxyd, neutrales, $\text{PdO} \cdot \text{SO}_3$, wird, nach Kane, erhalten durch Auflösen des Palladiums in Schwefelsäure, welcher etwas verdünnte Salpetersäure zugesetzt ist. Verdunstet man die Lösung bis zur Syrupconsistenz, so schießt das Salz beim Erkalten in braunen unregelmässigen Krystallen an, welche 2 Aeq.

Wasser enthalten. Das Salz schmeckt sauer und metallisch, zerfliesst leicht in feuchter Luft und wird durch viel Wasser zersetzt. — Ein basisches Salz von der Formel $8\text{PdO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$ entsteht, nach Kane, wenn man eine Lösung des neutralen Salzes in wenig Wasser mit einer grossen Menge Wasser verdünnt, wobei es sich als braunes Pulver niederschlägt. Bleibt das trockene Pulver längere Zeit der Luft ausgesetzt, so nimmt dasselbe noch 1 Aeq. Wasser auf.

Schwefelsaures Palladiumoxydul-Ammoniak, s. Art. Palladiumbasen, schwefelsaures Ammon-Palladammoniumoxyd.

Schwefelsaures Platinoxid: $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$. Von Berzelius dargestellt durch Auflösen von auf nassem Wege vorbereitetem Schwefelplatin in rauchender Salpetersäure und Abdampfen in gelinder Wärme. Man kann auch zur Darstellung desselben eine wässerige concentrirte Lösung von Platinchlorid mit Schwefelsäure, zur Verjagung der Chlorwasserstoffsäure, zur Trockne abdampfen. Das trockene Salz ist fast schwarz und die Lösung dunkelbraun. Nach E. Davy wird das Salz durch Salmiak nur dann zersetzt, wenn man es damit zur Trockne abdampft.

Schwefelsaures Platinoxid-Ammoniak, s. unter Platinbasen: schwefelsaures Oxyplatinammoniumoxyd und Ammonoxyplatinammoniumoxyd. Bd. VI, S. 548.

Schwefelsaurer Platinoxid-Baryt bildet sich als ein in Wasser unlöslicher Niederschlag beim Vermischen einer Lösung von schwefelsaurem Platinoxid mit Chlorbarium. Die Verbindung wird von siedender Chlorwasserstoffsäure gelöst, von Alkalien nicht zersetzt.

Schwefelsaures Platinoxid-Kali, ein in Wasser unlösliches basisches Doppelsalz, welches entsteht, wenn man eine Lösung von schwefelsaurem Platinoxid mit Kali kocht. Es ist ein dunkelbrauner Niederschlag, der beim Trocknen schwarz wird, und sich nur in kochender Chlorwasserstoffsäure löst. In der Glühhitze wird er zersetzt.

Schwefelsaures Platinoxid-Natron ist ein ähnliches basisches Doppelsalz mit 7,11 Proc. schwefelsaurem Natron, 84,16 Proc. Platin und 8,73 Proc. Wasser.

Schwefelsaures Platinoxidul, $\text{PtO} \cdot \text{SO}_3$, erhält man, wenn eine Auflösung des Oxyduls in Kali mit Schwefelsäure gesättigt, die Flüssigkeit abgegossen und das niedergeschlagene Oxydul in verdünnter Schwefelsäure gelöst wird. Vauquelin erhielt dasselbe auch durch Digestion von Platinchlorür mit concentrirter Schwefelsäure, bis keine Chlorwasserstoffsäure mehr weggeht. Die Lösung ist dunkelbraun, nimmt beim Verdünnen mit Wasser eine rothe Farbe an, und lässt beim Abdampfen einen schwarzen Syrup zurück.

Schwefelsaures Platinoxidul-Ammoniak, s. Art. Platinbasen; schwefelsaures Platinammoniumoxyd.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, neutrales, Quecksilbervitriol, $\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$. Zur Darstellung dieses Salzes digerirt man 6 Thle. Quecksilber mit $3\frac{1}{2}$ Thln. concentrirter Schwefelsäure, 3 Thln. Wasser und 4 Thln. Salpetersäure von 1,20 specif. Gewicht im Sandbade so lange, als noch rothe Dämpfe entweichen, und verdampft dann das Ganze in einer Porcellanschale zur Trockne. Oder man kocht 4 Thle. Quecksilber mit 5 Thln. Schwefelsäure bis alles in eine trockene Salzmasse verwandelt ist; oder auch man löst

2 Thle. feingepulvertes Quecksilberoxyd in 1 Thl. Schwefelsäure, welche mit 4 bis 6 Thln. Wasser verdünnt worden ist, in einem Platingefäss und verdunstet die Flüssigkeit unter bisweiligem Umrühren der Masse. Eisfeldt stellte krystallisirtes neutrales schwefelsaures Quecksilberoxyd dar, mit 1 Aeq. Wasser, ganz auf gewöhnliche Weise, durch Lösen von Quecksilber in überschüssiger Schwefelsäure und Verjagen des Ueberschusses der letzteren durch längeres Erhitzen, bis eine Probe an der Luft nicht mehr feucht wurde. Uebergiesst man nun den Rückstand in dünner Schichte mit einer denselben gerade bedeckenden Menge Wasser, so nimmt er anfangs eine gelbe Farbe an, aber nach etwa einer Stunde beginnt die Bildung deutlicher Krystalle, mitunter einige Linien grosser, farbloser quadratischer Prismen. Bei einem geringen Ueberschusse des Wassers sind diesen farblosen Krystallen auch gelbe von basischem Salze beigemengt. Das eine Aequivalent Wasser entweicht bei 100° C.

Das schwefelsaure Quecksilberoxyd besitzt einen scharf salzigen, widrig metallischen Geschmack, verträgt anfangende Glühhitze, ohne Zersetzung zu erleiden, färbt sich in höherer Temperatur zuerst gelb, dann braun, wird aber in der Kälte wieder weiss; in stärkerer Hitze schmilzt es zu einem braunen Liquidum und verflüchtigt sich vollständig zu einem weissen, krystallinischen Sublimat, wobei jedoch stets ein kleiner Theil zerlegt wird. Trockenem Chlorwasserstoffsäuregas wirkt bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf das Salz, beim Erwärmen aber zerlegt es die Verbindung, unter Bildung von Chlorid; ganz ähnlich verhalten sich Jodwasserstoffsäure und Cyanwasserstoffsäure. Auf nassem Wege wird das schwefelsaure Quecksilberoxyd durch alle Wasserstoffsäuren zersetzt. Durch Wasser wird das neutrale Salz zerlegt in ein unlösliches basisches und lösliches saures Salz: $\text{HgO} \cdot 3\text{SO}_3$; letzteres wird beim Verdampfen der Lösung in weissen nadelförmigen Krystallen erhalten, welche an der Luft Feuchtigkeit anziehen. — Die nach dem Kochen des neutralen schwefelsauren Quecksilberoxyds mit Wasser von dem gelben basischen Salze abfiltrirte Lösung giebt beim Verdunsten silberglänzende, sternförmig gruppirte, durch Wasser zersetzbare Blättchen von neutralem Salze, welche bei 100° C. 2,08 Proc. Wasser verlieren. Ganz dasselbe Salz mit 2,3 bis 2,8 Proc. Wasser wird auch erhalten, wenn man eine Lösung des neutralen Salzes in überschüssiger Schwefelsäure zur Krystallisation verdunstet (Eisfeldt).

Schwefelsaures Quecksilberoxyd, basisches, Mineralturpeth, $3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3$. Zur Darstellung desselben behandelt man das neutrale Salz mit Wasser, erhitzt zum Kochen, oder auch man fällt eine verdünnte heisse Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd durch eine Lösung von schwefelsaurem Natron. Es bildet ein schön citrongelbes Pulver, welches sich am Lichte grau färbt und besitzt einen widerlichen, metallischen Nachgeschmack. In kaltem Wasser löst es sich sehr wenig, etwas leichter in heissem Wasser. Beim Erhitzen zerfällt dasselbe in neutrales Salz und Quecksilberoxyd.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd - Ammoniumoxyd, $(3\text{HgO} \cdot \text{SO}_3) + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{HO}$, wird erhalten durch Vermischen der beiden Salze; es löst sich schwierig in Wasser, leichter in überschüssigem Ammoniak, und krystallisirt, nach Hirzel, in grossen, am Lichte sich schwärzenden, schiefen rhombischen Säulen. In der Regel

scheidet sich mit den Krystallen ein feines weisses Pulver von Ammoniakturpeth aus (Hirzel).

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Kali, $3(\text{HgO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 2\text{HO}$, entsteht, wenn man 1 Thl. trockenes schwefelsaures Quecksilberoxyd in der Wärme in Schwefelsäure löst, dazu eine Lösung von 1 Thl. schwefelsaurem Kali setzt und damit bis zur vollständigen Lösung digerirt und alsdann allmählig so lange siedendes Wasser zugeibt, bis eben eine bleibende Trübung sich zeigt. Beim langsamen Erkalten schießt das Doppelsalz in grossen, farblosen, schiefen rhombischen Prismen an.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Phosphorquecksilber, $2(3\text{HgO} \cdot 2\text{SO}_3) + \text{Hg}_3\text{P}$, von H. Rose, dargestellt. Diese Verbindung bildet sich, wenn man Phosphorwasserstoffgas in eine mit Wasser vermischte Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Schwefelsäure leitet. Der anfangs entstehende gelbe Niederschlag wird sehr bald weiss und setzt sich als schweres Pulver zu Boden, welches nach dem Auswaschen und Trocknen im Vacuum 4 Aeq. Wasser enthält, welche bei gelindem Erhitzen fortgehen, wodurch das Salz wieder gelb wird. Bei der trockenen Destillation giebt es schweflige Säure und Quecksilber, während geschmolzene Phosphorsäure zurückbleibt. Von Königswasser wird die Verbindung leicht aufgelöst.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd mit Quecksilberjodid, $\text{HgO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HgI}$, wird, nach Souville, erhalten durch Auflösen von Quecksilberjodid in der Wärme in concentrirter Schwefelsäure, unter Entwicklung von schwefliger Säure; aus der Lösung schießt die Verbindung in weissen verworrenen Krystallen an, welche mit Alkohol gewaschen werden können, durch Wasser aber Zersetzung erleiden.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Quecksilberoxydul, $4(\text{HgO} \cdot \text{SO}_3) + 2(\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3)$, entsteht, nach Brooke, wenn man salpetersaures Quecksilberoxyd-Quecksilberoxydul mit schwefelsaurem Natron gelinde erhitzt. Es ist unlöslich in kaltem Wasser.

Schwefelsaures Quecksilberoxyd-Quecksilbersulfuret, $2(\text{HgO} \cdot \text{SO}_3) + \text{HgS}$, von H. Rose entdeckt, von Jacobson untersucht, bildet sich bei der unvollständigen Fällung einer Auflösung von schwefelsaurem Quecksilberoxyd in Schwefelsäure durch Schwefelwasserstoffgas, in Gestalt eines weissen, flockigen Niederschlags, welcher, bei 100°C . getrocknet, einen Stich ins Gelbliche bekommt.

Schwefelsaures Quecksilberoxydul, $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$. Zur Darstellung erhitzt man 1 Thl. Quecksilber bis zur anfangenden Gasentwicklung mit $\frac{1}{2}$ bis 1 Thl. concentrirter Schwefelsäure, und unterbricht die Operation augenblicklich, sobald sich alles Quecksilber in ein weisses Pulver verwandelt hat. Man hat hierbei wohl Sorge zu tragen, dass die Temperatur nicht bis zum Siedepunkte der Säure steigt, weil sich alsdann stets etwas Oxydsalz bildet. Man spült nachher die Masse mit kaltem Wasser ab, bis dieses nicht mehr sauer schmeckt. — Nach Mohr erhält man das Salz sublimirt, wenn man das schwefelsaure Quecksilberoxyd in einem Destillationsgefässe durch Glühen zersetzt. — Das schwefelsaure Quecksilberoxydul fällt auch als weisses, krystallinisches Pulver nieder, wenn man eine Lösung des salpetersauren Salzes mit Schwefelsäure oder schwefelsaurem Natron versetzt.

Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich, denn es bedarf zu seiner

Lösung 500 Thle. kaltes und 300 Thle. siedendes Wasser, und schießt aus der Lösung in schiefen rhombischen Prismen an. Aus einer gesättigten Lösung desselben in siedender verdünnter Schwefelsäure krystallisirt es ebenfalls beim Erkalten aus. Kaustische Alkalien, in geringer Menge zugesetzt, schlagen aus einer siedenden Lösung von schwefelsaurem Quecksilberoxydul graues basisches Oxydulsalz nieder; durch überschüssiges Alkali wird reines Oxydul erhalten.

Schwefelsaures Rhodiumoxyd, $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, von Berzelius dargestellt durch Auflösen des auf nassem Wege bereiteten Schwefelrhodiums in rauchender Salpetersäure. Hierbei resultirt eine gelblichbraune Flüssigkeit und ein braunes Pulver; letzteres ist das neutrale Salz und die Flüssigkeit eine Lösung desselben in Salpetersäure. Nach dem Abgiessen löst man das Pulver in Wasser und erhält beim Verdunsten einen braunen Syrup ohne Zeichen von Krystallisation. Die Farbe der concentrirten Lösung ist dunkelroth.

Schwefelsaures Rhodiumoxyd-Kali bildet sich, nach Berzelius, wenn man Rhodium im fein vertheilten Zustande mit zweifachschwefelsaurem Kali in einem bedeckten Platintiegel bis zum schwachen Rothglühen längere Zeit erhitzt. Die erkaltete Masse ist gelb bis dunkelgelb, selten rosenroth und löst sich in Wasser mit gelber Farbe. Alkalien und Schwefelwasserstoff schlagen daraus das Rhodiumoxyd nur unvollständig nieder. — Ein anderes schwefelsaures Rhodiumoxyd-Kali wird erhalten, wenn man Kaliumrhodiumchlorid mit schwelliger Säure behandelt; nach mehrstündigem Stehen scheidet sich aus der immer blasser werdenden Auflösung ein weisses Pulver ab. Dieses Doppelsalz ist in Wasser fast unlöslich und in Schwefelsäure nur sehr wenig löslich. Es scheint, nach Berzelius, das neutrale Doppelsalz $\text{Rh}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$ zu sein.

Schwefelsaures Rutheniumoxyd, $\text{RuO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$, von Claus dargestellt. Man erhält es durch Oxydation des bei der Behandlung des Rutheniumsquesichlorids mit Schwefelwasserstoff gebildeten Schwefelrutheniums mittelst gewöhnlicher Salpetersäure. Es bildet eine pomeranzengelbe Lösung, welche, bis zur Trockne abgedampft, eine gelbbraune, amorphe Masse giebt, die Feuchtigkeit anzieht, dabei zerfließt und einen sauern, zusammenziehenden Geschmack hat. Das fein zerriebene trockene Pulver ist dem Mussivgolde ähnlich; aus der wässrigen Lösung desselben fällen Alkalien nur beim Erhitzen gelbbraunes, gelatinöses Oxydhydrat; Schwefelwasserstoff bewirkt darin keine blaue Färbung.

Schwefelsaures Silberoxyd, Silbervitriol, $\text{AgO} \cdot \text{SO}_3$; von Kunkel zuerst im Jahre 1700 dargestellt. Man erhält dasselbe entweder durch Auflösen von Silber in siedender Schwefelsäure oder auch durch Fällung einer Lösung von salpetersaurem Silberoxyd mit schwefelsaurem Natron. Der Niederschlag wird mit etwas Wasser ausgewaschen und an einem dunkeln Ort getrocknet. Das schwefelsaure Silberoxyd bildet ein weisses, geruchloses Pulver von unangenehmem Metallgeschmack; es schmilzt bei ziemlich niedriger Temperatur und erleidet in höherer Temperatur Zersetzung, unter Zurücklassung von metallischem Silber. Am Lichte färbt es sich allmählig grau. Es löst sich in 200 Thln. kaltem und in 88 Thln. kochendem Wasser, und krystallisirt aus dieser Lösung beim Erkalten in wasserfreien glänzenden Nadeln des rhombischen Systems. Nach Pirwitz erhält man

das Salz in regelmässigen Octaëdern krystallisirt, wenn man dasselbe in warmer concentrirter Schwefelsäure löst und die Mutterlauge der beim Erkalten zuerst sich ausscheidenden Nadeln an einem dunkeln Orte der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die schönsten Krystalle erhält man, nach Mitscherlich, wenn man die salpetersaure Lösung des Salzes der freiwilligen Verdunstung überlässt. Die Krystalle sind isomorph mit dem wasserfreien schwefelsauren Natron. In Alkohol ist das Salz unlöslich. — Vogel hat beobachtet, dass sich fein vertheiltes Silber bei gewöhnlicher Temperatur in wasserfreier Schwefelsäure auflöst, ohne dass eine Entwicklung von schwefliger Säure stattfindet.

Schwefelsaures Silberoxyd-Ammoniak, $\text{AgO} \cdot \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{N}$, bildet sich, nach H. Rose, wenn man das trockene Salz mit Ammoniakgas sättigt. Mitscherlich erhielt eine Verbindung mit der doppelten Menge Ammoniak, $\text{AgO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{H}_3\text{N}$, durch Auflösen von frisch gefälltem schwefelsaurem Silberoxyd in concentrirtem warmem Ammoniak. Diese Verbindung scheidet sich beim Erkalten der Lösung in schönen, farblosen, ziemlich luftbeständigen Krystallen ab.

Schwefelsaures Silberoxyd-Eisenoxyd, basisches, $18(2\text{AgO} \cdot \text{SO}_3) + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, entsteht, nach Lavini, wenn man salpetersaures Silberoxyd mit schwefelsaurem Eisenoxyd eine Zeit lang in einem verschlossenen Gefässe zusammenlässt. Anfangs fällt metallisches Silber nieder, welches indessen allmählig wieder verschwindet, und statt dessen setzt sich das obige Salz in rostfarbenen krystallinischen Krusten ab; es löst sich in 1000 Thln. Wasser, vollkommen auf. — Vermischt man, nach Lavini, die Mutterlauge des vorhergehenden Salzes mit einer Lösung von schwefelsaurem Eisenoxyd, so entsteht ein rostgelber Niederschlag von der Zusammensetzung $7(2\text{AgO} \cdot \text{SO}_3) + 2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, welcher aber vielleicht nur ein mechanisches Gemenge ist.

Schwefelsaures Silberoxyd mit Schwefelsilber entsteht durch Digeriren von Schwefelsilber mit reiner Salpetersäure; jenes wird nur zum Theil in schwefelsaures Silberoxyd verwandelt, welches sich dann mit einem anderen Antheile des Schwefelsilbers zu einem braungelben, durch Salpetersäure schwierig zersetzbares Pulver vereinigt. Kochendes Wasser nimmt aus dieser Verbindung schwefelsaures Silberoxyd auf und lässt schwarzes Schwefelsilber zurück (Berzelius).

Schwefelsaurer Strontian, $\text{SrO} \cdot \text{SO}_3$, findet sich als Cölestin (s. d. Art.) im Mineralreiche theils krystallisirt, theils spathig, theils faserig. Durch Zusammenschmelzen von schwefelsaurem Kali mit überschüssigem Chlorstrontium erhält man, nach Manross, Krystalle des schwefelsauren Strontians, welche in Form und specifischem Gewicht mit denen des natürlich vorkommenden Cölestins übereinstimmen. Die durch Fällen eines löslichen Strontiansalzes mittelst Schwefelsäure erhaltene Verbindung ist ein weisses Pulver, welches sich, nach Fresenius, in 6895 Thln. kaltem und 9638 Thln. siedendem Wasser löst, dagegen in Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure enthaltendem Wasser viel weniger löslich ist, indem 11800 Thle. desselben erforderlich sind. Nach H. Rose löst sich der schwefelsaure Strontian schon bei gewöhnlicher Temperatur sehr merklich in Chlorwasserstoffsäure. Von kochsalzhaltigem Wasser wird der schwefelsaure Strontian lang-

sam aber vollständig aufgenommen. Er schmilzt in starker Hitze zu einer glasartigen Masse und wird auf Kohle vor dem Löthrohr in Schwefelstrontium verwandelt. — Mit gleichen Aequivalenten kohlen-saurem Natron bildet er eine leicht schmelzbare Masse, welche nach dem Erkalten undurchsichtig und perlmutterglänzend wird.

Schwefelsaure tellurige Säure, schwefelsaures Tellur-oxyd: $\text{TeO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$. Rührt man gepulvertes Tellur mit concentrirter Schwefelsäure zu einem dünnen Brei an, so wird, nach Magnus, die Masse beim gelinden Erhitzen schön purpurroth, was von einer Auflösung des Tellurs als solches und nicht im oxydirten Zustande her-rührt. Diese Purpurfarbe hält sich so lange, als noch Flüssig-keit übrig ist, während der noch ungelöste Theil des Tellurs sich auf Kosten der Schwefelsäure oxydirt, und verschwindet, sobald die Säure zersetzt und das Ganze in eine weisse Masse verwandelt ist. Erwärmt man diese gelinde bis oben die überschüssige Säure vertrieben ist, so bleibt eine weisse erdartige amorphe Masse zurück, welche auf der Zunge ein Gefühl von Trockenheit erzeugt und nach einer Weile met-allisch schmeckt. Sie schmilzt beim Erhitzen, entwickelt wasserfreie Schwefelsäure und hinterlässt ein gelbes Liquidum, welches beim Erkalten zu einer durchsichtigen, glasartigen Masse erstarrt. Diese ist ein basisches Salz, welches beim Erhitzen in einem offenen Tiegel seine Schwefelsäure verliert und krystallinische, undurchsichtige tellurige Säure zurücklässt (Magnus).

Die schwefelsaure tellurige Säure löst sich in warmer Chlorwas-serstoffsäure und Salpetersäure und krystallisirt daraus beim Erkalten in Körnern. Wasser wirkt zersetzend darauf ein, unter Bildung von Schwefelsäure mit einem geringen Tellurgehalt und sich abscheidende tellurige Säure (Magnus).

Schwefelsaure Thonerde, neutrale; Formel des wasserfreien Salzes: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, (oder, wenn man $\text{al} = \frac{2}{3}\text{Al}$ setzt, $\text{al}_2\text{O}_3 \cdot \text{S}_2\text{O}_6$); des krystallisirten: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 18\text{H}_2\text{O}$. Diese Verbindung findet sich an manchen Orten krystallisirt, so bei Bilin in Böhmen, auf der vulcanischen Insel Milo im griechischen Archipel, im Krater des Vulcans Pasto und an einigen anderen Orten. Künstlich stellt man dieselbe dar durch Auflösen von Thonerdehydrat in Schwefelsäure. In neuerer Zeit bereitet man die schwefelsaure Thonerde im Grossen, als concentrirter Alaun (2. Aufl. Bd. I, S. 399), behufs ihrer Verwendung in den Färbereien anstatt des früher ausschliesslich angewandten Alauns, durch Behandeln von reinem Thon mit Schwefelsäure. Man wählt dazu einen möglichst eisenfreien Thon, calcinirt denselben bei Rothglühhitze in einem Ofen, um ihn porös zu machen, ohne jedoch die Temperatur so hoch steigen zu lassen, dass ein Zusammensintern erfolgen kann; darauf wird die Masse zwischen Mühlensteinen sehr fein gemahlen und das Pulver in einem Flamm-Ofen, dessen Sohle aus einer gemauerten Pflanze besteht, mit dem halben Gewichte Schwefelsäure von 1,45 specif. Gewicht gemischt. Darauf erhitzt man das Gemisch bis zur beginnenden Verdampfung der Säure, lässt die Masse mehrere Tage dem Einflusse der Luft aus-gesetzt und behandelt sie alsdann mit Wasser, wodurch eine Lösung von schwefelsaurer Thonerde erhalten wird, aus welcher man das Eisen vorsichtig und vollständig durch Blutlaugensalz ausfällt. Die so gereinigte Lösung wird bis zur Syrupeconsistenz eingedampft und darauf in kleine bleierne Kessel gegeben, in welchen sie zu einer weissen kry-

stallinischen Masse erstarrt (Dumas). Nach Hurier und Brunel¹⁾ erhält man dieses Salz auch durch Erhitzen von Ammoniakalaun in eisernen Cylindern. Das hierbei sich entwickelnde schwefeligsaurer Ammoniak wird in Wasser aufgefangen und durch Oxydation an der Luft wieder in schwefelsaures Salz verwandelt.

Die schwefelsaure Thonerde krystallisirt schwierig in dünnen, biegsamen, perlmutterglänzenden Blättchen, von süßlichem zusammenziehendem Geschmack; sie löst sich in 2 Thln. Wasser, ist unlöslich in Alkohol. Beim Erhitzen schmilzt das Salz in seinem Krystallwasser, schwillt dabei sehr stark an und hinterlässt eine leichte poröse Masse von wasserfreiem Salze, welches sich nur sehr langsam wieder in Wasser löst und in der Rothglühhitze reine Thonerde zurücklässt.

Basische Salze. Halbschwefelsaure Thonerde, $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$ (vergl. neutraler Alaun, 2. Aufl. Bd. I, S. 397), erhält man, nach Maus; durch Digeriren einer Auflösung des neutralen Salzes mit Thonerdehydrat, und bleibt beim Verdampfen als eine gummiähnliche Masse zurück. Diese löst sich in einer geringen Menge Wasser leicht wieder auf, wird aber durch grössere Quantitäten desselben zersetzt in lösliches neutrales und unlösliches drittelsaures Salz. — Aus einer Lösung dieses Salzes scheiden sich nach langem Stehen Krusten von feinen nadelförmigen Prismen ab, welche die Zusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SO}_3 + 30\text{H}_2\text{O}$ zeigen (Rammelsberg).

Drittelschwefelsaure Thonerde, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$, findet sich im Mineralreiche als Aluminit; künstlich wird dieselbe erhalten durch Zersetzung des halbsauren Salzes mittelst viel Wasser, oder durch Fällen einer Auflösung des neutralen Salzes durch Ammoniak, und bildet dann ein weisses, krystallinisches Pulver, unlöslich in Wasser.

Schwefelsaures Thonerde-Ammoniumoxyd, Ammoniakalaun: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$ (vergl. 2. Aufl. Bd. I, S. 398). Natürlich findet sich der Ammoniakalaun in strahligen Massen zu Tschermig in Böhmen. Zur Darstellung vermischt man heisse concentrirte Lösungen der beiden einfachen Salze, worauf er sich als Krystallmehl ausscheidet, oder beim Erkalten auskrystallisirt. Durch Auflösen des rohen Alauns in siedendem Wasser erhält man beim Erkalten sehr grosse Krystalle. Da der Ammoniakalaun den Kalialaun in den meisten Fällen vertreten kann, so benutzt man da, wo schwefelsaures Ammoniumoxyd billiger zu haben ist als Kalisalze, jenes Salz bei der Alaunfabrikation. In England, wo der Ammoniakalaun häufiger in Gebrauch kommt als der Kalialaun, benutzt man zur Gewinnung des schwefelsauren Ammoniumoxyds vorzüglich die ammoniakalische Flüssigkeit der Gasfabriken, und neutralisirt dieselbe mit Schwefelsäure. Ebenso kann man auch die bei der trockenen Destillation stickstoffhaltiger organischer Körper erhaltene ammoniakalische Flüssigkeit, wie sie z. B. bei der Bereitung der Stickstoffkohle oder der Knochenkohle gewonnen wird, auf schwefelsaures Ammoniak verarbeiten. Ist der Preis der Schwefelsäure zu hoch, so gewinnt man aus jenen ammoniakalischen Flüssigkeiten das schwefelsaure Ammoniak durch Wechselersetzung mit Gyps oder Eisenvitriol. Auch die Mutterlauge von der Alaunbereitung kann dazu benutzt werden.

¹⁾ Pharm. Centrabl. 1852, S. 544.

In Hurler bei Glasgow werden die Krystalle des rohen Alauns in steinerne Behälter gebracht, etwas Wasser zugesetzt und durch Einleiten von Wasserdampf aufgelöst. Die Lösung bleibt 24 Stunden zur Klärung stehen, wird darauf in eine steinerne Cysterne zum Krystallisiren abgelassen und das erhaltene Product durch Umkrystallisiren gereinigt. Diese letzte Krystallisation geschieht in schwach konischen Fässern von 7' Höhe und 4' unterem Durchmesser, deren Stäbe mit Blei gefüllt sind. Nach beendigter Krystallisation werden, nachdem man die Mutterlauge abgezogen hat, die Bänder der Fässer losgeschlagen und die Stäbe auseinander genommen.

Der Ammoniakalaun ist im Aeussern von dem Kalialaun nicht zu unterscheiden, lässt sich jedoch leicht daran erkennen, dass Kali und Kalk Ammoniak daraus entwickeln, und dass er bei heftigem Glühen reine Thonerde hinterlässt. Er löst sich etwas leichter als der Kalialaun; 100 Thle. Wasser lösen bei 0° 5,22 Thle., bei 100° C. 421,9 Thle. desselben (Poggiale). — Auch aus der Lösung des Ammoniakalauns lässt sich, wie aus dem Kalialaun, durch kohlen-saures Kali und Natron ein neutraler und ein unlöslicher Alaun erhalten. — Setzt man zu einer Lösung des Ammoniakalauns in Wasser nach und nach etwas Ammoniak zu, so entsteht ein Niederschlag, der sich so lange wieder auflöst, bis die Lösung die Verbindung $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3)$ enthält, welche bei der Krystallisation wie das Kalisalz zersetzt wird. Fügt man so lange Ammoniak hinzu, bis ein bleibender Niederschlag entsteht, so zeigt dieser, nach Riffault, die Zusammensetzung $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 9\text{H}_2\text{O}$.

Schwefelsaures Thonerde-Eisenoxydul, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{FeO} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$, entsteht, nach Klauer, wenn man die Lösungen der einfachen Salze vermischt und mit einem Ueberschusse an Schwefelsäure an einem warmen Orte stehen lässt. Die Verbindung krystallisirt nach einigen Tagen in büschelförmig vereinigten, seidenglänzenden Fäden aus. — Das natürliche Federsalz besteht, nach Berthier, aus $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 2(\text{FeO} \cdot \text{SO}_3) + 28\text{H}_2\text{O}$.

Schwefelsaures Thonerde-Eisenoxydul-Kali: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 12(\text{FeO} \cdot \text{SO}_3) + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + 24\text{H}_2\text{O}$. Wenn man den schwefelreichen Boden des Kraters der Solfatara bei Neapel der Destillation unterwirft, so behält man neben erdigen Stoffen die obige Verbindung im Rückstande. Sie krystallisirt in bouteillengrünen, luftbeständigen Octaedern, welche sich schwer in Wasser lösen (Dufrenoy).

Schwefelsaures Thonerde-Kali, syn. Kalialaun, Alaun; s. d. Art. Alaun. 2. Aufl. Bd. I, S. 387.

Schwefelsaure Thonerde-Magnesia krystallisirt aus einer Lösung der beiden constituirenden Salze bei bedeutendem Säureüberschuss in langen nadelförmigen Krystallen. Diese Verbindung findet sich auch in der Natur als Faseralaun in ähnlichen Krystallen, in welchen jedoch die Magnesia bisweilen ganz oder theilweise durch Manganoxydul oder Eisenoxydul vertreten ist. Man nimmt zwar allgemein an, dass dieses Doppelsalz, wie die eigentlichen Alaune, 24 Aeq. Krystallwasser hat, allein Apjohn und Kane fanden in dem Salze vom Buschmannflusse in Süd-Afrika 25 Aeq. Wasser. Graham schreibt dann die Formel folgendermassen: $\text{MgO} \cdot \text{HO} \cdot \text{SO}_3 + \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 24\text{H}_2\text{O}$, um sie mit den Alaunen in Uebereinstimmung zu bringen. — Ueberlässt man die Mischung der Lösungen von schwefel-

saurer Magnesia und schwefelsaurer Thonerde mit freier Schwefelsäure versetzt der langsamen Verdunstung, so erhält man nach einiger Zeit warzenförmige Gruppierungen feiner prismatischer Krystalle in Efflorescenzen, von der Formel: $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 3(\text{MgO} \cdot \text{SO}_3) + 36\text{HO}$ (Klauser).

Schwefelsaures Thonerde-Manganoxydul, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{MnO} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{HO}$ (ein kleiner Theil des Manganoxyduls durch Magnesia ersetzt), findet sich, nach Apjohn¹⁾, in 6'' langen, schneeweissen, seideglänzenden Fasern in einem 20' mächtigen Lager bei Algoa-Bay nördlich vom Cap.

F. Krauss fand in einem Thonschiefer am Buschmann's Fluss, District Uitenhagen in der Capcolonie, einen ähnlichen Alaun, der ein basisches Salz enthält; seine Zusammensetzung (12,7 Thonerde; 9,2 Manganoxydul; 37,0 Schwefelsäure) entspricht der empirischen Formel: $4\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{MnO} \cdot 15\text{SO}_3 + 72\text{HO}$ (Fehling). Das Salz bildet lange, asbestartige, seideglänzende Fasern, und ist sehr leicht in Wasser löslich.

Schwefelsaures Thonerde-Natron, Natronalaun, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 24\text{HO}$, findet sich natürlich in Südamerika und auf der Insel Milo. Ueberlässt man concentrirte Lösungen von schwefelsaurer Thonerde und schwefelsaurem Natron der freiwilligen Verdunstung und zwar am besten in einem mehr hohen als weiten Gefässe und mit einer Schicht Weingeist bedeckt, so erhält man schöne und grosse Octaëder des Natronalauns. Nach Poussier lässt sich Natronalaun im Grossen aus Thon und Schwefelsäure auf folgende Weise darstellen: Man löst 35 Kilogr. Kochsalz in 100 Kilogr. Wasser, vermischt diese Lösung mit 100 Kilogr. gepulverten Kaolins, verjagt einen Theil des Wassers durch Abdampfen in einer Bleipfanne und glüht die Masse in einem Flammofen, auf dessen Heerde dieselbe zu einer 4 bis 5 Centimeter dicken Schicht ausgebreitet ist. Nach halbstündigem Dunkelrothglühen wird dieselbe aus dem Ofen genommen und in einem bleiernen Behälter, unter beständigem Umrühren mit einem kupfernen Rührer, mit dem doppelten Gewichte Schwefelsäure von 40° B. über mässig starkem Feuer behandelt, bis sie zum Theil fest geworden ist und leicht herausgenommen werden kann. Hierauf lässt man die Masse in einem Flammofen, dessen Temperatur 200° bis 250° C. beträgt, bis sie vollkommen weiss geworden ist und keine Salzsäuredämpfe mehr entweichen, und erhält daraus durch Behandeln mit Wasser eine Lauge von 18° bis 20° B. Nachdem sich das Ungelöste abgesetzt hat, concentrirt man die klare Lauge auf 32° bis 35° B. und lässt sie in Bleibehältern krystallisiren. Bei diesem Verfahren wird das Eisen des Thons als Chlorid grösstentheils verflüchtigt. — Man kann übrigens auch gerade so verfahren, wie bei der Darstellung des Kali- und Ammoniakalauns aus Thon und Schwefelsäure, und setzt dann nur anstatt der Potasche oder Ammoniaksalz Sodalauge oder gereinigte Soda hinzu.

Der Natronalaun ist dem Kalialaun sehr ähnlich, jedoch viel löslicher als dieser; die Krystalle verwittern an der Luft und zerfallen zu einem Mehle. 10 Thle. Wasser nehmen bei gewöhnlicher Temperatur 11 Thle. desselben auf.

¹⁾ Pogg. Annal. Bd XLIV, S. 472.

Schwefelsaure Thorerde, $\text{ThO} \cdot \text{SO}_3$, von Berzelius dargestellt. Man erhält dieselbe durch Auflösen von Thorerde in concentrirter Schwefelsäure und Verdampfen der überschüssigen Säure als weisses Pulver. Ueberlässt man die wässerige Lösung desselben mit etwas freier Schwefelsäure versetzt bei einer Temperatur von 15°C . und darunter der freiwilligen Verdunstung, so schießt das Salz in rhomboëdrischen Krystallen daraus an mit 5 Aeq. Wasser. Diese halten sich bei 15°C . und darunter an der Luft unverändert, werden aber bei etwas höherer Temperatur milchweiss, unter Verlust von 3 Aeq. Wasser; die beiden letzten Aequivalente gehen bei 60°C . auch weg. Das Salz mit 2 Aeq. Wasser ist in Wasser um so weniger löslich, je näher dasselbe dem Siedepunkt kommt, weshalb sich beim Verdampfen einer kalt bereiteten Lösung von schwefelsaurer Thorerde mit 5 Aeq. Wasser das Salz mit 2 Aeq. Wasser in der Wärme ausscheidet und mit siedendem Wasser ausgewaschen werden kann, ohne sich bedeutend zu lösen. Beim Uebergiessen mit kaltem Wasser wird dasselbe gelöst, indem sich wieder das Salz mit 5 Aeq. Wasser bildet. Erhitzt man die Krystalle unter Wasser, so werden sie milchweiss und umgeben sich mit einer Wolke des Salzes mit 2 Aeq. Wasser, welche jedoch beim Erkalten wieder vollständig verschwindet. In Alkohol ist die schwefelsaure Thorerde unlöslich; in der Glühhitze verliert sie die Säure. — Ein basisches Salz wird erhalten, wenn man die Lösung des neutralen Salzes so lange mit Ammoniak versetzt, dass ein bleibender Niederschlag entsteht.

Schwefelsaures Thorerde-Kali, $\text{ThO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{HO}$, wird, nach Berzelius, am besten bereitet, indem man eine Krystallrinde von schwefelsaurem Kali in eine Lösung von schwefelsaurer Thorerde aufhängt. Die Flüssigkeit trübt sich nach und nach und das Doppelsalz scheidet sich als krystallinisches Pulver ab. Um jedoch den ganzen Thorerdegehalt vollständig auf diese Weise niederschlagen, muss man die Lösung des Thorerdesalzes mit einer kochend heiss gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali versetzen, so dass beim Erkalten überschüssiges schwefelsaures Kali auskrystallisirt. Das Doppelsalz ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und schwefelsaurem Kali. Aus der siedenden wässerigen Lösung krystallisirt es beim Erkalten in rechteckigen Prismen, welche in gelinder Wärme ihr Wasser verlieren, ohne jedoch zu zerfallen.

Schwefelsaures Titanoxyd, $\text{Ti}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_3$, von Ebelmen erhalten durch Auflösen des Titansesquichlorürs in Schwefelsäure. Beim Verdunsten der Lösung im Vacuum über Kalk scheidet sich das Salz in violetten, krystallinischen, zerfliesslichen Massen ab; durch Kochen der Lösung wird Titansäure niedergeschlagen.

Schwefelsaure Titansäure, $\text{TiO}_2 \cdot 2 \text{SO}_3$, von H. Rose dargestellt; wird erhalten, wenn man fein gepulverte Titansäure mit Schwefelsäure, welche mit ihrem halben Gewichte Wasser verdünnt ist, vermischt und so lange digerirt, bis alles Wasser verdunstet ist, worauf die überschüssige Schwefelsäure verjagt wird. Die zurückbleibende Salzmasse, bestehend aus obiger Verbindung, löst sich in lauwarmem Wasser vollständig auf; aus der verdünnten Auflösung fällt beim Kochen Titansäure nieder. — Aus einer Lösung des sauren titansauren Kalis in Chlorwasserstoffsäure schlägt Schwefelsäure eine Verbindung nieder, welche, nach H. Rose, aus $9 \text{TiO}_2 \cdot \text{SO}_3 + 9 \text{HO}$ besteht.

Schwefelsaures Titansäure-Kali erhielt Warren beim Uebergiessen der durch Schmelzen mit zweifach-schwefelsaurem Kali erhaltenen glasartigen Masse mit concentrirter Schwefelsäure. Nachdem der grösste Theil der letzteren bei niedriger Temperatur verdampft ist, erhält man eine krystallinische Masse, bei deren Behandlung mit Wasser sich das überschüssige saure schwefelsaure Kali auflöst, während eine beträchtliche Menge in Wasser und Chlorwasserstoffsäure schwer löslicher kleiner Krystalle zurückbleibt, welche nahezu die Zusammensetzung $\text{K.O. TiO}_2 . 3 \text{SO}_3$ zeigen.

Schwefelsaures Uranoxyd, neutrales, $\text{U}_2\text{O}_3 . 3 \text{SO}_3$, entsteht, nach Berzelius, wenn man das drittelsaure oder zweidrittelsaure Salz in siedender concentrirter Schwefelsäure bis zur Sättigung auflöst, worauf beim Erkalten das Salz in gelben zerfliesslichen Krystallen anschiesst, welche indessen durch Wasser in zweidrittelsaures Salz zerlegt werden. Péligot konnte dieses Salz nicht erhalten und läugnet daher die Existenz desselben, nach ihm müsste es $(\text{U}_2\text{O}_2)\text{O} . 3 \text{SO}_3$ sein.

Zweidrittelsaures Salz, $\text{U}_2\text{O}_3 . 2 \text{SO}_3$, krystallisirt, nach Berzelius, aus der sauren Mutterlauge von der Behandlung des drittelsauren Salzes mit überschüssiger Schwefelsäure, wenn man dieselbe der freiwilligen Verdunstung überlässt, in gelben, strahlenförmig gruppirten Nadeln. Aus der wässerigen Lösung dieses Salzes krystallisirt das drittelschwefelsaure Uranoxyd. Péligot betrachtet diese Verbindung, um dieselbe mit seiner Uranyltheorie in Einklang zu bringen, als zweifach-schwefelsaures Uranyloxyd: $(\text{U}_2\text{O}_2)\text{O} . \text{SO}_3 + \text{HO} . \text{SO}_3$.

Drittelsaures Salz: $\text{U}_2\text{O}_3 . \text{SO}_3$, oder, nach Péligot, neutrales schwefelsaures Uranyloxyd: $(\text{U}_2\text{O}_2)\text{O} . \text{SO}_3$. Man erhält dieses Salz durch Behandlung des Uranoxyduls oder Uranoxydoxyduls in wenig mit Schwefelsäure vermischter Salpetersäure und Verdampfen der Lösung zur Trockne, oder, nach Ebelmen, durch Behandeln des reinen salpetersauren Uranoxyds mit Schwefelsäure, Entfernung der überschüssigen Säure durch Verdampfen und Auflösen des Rückstandes in Wasser. Die bis zur Syrupsconsistenz verdampfte Lösung giebt erst nach längerem Stehen deutliche citrongelbe Krystalle des Salzes, welche sich leicht von der Mutterlauge trennen lassen. Sie enthalten, nach Ebelmen, $3\frac{1}{2}$ Aeq. Wasser; Berzelius, Péligot und Andere fanden 3 Aeq. Wasser. Die Krystalle verwittern allmählig an der Luft; in einem Strome trockener Luft längere Zeit erlitzt, verlieren sie das Wasser bis auf ein Aequivalent, welches erst bei 300°C . fortgeht. Das getrocknete Salz nimmt an der Luft wieder einen Theil des Wassers auf. In Wasser und Alkohol ist dasselbe sehr löslich. Beim Erhitzen desselben in einem Strome von Wasserstoffgas entweichen Wasser, schweflige Säure, Schwefelwasserstoff und Schwefel, so dass reines Uranoxydul zurückbleibt.

Ein noch basischeres Salz kommt als Johannit bei Joachimsthal in Böhmen vor in kleinen, citrongelben, warzenförmigen Krystallen.

Schwefelsaures Uranoxyd-Ammoniumoxyd, $\text{U}_2\text{O}_3 . \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} . \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$, oder, nach Péligot, $(\text{U}_2\text{O}_2)\text{O} . \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} . \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$, bildet, nach Rammelsberg, schwer lösliche, gelbe Prismen.

Schwefelsaures Uranoxyd-Kali, $\text{U}_2\text{O}_3 . \text{SO}_3 + \text{K.O} . \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$, oder $(\text{U}_2\text{O}_2)\text{O} . \text{SO}_3 + \text{K.O} . \text{SO}_3 + 2 \text{HO}$ (Péligot),

krystallisirt aus der gemischten Lösung beider Salze beim Verdampfen in schönen, citrongelben Krystallkrusten, welche sich durch Umkrystallisiren leicht reinigen lassen. Das Doppelsalz hält sich an der Luft unverändert, verliert bei 100° C. alles Wasser, und kann dann ohne Zersetzung zu erleiden bis zum Rothglühen erhitzt werden. Es ist sehr leicht löslich in Wasser (Ebelmen und Péligot). — Berzelius erhielt ein Doppelsalz von der Formel $3(\text{Ur}_2\text{O}_3.\text{SO}_3) + 2(\text{KO}.\text{SO}_3) + \text{HO}$, durch Vermischen der Lösungen der beiden Salze in einem solchen Verhältnisse, dass das schwefelsaure Uranoxyd im Ueberschusse war. Es bildet eine unregelmässige gelbe Salzmasse, welche bei anfangendem Glühen schmilzt und sich vollständig in Wasser löst. Alkohol entzieht demselben $\frac{1}{3}$ des Uranoxydsalzes, indem er es in das vorhergehende Doppelsalz verwandelt. Ebelmen und Péligot konnten diese Verbindung nicht erhalten.

Schwefelsaures Uranoxyd-Natron bildet ebenfalls ein krystallisirtes Doppelsalz.

Schwefelsaures Uranoxydul, neutrales: $\text{UrO}.\text{SO}_3$. Man erhält dasselbe durch Auflösen des Uranoxyduls in concentrirter oder des Oxydulhydrats in verdünnter Schwefelsäure und Verdampfen der Lösung mit viel überschüssiger Säure zur Krystallisation. Auch die Lösung des Oxyduloxys in überschüssiger concentrirter Schwefelsäure liefert nach dem Verdünnen und Verdampfen dieses Salz, während Oxydsalz in der Mutterlauge bleibt (Rammelsberg, Ebelmen). Am leichtesten stellt man das Salz, nach Péligot, dar durch Vermischen einer concentrirten Lösung des grünen Chlorürs mit Schwefelsäure. Die Flüssigkeit erstarrt sofort in Folge der Bildung von schwefelsaurem Uranoxydul. Nach dem Abdunsten der Chlorwasserstoffsäure im Wasserbade löst man das Salz in wenig Wasser und erhält beim freiwilligen Verdunsten prismatische Krystalle desselben. Nach Ebelmen wird diese Verbindung ebenfalls leicht und gut krystallisirt erhalten, wenn man die Lösung des grünen Oxyds in überschüssiger Schwefelsäure, welche noch mit etwas alkoholhaltigem Wasser verdünnt worden ist, in einem verschlossenen Glase dem Sonnenlichte aussetzt. In Folge der durch den Alkohol bewirkten Desoxydation des Oxydsalzes scheiden sich an den Wandungen des Gefässes Krystalle des Oxydulsalzes ab.

Das schwefelsaure Uranoxydul krystallisirt in geraden rechtwinkeligen Prismen mit zugeschärften verticalen Kanten von grüner Farbe; bisweilen erscheinen die Prismen durch Abstumpfung der Seitenkanten achtseitig. Das Salz krystallisirt am besten bei einem bedeutenden Ueberschusse an freier Schwefelsäure. Die Krystalle sind schwer löslich in Wasser und enthalten nach Péligot und Rammelsberg 4 Aeq., nach Ebelmen 2 Aeq. Krystallwasser. Sie verändern sich an der Luft nicht; beim Erhitzen entweicht das Wasser nur langsam, in höherer Temperatur auch Schwefelsäure, und es bleibt gelbes Oxydsalz, welches durch anhaltendes Glühen in Oxyduloxyl verwandelt wird. In verdünnter Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure löst sich das Salz leicht auf und wird von Wasser zersetzt.

Basisches Salz, $2\text{UrO}.\text{SO}_3 + 3\text{HO}$ (Rammelsberg), wird erhalten, wenn man das neutrale Salz mit einer grösseren Menge Wasser gelinde erwärmt, wobei sich dasselbe als hellgrünes Pulver abscheidet. Dasselbe Salz, aber mit 2 Aeq. Wasser, entsteht, nach

Ebelmen, wenn man eine Lösung des neutralen Oxydsalzes in verdünntem Weingeist dem Sonnenlichte aussetzt. Durch Kochen mit Wasser färbt es sich schwarz und wird dabei immer mehr basisch.

Schwefelsaures Uranoxydul-Ammoniumoxyd, $\text{UrO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3$, durch Verdunsten der gemischten Lösungen der einfachen Salze erhalten, bildet, nach Rammelsberg, leicht lösliche, dunkelgrüne, warzenförmige Krystallgruppierungen, aus deren Lösung sich beim Erhitzen ein basisches Oxydulsalz niederschlägt.

Schwefelsaures Uranoxydul-Kali, $2(\text{UrO} \cdot \text{SO}_3) + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O}$, bildet grüne, in Wasser sehr schwer lösliche Salzkrusten.

Schwefelsaures Uranoxydul-Oxyd, $\text{UrO} \cdot \text{SO}_3 + \text{Ur}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, wird erhalten durch Erhitzen des Oxyduloxys in concentrirter Schwefelsäure und Verdampfen der überschüssigen Säure im Platintiegel. Es bildet eine hellgrüne, in Wasser lösliche Masse, welche sich beim Glühen unter Entwicklung von schwefliger Säure in gelbes lösliches Uranoxydsalz verwandelt.

Schwefelsaures Vanadinoxyd: $\text{VdO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$. Von Berzelius zuerst dargestellt. Man erhält dieses Salz, wenn man Vanadinsäure oder Vanadinoxyd, wie dasselbe durch Glühen des vanadinsauren Ammoniaks erhalten wird, in Schwefelsäure, welche mit ihrem gleichen Gewichte Wasser verdünnt ist, auflöst, und durch die verdünnte Lösung, um die Vanadinsäure vollständig zu desoxydiren, nachher einen Strom von Schwefelwasserstoffgas leitet. Diese Reduction kann indessen auch durch Oxalsäure bewerkstelligt werden. Beim gehörigen Verdampfen scheidet sich ein Salz in durchsichtigen, schmutzig blauen Krystallen ab, welches, nach Berzelius, vielleicht ein saures Salz ist. Nachdem man dasselbe durch Abgießen der sauren Mutterlauge und Waschen mit absolutem Alkohol gereinigt hat, schwillt es allmählig stark auf und verwandelt sich in neutrales schwefelsaures Vanadinoxyd, ein lockeres, himmelblaues Krystallpulver darstellend, welches man mit Alkohol auswaschen kann, da dasselbe hierin fast unlöslich ist, und dann über Schwefelsäure oder Chlorcalcium trocknet. Um einigermaßen regelmässige Krystalle dieses Salzes zu erhalten, lässt man das trockene schwefelsaure Vanadinoxyd am besten zerfließen und einige Wochen lang ruhig stehen. Ein kleiner Ueberschuss von Säure befördert die Krystallisation, indessen ist eine trockene Luft dazu unbedingt nöthig.

Das schwefelsaure Vanadinoxyd bildet meistens Gruppierungen von Prismen, zuweilen aber auch einzelne, kurze rhombische Säulen von schöner blauer Farbe, mit 4 Aeq. Wasser. Es löst sich in kaltem Wasser sehr langsam, zerfließt an der Luft und hinterlässt beim Glühen reine Vanadinsäure. — Ein basisches Salz entsteht, nach Berzelius, durch Digeriren einer concentrirten Auflösung des schwefelsauren Vanadinoxyds mit Vanadinoxydhydrat. Dasselbe trocknet beim freiwilligen Verdunsten zu einer blauen, durchsichtigen Masse ein, welche sich bei 100°C . unter Verlust von Wasser braun färbt. Die wässerige Lösung des Salzes wird, wenn sie längere Zeit der Luft ausgesetzt ist, grün und setzt zuletzt vanadinsaures Vanadinoxyd ab, während das neutrale schwefelsaure Salz in Lösung bleibt.

Schwefelsaures Vanadinoxyd-Kali, $\text{VdO}_2 \cdot 2\text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$, entsteht beim Vermischen gleicher Aequivalente der einfachen Salze und bildet eine hellblaue, gummiartige Masse.

Schwefelsaure Vanadinsäure: $VdO_3 \cdot 3SO_3$. Diese Verbindung wird, nach Berzelius, erhalten durch Auflösen der Vanadinsäure in heisser Schwefelsäure, welche mit der Hälfte ihres Gewichts Wasser verdünnt ist, und Verdunsten des Säureüberschusses bei möglichst niedriger Temperatur. Sie bildet kleine rothbraune Krystallschuppen, welche an der Luft sehr schnell zu einem rostfarbenen Syrup zerfließen, der weder von Wasser, noch von absolutem Alkohol getrübt wird. — Die wässrige Lösung trübt sich beim Kochen; die von dem Niederschlag getrennte Flüssigkeit enthält ein saures Salz, welches zu einem rothen Syrup eintrocknet. Ein in Wasser lösliches basisches Salz, $VdO_3 \cdot 2SO_3$, entsteht durch Auflösen des neutralen blauen Oxydsalzes in Salpetersäure und stellt eine rothe, an der Luft zerfließliche Salzmasse dar.

Schwefelsaures Vanadinsäure-Kali: $VdO_3 \cdot 3SO_3 + KO \cdot SO_3$. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes überlässt man eine Auflösung von vanadinsauerm Kali, mit etwas Schwefelsäure versetzt, der freiwilligen Verdunstung, wobei es zuerst roth, dann farblos wird, und zuletzt gelbe Körner absetzt, welche aus mikroskopischen Krystallnadeln bestehen. Das Salz ist schwer löslich in Wasser und unlöslich in Alkohol (Berzelius).

Schwefelsaures Wismuthoxyd, neutrales: $Bi_2O_3 \cdot 3SO_3$. Zur Darstellung desselben löst man in einem Platintiegel 1 Thl. feingeriebenes Wismuthoxyd in mindestens 2 Thln. concentrirter Schwefelsäure, oder man löst metallisches Wismuth in concentrirter Säure, und erhält, nachdem alles Wasser und die freie Säure verjagt ist, die Verbindung als eine weisse, in Wasser unlösliche Salzmasse. Man darf hierbei die Temperatur nicht über $310^\circ C$. steigern, um nicht ein basisches Salz zu erhalten. Das Salz muss in einem trockenen und wohl verschlossenen Gefässe aufbewahrt werden, da es leicht Feuchtigkeit aus der Luft anzieht und in Folge dessen zersetzt wird. Durch Wasser wird daraus ein saures Salz aufgelöst und basisches Salz zurückgelassen.

Zweidrittelsaures Salz, $Bi_2O_3 \cdot 2SO_3 + 3HO$ (Heintz). wird erhalten, wenn man Wismuthoxyd oder das vorhergehende Salz in warmer, durch ihr halbes Gewicht Wasser verdünnter Schwefelsäure löst; es scheidet sich beim Erkalten in feinen Krystallnadeln ab. Oder auch man versetzt eine Lösung von salpetersauerm Wismuthoxyd mit Schwefelsäure, wobei dasselbe in mikroskopischen Nadeln niederfällt. Es muss auf einem Ziegelstein im Exsiccator getrocknet werden. Beim Erhitzen oder durch Behandlung mit Wasser geht das Salz in das folgende über; von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure wird es aufgelöst.

Drittelsaures Salz, $Bi_2O_3 \cdot SO_3 + 2HO$ (Heintz). Es entsteht aus den beiden vorigen Salzen, entweder durch Erhitzen derselben, bis sie gelb geworden sind und keine Schwefelsäure mehr entweicht, oder durch Behandeln derselben mit Wasser. Im ersten Falle erhält man das wasserfreie, im letzten das wasserhaltige Salz. Es löst sich in Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure.

Schwefelsaures Wismuthoxyd-Kali, $Bi_2O_3 \cdot 3SO_3 + 3(KO \cdot SO_3)$ (Heintz), fällt nieder, wenn man eine salpetersaure Lösung von salpetersauerm Wismuthoxyd in eine concentrirte Lösung von schwefelsauerm Kali tropft, ohne einen Ueberschuss des letzteren

anzuwenden. Der weisse pulverige Niederschlag muss auf einem Ziegelstein im Exsiccator getrocknet werden. Durch Wasser wird es zersetzt. Bei Anwendung einer verdünnten Lösung des schwefelsauren Kalis schlägt sich, nach Heintz, ein Salz nieder von der Formel: $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_3)$.

Schwefelsaure Wolframsäure bildet sich, wenn man eine Lösung von wolframsaurem Alkali in verdünnte Schwefelsäure tropft, und fällt als schwerer weisser Niederschlag zu Boden, welcher mit verdünnter Schwefelsäure ausgewaschen wird. Die Verbindung ist in reinem Wasser löslich.

Schwefelsaure Yttererde, $\text{YO} \cdot \text{SO}_3$, krystallisirt sehr leicht in kleinen, 4- bis 6seitigen, schwach rosenrothen oder farblosen Säulen, welche sich wochenlang halten, ohne zu verwittern. Selbst bei 80°C . bleiben dieselben noch durchsichtig, werden aber in höherer Temperatur unter Verlust von Wasser milchweiss. Das Salz löst sich äusserst langsam selbst in warmem Wasser auf; beim Glühen verliert es $\frac{2}{3}$ der Säure und geht in basisches Salz über; in sehr starker und anhaltender Glühhitze wird alle Schwefelsäure ausgetrieben, so dass reine Yttererde zurückbleibt. Auch durch Fällen des neutralen Salzes mit überschüssigem Ammoniak wird das basische Salz erhalten.

Schwefelsaures Yttererde-Kali, $\text{YO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$, setzt sich beim Abdampfen der gemischten Lösungen als weisse krystallinische Salzkruste ab. Es löst sich, nach Berlin, in 16 Thln. kaltem Wasser und in 10 Thln. einer Auflösung von schwefelsaurem Kali.

Schwefelsaures Zinkoxyd, neutrales; Zinkvitriol, weisser Vitriol, weisser Galizenstein, weisser Kupferrauch; wasserfrei: $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$; krystallisirt: $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{HO} + 6\text{aq}$. Der Zinkvitriol soll bereits im vierzehnten Jahrhundert in Kärnthen aus den Zinkerzen gewonnen worden sein; im sechszehnten Jahrhundert fing man an, denselben am Harz in Goslar zu bereiten. Brandt in Schweden ermittelte 1735 die wahre Natur desselben und Mitscherlich untersuchte denselben quantitativ. Er findet sich, als secundäres Erzeugniss, in Gruben, wo Zinkblende oder blendehaltige Erze gefördert werden, theils in haar- und nadelförmigen Krystallen, theils in den Grubenwässern aufgelöst, und kann durch Eindampfen aus letzteren gewonnen werden. Zur Darstellung des Zinkvitriols im Grossen werden die Erze vorsichtig in Haufen geröstet, die Masse mit Wasser angelangt und die Lauge durch Hineinwerfen von geröstetem Erze concentrirt. Nachdem sich dieselbe geklärt hat, wird sie in bleiernen Pfannen weiter eingedampft und in hölzerne Krystallisirfässer gebracht. Die erhaltenen Krystalle werden in kupfernen Kesseln in ihrem Krystallwasser geschmolzen; die durch Abschäumen gereinigte Flüssigkeit wird alsdann in hölzernen Trögen tüchtig umgerührt, und die beinahe erkaltete Salzmasse in Mulden oder Formen gedrückt, in welchen sie zu einer weissen, dem Hutzucker ähnlichen Masse erhärtet. Der so gewonnene Zinkvitriol enthält noch schwefelsaure Salze von Eisenoxydul und Eisenoxyd, Kupferoxyd, Manganoxydul, Magnesia und Kalk. Kupfer und Kadmium, wenn es darin ist, werden durch metallisches Zink ausgefällt; zur Befreiung von Eisen und Mangan sättigt man die Lösung mit Chlorgas oder versetzt sie mit unterchlorigsaurem Natron und schlägt Eisenoxyd und Manganoxyd durch Digestion

mit kohlen saurem Zinkoxyd nieder. Von schwefelsaurem Kalk und Magnesia lässt sich das schwefelsaure Zinkoxyd ziemlich leicht durch Krystallisation trennen.

Um jedoch ganz reines schwefelsaures Zinkoxyd zu erhalten, löst man Zink mit der Vorsicht in verdünnter Schwefelsäure, dass ersteres im Ueberschuss vorhanden ist, behandelt die filtrirte Lösung zur Entfernung von Eisen und Mangan mit Chlorgas, und digerirt dieselbe nach Zusatz von kohlen saurem Zinkoxyd oder von etwas kohlen saurem Natron, worauf man zur Krystallisation verdampft.

Der Zinkvitriol krystallisirt bei gewöhnlicher Temperatur mit 7 Aeq. Wasser in geraden rhombischen Prismen, welche bei langsamer Krystallisation sehr gross werden, beim raschen Erkalten einer concentrirten Lösung aber sich in kleinen, dem Bittersalze ähnlichen Nadeln absetzen. Sie besitzen einen herben, metallischen Geschmack und verwittern in trockener Luft ein wenig. Bei 100° C. verlieren sie 6 Aeq. Wasser, das letzte Aequivalent entweicht erst bei höherer Temperatur; das Salz ganz wasserfrei, ohne gleichzeitigen Verlust an Schwefelsäure zu erhalten, ist sehr schwierig. Durch sehr starke Glühhitze wird das wasserfreie Salz vollständig zerlegt unter Zurücklassung von Zinkoxyd. Der Zinkvitriol löst sich ungefähr in $2\frac{1}{3}$ Thln. kaltem und in kaum gleichen Theilen kochendem Wasser; die Lösung reagirt sauer. Nach Poggiale lösen 100 Thle. Wasser:

| | Krystallisirtes Salz | Wasserfreies Salz |
|------------------|----------------------|-------------------|
| bei 10° C. . . . | 138,21 . . . | 48,36 |
| „ 20° | 161,50 . . . | 53,10 |
| „ 30° | 191,00 . . . | 58,50 |
| „ 50° | 263,80 . . . | 68,75 |
| „ 100° | 653,60 . . . | 95,60 |

In absolutem Alkohol ist er unlöslich. Nach Schröder¹⁾ krystallisirt aus einer übersättigten Zinkvitriollösung, welche in einem Glase durch einen Baumwollenpfropfen verstopft ist, eine leichter lösliche Modification als der gewöhnliche Zinkvitriol, aber mit demselben Wassergehalte. Die überstehende Flüssigkeit ist dann noch übersättigt und giebt bei Luftzutritt Krystalle des gewöhnlichen Salzes, in welches zugleich auch die Krystalle jener löslicheren Modification übergehen.

Lässt man eine Lösung von Zinkvitriol bei einer Temperatur über 30° C. krystallisiren, so erhält man schiefe rhombische Säulen mit 6 Aeq. Wasser. Dasselbe Salz erhält man aber auch durch Erhitzen des gewöhnlichen auf 52° C. Ein schwefelsaures Zinkoxyd mit 5 Aeq. Wasser resultirt, nach Kühn, beim Kochen von feingepulvertem Zinkvitriol mit Weingeist von 0,856 specif. Gewicht. Nach Pierre und Schindler krystallisirt zwischen 35° und 50° C. ebenfalls das Salz mit 5 Aeq. Wasser. Kocht man gepulverten Zinkvitriol mit absolutem Weingeist, so entsteht ein körniges Salz mit 2 Aeq. Wasser. Dasselbe scheidet sich auch aus, wenn man eine concentrirte Lösung von Zinkvitriol mit concentrirter Schwefelsäure versetzt. Das Salz mit 1 Aeq. Wasser entsteht ausser durch Erhitzen des gewöhnlichen bis 100° C., auch, wenn man dasselbe im Vacuum über Schwefelsäure bei einer Temperatur von 20° C. stehen lässt; nach Graham scheidet sich dasselbe auch aus einer kochenden, gesättigten Lösung

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX, S. 45.

von Zinkvitriol beim Erkalten in Krystallkörnern ab. Das Wasser desselben entweicht erst über 205° C. (Graham).

Die technische Verwendung des Zinkvitriols erstreckt sich hauptsächlich auf die Kattundruckereien; er dient ferner als Zusatz zu den Oelen bei der Bereitung von Firnissen sowie zur Darstellung mehrerer Zinkpräparate, und wird als Arzneimittel besonders zu Augewässern benutzt. Zu diesem Zwecke muss er ganz rein sein. Die erwähnten gewöhnlichen Verunreinigungen des Zinkvitriols können leicht erkannt werden und sind für die meisten technischen Verwendungen unschädlich.

Schwefelsaures Zinkoxyd, basische Salze. Alle diese basischen Salze verlieren beim Erhitzen bis fast zum Glühen ihr chemisch gebundenes Wasser, ohne aber dadurch ihr Ansehen zu verändern; werden dieselben einer stärkeren Glühhitze ausgesetzt, so erleiden sie eine solche Veränderung, dass sich nachher durch Wasser neutrales Salz anziehen lässt, während Zinkoxyd zurückbleibt. Halbsaures Salz, $2 \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$, bildet sich, nach Schindler, wenn man Zinkoxyd und Zinkoxydhydrat oder eines der folgenden Salze mit einer concentrirten Lösung von Zinkvitriol digerirt, so lange noch etwas davon aufgelöst wird. Dieses Salz krystallisirt nicht. — Viertelsaures Salz, $4 \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$ (Schindler), krystallisirt beim freiwilligen Verdunsten des vorigen in langen, biegsamen Nadeln aus. Dasselbe Salz entsteht durch unvollständige Zersetzung des neutralen Salzes mit Aetzkali als weisses, voluminöses, in kaltem Wasser unlösliches Pulver, und scheidet sich aus der kochenden wässerigen Lösung beim Erkalten in kleinen, fettig anzufühlenden Krystallen ab, welche, nach Kane, 2 Aeq. Wasser enthalten. Oder man glüht den Zinkvitriol bis zur theilweisen Zersetzung und kocht den Rückstand aus, oder man kocht eine Zinkvitriollösung mit Zinkoxyd oder Zink; man erhält beim Erkalten alsdann ebenfalls die Verbindung mit 2 Aeq. Wasser (Kühne, Schindler). — Sechstelsaures Salz, $6 \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 10 \text{HO}$, wird, nach Kane, erhalten, wenn man schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak ($\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{N}$) mit Wasser behandelt; es bleibt dabei als weisses Pulver ungelöst zurück. — Achtelsaures Salz, $8 \text{ZnO} \cdot \text{SO}_3$, fällt, nach Schindler, in weissen, voluminösen Flocken nieder, beim Verdünnen einer Lösung des halbsauren Salzes mit vielem Wasser; es enthält 2 Aeq. Wasser. — Die von Kalilauge in einer Zinkvitriollösung hervorgebrachten Niederschläge sind basische Salze, deren Zusammensetzung je nach der Menge des Alkalis wechselt.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniak. Schwefelsaures Zinkoxyd und Ammoniak vereinigen sich in mehreren Verhältnissen. Die Verbindung $2(\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3) + 5 \text{H}_3\text{N}$ entsteht beim Zusammenbringen von wasserfreiem schwefelsaurem Zinkoxyd mit Ammoniakgas und bildet ein weisses Pulver, welches von Wasser unter theilweiser Abscheidung von Zinkoxyd gelöst wird (H. Rose). — Leitet man in eine heiss gesättigte Auflösung von Zinkvitriol so lange Ammoniakgas, bis der anfangs entstandene Niederschlag wieder verschwunden ist, so scheidet sich beim Erkalten die Verbindung $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{N} + \text{HO}$ in feinen halbkrySTALLINISCHEN stärkemehlähnlichen Körnern ab. Bei längerem Schmelzen entweicht das Wasser daraus. — Lässt man die eben erwähnte ammoniakalische Lösung bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft verdunsten, so setzen sich daraus Krystalle von der Zusammensetzung $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2 \text{H}_3\text{N} + 4 \text{HO}$ ab, welche beim

Trocknen 2 Aeq. Wasser verlieren und dabei rasch verwittern. Ueber 27°C . geben sie noch 1 Aeq. Wasser ab, so dass alsdann die Verbindung $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{H}_3\text{N} + \text{HO}$ resultirt, welche beim vorsichtigen Schmelzen eine gummiartige Masse von $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{H}_3\text{N} + \text{HO}$ giebt und endlich wasserfrei wird (Kane). — Es giebt noch mehrere derartige Verbindungen, deren Zusammensetzung indessen je nach der Menge des hinzugefügten Ammoniaks variirt. Kocht man eine heiss mit Ammoniak übersättigte Zinkvitriollösung bis der Geruch nach freiem Ammoniak verschwunden ist, so hat der entstehende Niederschlag die Zusammensetzung $4\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + 2\text{H}_3\text{N} + 4\text{HO}$ (Schindler).

Schwefelsaures Zinkoxyd-Ammoniumoxyd, $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$, und schwefelsaures Zinkoxyd-Kali, $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + 6\text{HO}$, sind farblose Doppelsalze, welche in Krystallform und Zusammensetzung mit den entsprechenden Doppelsalzen der Magnesiagruppe übereinstimmen.

Schwefelsaure Zinkoxyd-Magnesia, $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{MgO} \cdot \text{SO}_3 + 14\text{HO}$, krystallisirt, nach Pierre, bei gewöhnlicher Temperatur in schönen, rhombischen Prismen; bei 200°C . enthält es noch 2 Aeq. Wasser. Das über 35°C . krystallisirte Salz enthält nur 10 Aeq. Wasser.

Schwefelsaures Zinkoxyd-Natron, $\text{ZnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_3 + 4\text{HO}$, entsteht, nach Graham, nur, wenn man concentrirte Lösungen von schwefelsaurem Zinkoxyd und zweifach-schwefelsaurem Natron zusammenmischt und zur Krystallisation eindampft. Nach Karsten bildet sich dasselbe auch aus den concentrirten Lösungen der beiden neutralen Salze; werden aber diese Lösungen stark erhitzt und rasch abgekühlt, so entsteht das Doppelsalz nicht. Es ist in feuchter Luft sehr zerfliesslich.

Schwefelsaure Zinkoxyd-Thonerde, Zinkalaun; von Kane erhalten, entspricht in der Zusammensetzung dem gewöhnlichen Alaun.

Schwefelsaures Zinnoxid: $\text{SnO}_2 \cdot 2\text{SO}_3$. Bildet sich beim Erhitzen von Zinn in überschüssiger Schwefelsäure, sowie auch durch Auflösen von Zinnoxidhydrat in dieser Säure. Nach Kraskowitz erhitzt man 1 Thl. gekörntes Zinn in einem eisernen Kessel mit 3 Thln. concentrirter Schwefelsäure, wobei man, sobald die heftige Reaction eintritt, den Kessel durch kaltes Wasser abkühlen muss. Nachdem die überschüssige Säure durch Erhitzen verjagt ist, entfernt man durch Zerreiben das noch beigemengte Zinn. Das durch Lösen des Oxydhydrats in Schwefelsäure erhaltene Salz bildet einen sauren nicht krystallisirbaren Syrup.

Schwefelsaures Zinnoxidul: $\text{SnO} \cdot \text{SO}_3$. Wenn man überschüssiges Zinn mit concentrirter oder nur wenig verdünnter Schwefelsäure erwärmt, so erhält man eine Salzmasse von schwefelsaurem Zinnoxidul, welche sich mit brauner Farbe in kochendem Wasser löst; beim Erkalten schießt das Salz in nadelförmigen Krystallen an. Löst man gefälltes, noch feuchtes Zinnoxidulhydrat in erwärmter, verdünnter Schwefelsäure, so scheidet sich das Salz beim Erkalten in blätterigen, perlmutterglänzenden Krystallen ab (Bouquet). Man kann auch eine concentrirte Lösung von Zinnchlorür mit Schwefelsäure fällen und den erhaltenen krystallinischen Niederschlag durch Umkrystal-

lisiren reinigen. Das wasserfreie Salz wird erhalten bei der Destillation von Zinnsulfuret mit Quecksilberoxyd. Es wird in der Rothglühhitze noch nicht zersetzt, während das wasserhaltige Salz beim Glühen Zinnoxid zurücklässt. Das schwefelsaure Zinnoxidul löst sich sehr leicht in Wasser; aus dieser Lösung scheidet sich nach einiger Zeit ein weisses basisches Salz ab. Mit den schwefelsauren Alkalien bildet es Doppelsalze von sehr geringer Beständigkeit. Dieses Salz wird in Verbindung mit Zinnchlorür als Beize in der Färberei angewendet. Das sogenannte Baneroff'sche Beizmittel wird bereitet, indem man 2 Thle. Zinnspäne mit 3 Thln. gewöhnlicher Chlorwasserstoffsäure übergiesst und nach einer Stunde vorsichtig $1\frac{1}{2}$ Thle. concentrirte Schwefelsäure zumischt. Man digerirt das Gemenge auf der Sandcapelle, so lange noch Wasserstoffgasentwicklung stattfindet; nach dem Erkalten wird das Salz in Wasser gelöst, vom ungelösten Zinn getrennt und diese Lösung so weit mit Wasser verdünnt, dass 8 Thle. Lösung 1 Thl. Zinn enthalten.

Schwefelsaures Zinnoxidul-Kali scheidet sich, nach Marignac, beim Verdunsten einer gemischten Lösung von schwefelsaurem Zinnoxidul und schwefelsaurem Kali in feinen seideartigen Nadeln ab. Die Analyse ergab für die Zusammensetzung das eine Mal: $2(\text{SnO} \cdot \text{SO}_3) + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$; das andere Mal: $\text{SnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3$. — Aus einer Mischung heisser und etwas concentrirter Lösungen von Zinnchlorür und schwefelsaurem Kali krystallisirt, nach Marignac, eine Verbindung von schwefelsaurem Zinnoxidul-Kali mit Zinnchlorür, $4(\text{SnO} \cdot \text{SO}_3 + \text{KO} \cdot \text{SO}_3) + \text{SnCl}$ in kleinen, glänzenden hexagonalen Krystallen, welche ohne Zersetzung umkrystallisirt werden kann.

Schwefelsaure Zirkonerde, neutrale, $\text{Zr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, wird erhalten, wenn man, nach Berzelius, fein gepulverte Zirkonerde, welche selbst gegläht sein kann, mit Schwefelsäure digerirt, welche nur wenig verdünnt ist, und den Ueberschuss der Säure bei einer die Glühhitze nicht erreichenden Temperatur verdampft. Das Salz löst sich langsam in kaltem, sehr schnell in kochendem Wasser, und giebt beim Abdampfen eine gummiartige Masse, ohne Spuren von Krystallisation. Enthält jedoch die Auflösung freie Schwefelsäure, so scheiden sich in dem Maße, als die Concentration zunimmt, Krystalle von wasserhaltigem Salze aus, welche durch Weingeist von der anhängenden Säure gereinigt werden können. Erst in sehr starker Glühhitze wird das Salz zersetzt, unter Zurücklassung von reiner Zirkonerde. — Halbschwefelsaure Zirkonerde, $2\text{Zr}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{SO}_3$, bildet sich, wenn man zu einer concentrirten Auflösung des neutralen Salzes so lange Zirkonerdehydrat giebt, als dasselbe noch aufgelöst wird. Beim Abdampfen erhält man eine spröde, gummiartige Masse, welche sich in Wasser wieder auflöst. — Drittelschwefelsaure Zirkonerde, $\text{Zr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, scheidet sich beim Verdünnen der Lösung des vorigen Salzes als weisses, flockiges Pulver aus, oder auch wenn man die Lösung des neutralen Salzes erst mit Weingeist und dann mit Wasser fällt (Berzelius). — Sechstelschwefelsaure Zirkonerde, $2\text{Zr}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_3$, entsteht durch Sättigen eines gelösten Zirkonerdesalzes in der Siedhitze mit schwefelsaurem Kali oder durch Vermischen der Auflösung eines Zirkonerdesalzes mit einer heiss gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali. Die Verbindung scheidet

sich als weisser flockiger Niederschlag ab, und wenn man die darüber stehende Flüssigkeit mit kohlensaurem Kali neutralisirt, so kann alle Zirkonerde in den Niederschlag gebracht werden (Berzelius, Hermann). Der Niederschlag enthält, nach Berzelius, stets geringe Mengen von Kali, welche er als chemisch gebunden darin annimmt, weil dieser Niederschlag nur durch das Kalisalz und nicht auch durch schwefelsaures Natron erzeugt wird. In einer Lösung von schwefelsaurem Kali ist die Verbindung nicht löslich, in reinem Wasser aber löst sie sich zum Theil auf, und beim Auswaschen damit trübt sich das Waschwasser. Wenn sich die Verbindung aus einer Flüssigkeit abscheidet, welche gekocht wurde, oder wenn man die Verbindung mit kochendem Wasser aussüsste, so enthält sie die Zirkonerde in der in Säuren unlöslichen Modification, welche durch Kochen mit Aetzkali wieder in lösliches Hydrat verwandelt wird. — Zweifach-schwefelsaures Kali löst die Zirkonerde beim Schmelzen zu einem Doppelsalz auf, welches im geschmolzenen Zustande vollkommen durchsichtig ist. Wasser zieht daraus das Kalisalz wieder aus, mit Hinterlassung des eben erwähnten schwer löslichen Zirkonerdesalzes (Berzelius).

Schwefelsaures Ammoniumoxyd verhält sich gegen Zirkonerde-lösung ähnlich wie das Kalisalz.

Warren¹⁾ hat einige Doppelsalze der schwefelsauren Zirkonerde mit schwefelsaurem Kali dargestellt. Wenn man eine Lösung von neutraler schwefelsaurer Zirkonerde mit einer gesättigten Lösung von schwefelsaurem Kali fällt und den Niederschlag nach dem Filtriren in kaltem Wasser löst, so scheidet sich aus dieser Lösung allmählig ein neuer krystallinischer Niederschlag aus, welcher nach dem Trocknen bei 100° C. die Zusammensetzung $12 \text{Zr}_2 \text{O}_3 + 10 \text{KO} + 10 \text{SO}_3 + 33 \text{HO}$ zeigt. — Ein Doppelsalz, $4 \text{Zr}_2 \text{O}_3 + 2 \text{KO} + 7 \text{SO}_3 + 9 \text{HO}$, entsteht durch Fällung einer verdünnten Lösung von neutraler, schwefelsaurer Zirkonerde mit saurem schwefelsaurem Kali, sowie auch, wenn man Zirkonerde mit dem fünffachen Gewichte sauren schwefelsauren Kalis zusammenschmilzt, die Masse nach dem Erkalten mit überschüssiger Schwefelsäure behandelt, die freie Schwefelsäure bei niedriger Temperatur grösstentheils verdampft und den erkalteten Rückstand 24 Stunden lang mit ziemlich viel kaltem Wasser behandelt. Hierbei lösen sich etwa $\frac{2}{3}$ des Ganzen auf, und in diesem Auszuge bildet sich obiges Salz in feinen Krystallen, welche sammt der Mutterlauge von dem noch ungelösten Theile der Masse abgegossen werden. — Dieser letztere ist nach der Formel $2 \text{Zr}_2 \text{O}_3 + 3 \text{KO} + 7 \text{SO}_3 + 9 \text{HO}$ zusammengesetzt.

II. Schweflige Säure²⁾.

Syn. Monothionige Säure, vitriolsaure Luft, Schwefelgeist; *Acidum Sulphurosum*; *Spiritus sulphuris per campanum*; *Acidum vitrioli phlogisticatum*; *Acide sulfureux*; *sulfurous acid*; Zusammensetzung:

¹⁾ Poggend. Annal. Bd. CII, S. 449; Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 158.

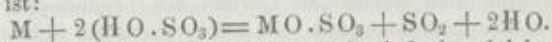
²⁾ Literatur: Faraday, Gilb. Annal. Bd. LXXV, S. 337. — Berzelius, daselbst Bd. XXXVII, S. 220; Bd. XXXVIII, S. 169. — De la Rive, Pogg. Annal. Bd. XV, S. 523. — Pierre, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXVIII, S. 228. — Fordos u. Gélis, Compt. rend. T. XVI; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 288; Bd. XXXI, S. 402.

SO_2 oder als Hydrat H.O.SO_2 . — Nach der Gerhardt'schen Theorie ist die schweflige Säure eine zweibasische Säure und erscheint als die Verbindung des zweibasischen Radicals Thionyl, S_2O_2 ; das Hydrat ist dann $\left. \begin{matrix} \text{S}_2\text{O}_2 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \right\} \text{O}_4$ und die wasserfreie Säure = $\text{S}_2\text{O}_2, \text{O}_2$ (H. Schiff).

Wenngleich die schweflige Säure viel früher bekannt und dargestellt war, als die Schwefelsäure, so wurde sie doch erst viel später zuerst von Stahl und später von Scheele, als eigenthümliche von der Schwefelsäure verschiedene Säure erkannt. Nach der Stahl'schen Theorie betrachtete man dieselbe als phlogistisirte Schwefelsäure. Priestley stellte sie 1775 zuerst im gasförmigen Zustande rein dar, und Gay-Lussac und Berzelius untersuchten dieselbe genauer.

Die schweflige Säure findet sich bisweilen in beträchtlicher Menge unter den dampfförmigen Exhalationsproducten mancher Vulcane. Sie kann künstlich auf mannigfache Weise gebildet werden, und zwar entweder durch Oxydation des Schwefels oder durch Desoxydation von Schwefelsäure. So bildet sich dieselbe stets beim Verbrennen des Schwefels in Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft, beim Rösten von Schwefelmetallen, beim Erhitzen des Schwefels mit vielen Metalloxyden, bei der Zersetzung der unterschwefligen Säure und Unterschwefelsäure, sowie auch vorzugsweise beim Erhitzen der Schwefelsäure mit mehreren Metallen, mit Kohle, Schwefel und organischen Substanzen.

Zur Darstellung von reinem Schwefligsäuregas übergießt man gewöhnlich Kupfer (in Form von dünnem Blech, Draht oder Nägeln) oder Quecksilber in einem Glaskolben mit concentrirter englischer Schwefelsäure, erhitzt denselben und fängt das Gas über Quecksilber auf, oder leitet dasselbe in Wasser, von welchem es in beträchtlicher Menge absorbirt wird. Das Kupfer oder Quecksilber wird auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs der Schwefelsäure oxydirt, so dass schwefelsaures Metalloxyd und schweflige Säure entstehen, wie aus folgender Gleichung ersichtlich ist:



Bei Anwendung von Kupfer entsteht jedoch gleichzeitig etwas Schwefelkupfer. Bei der Behandlung von metallischem Kupfer mit concentrirter oder etwas verdünnter Schwefelsäure entsteht, unter Entweichen von schwefliger Säure, wasserfreies schwefelsaures Kupferoxyd, welches bei Gegenwart einer hinreichenden Menge von Wasser in Kupfervitriol übergeht und auskrystallisirt. Bei dieser Einwirkung bildet sich aber ausserdem stets ein pulverförmiger Absatz, welcher, nach Barruel, aus Schwefelkupfer besteht, nach Maumené jedoch in den verschiedenen Stadien des Processes eine verschiedene Zusammensetzung besitzt. Derselbe ist zu Anfang der Einwirkung hellbraun und besteht dann aus Halbschwefelkupfer: Cu_2S ; später färbt er sich dunkler unter Bildung einer Verbindung von Halbschwefelkupfer mit Kupferoxyd. Nach Beendigung der Einwirkung zeigt dieser Absatz die Zusammensetzung: $\text{CuS} + \text{CuO}$ (Maumené). Gewöhnlich leitet man das Gas vor dem Auffangen durch eine Waschflasche mit Wasser, welches die Schwefelsäure und das mechanisch fortgerissene Kupfersalz zurückhält; will man jedoch die schweflige Säure vollkommen frei von Schwefelsäure und vollkommen trocken haben, so lässt man dieselbe durch zwei Uförmig gebogene Röhren streichen, von denen die erste grobgepulvertes schwefelsaures Kali, zur Absorption der Schwefelsäure und eines Theils des

Wassers, die andere Chlorcalcium enthält, welches die letzten Antheile des Wassers aufnimmt. Nach Marchand erhält man sehr reine schweflige Säure, besonders frei von Schwefelsäure, durch Erhitzen von Schwefel mit Kupferoxyd: $2 \text{CuO} + 2 \text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2$. Man bringt zu diesem Zwecke ein Gemenge aus 3 Thln. Kupferoxyd und 1 Thl. Schwefel in eine schwerschmelzbare, an einem Ende zugeschmolzene Glasröhre, giebt darauf noch eine Lage reines Kupferoxyd hinzu und erhitzt die Röhre in einem Verbrennungssofen allmählig von vorn nach hinten zu. An die Röhre befestigt man ein Chlorcalciumrohr und verbindet damit die Gasleitungsröhre. Nach Berthier kann man die schweflige Säure auch darstellen, indem man ein inniges Gemenge aus 1 Thl. Schwefelblumen und 6 Thln. feingepulvertem Braunstein in einer Retorte oder in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt. Der Schwefel verbrennt auf Kosten eines Theils des Sauerstoffs vom Mangansuperoxyd zu schwefliger Säure, und in der Retorte bleibt Manganoxydul zurück. Das auf diese Weise bereitete Gas kann Sauerstoffgas und Kohlensäure beigemengt enthalten. —

Am einfachsten stellt man sich das Schwefligsäuregas im Kleinen für die Bereitung der wässerigen schwefligen Säure, und überhaupt in den Fällen, wo eine Beimengung eines andern Gases nicht nachtheilig ist, dar durch Erhitzen von Schwefelsäure mit grobem Kohlenpulver. Die Kohle wird hierbei theilweise zu Kohlensäure, theilweise zu Kohlenoxydgas oxydirt, welche beiden Gase nebst einer geringen Menge von Kohlenwasserstoffgas als Beimengungen der schwefligen Säure auftreten. Für die Bereitung der wässerigen schwefligen Säure sind diese Verunreinigungen ganz ohne Nachtheil, da nur das Schwefligsäuregas von Wasser aufgenommen wird und die anderen Gase hier sehr wenig löslich darin sind (Marchand).

Die schweflige Säure ist bei gewöhnlicher Temperatur und unter gewöhnlichem Luftdruck ein farbloses Gas, welches den allgemein bekannten eigenthümlich stechenden Geruch des brennenden Schwefels zeigt, auf die Respirationsorgane sehr heftig einwirkt, indem es, selbst in geringer Menge der Luft beigemengt, Husten erregt und selbst Erstickung bewirken kann. In kleinen Mengen kann jedoch dieses Gas ohne nachtheilige Wirkungen eingeathmet werden. Die schweflige Säure ist selbst nicht brennbar und kann durch unmittelbare Verbrennung nicht höher oxydirt werden. Wegen der energischen Verwandtschaft, womit der Sauerstoff darin gebunden ist, können brennbare Körper in diesem Gase nicht brennen, und brennende Körper erlöschen darin. Hierauf beruht die feuerlöschende Wirkung des brennenden Schwefels.

Die Dampfdichte der gasförmigen schwefligen Säure beträgt, nach Berzelius, 2,247; Gay-Lussac fand 2,255 und Marchand 2,041; der Berechnung nach sollte dieselbe = 2,211 sein. Die Ursache dieser Abweichung ist jedenfalls darin zu suchen, dass die schweflige Säure, gleich allen coërcibeln Gasen, in der Nähe des Verdichtungs-punktes dem Mariotte'schen Gesetze nicht mehr genau folgt, indem sich ihr Volumen in der Nähe dieses Punktes verhältnissmässig weniger ausdehnt, als das der atmosphärischen Luft.

Da beim Verbrennen von Schwefel in Sauerstoffgas keine Volumenveränderung stattfindet, so muss in 1 Vol. Schwefligsäuregas 1 Vol. Sauerstoffgas enthalten sein. Zieht man nun von dem specif.

Gewicht eines Volumens schwefliger Säure das eines Volumens Sauerstoffgas ab (2,247 — 1,1056), so bleibt 1,1414 für den Schwefeldampf. Da diese letztere Zahl nahezu $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf entspricht, wenn man das specif. Gewicht des Schwefelgases nach Deville und Troost zu 2,2 annimmt (s. S. 430), so besteht 1 Vol. Schwefligsäuregas aus 1 Vol. Sauerstoffgas und $\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf, oder da die Zusammensetzung der schwefligen Säure durch die Formel SO_2 ausgedrückt wird, aus 2 Vol. Sauerstoffgas und 1 Vol. Schwefeldampf, welche verdichtet sind zu 2 Vol. Schwefligsäuregas. Nach dem älteren specifischen Gewicht des Schwefelgases = 6,6 enthält 1 Vol. schwefliger Säure 1 Vol. Sauerstoff + $\frac{1}{6}$ Vol. Schwefelgas. — Der Ausdehnungscoefficient des Schwefligsäuregases ist, nach Regnault, zwischen 0° und $100^\circ\text{C.} = 0,3845$, nach Magnus 0,3856.

Die schweflige Säure verdichtet sich unter gewöhnlichem Luftdruck bei einer Temperatur von -10°C. zu einem farblosen, sehr beweglichen Liquidum. Man erhält die tropfbarflüssige schweflige Säure leicht, wenn man das vollkommen reine und trockene Gas durch eine U-förmige Röhre treten lässt, welche von einer Kältemischung aus Kochsalz und Eis oder von Glaubersalz und Chlorwasserstoffsäure umgeben und dadurch bei einer Temperatur von ungefähr -18° bis 20°C. erhalten wird. Wenn sich eine hinreichende Menge der Säure verdichtet hat, so gießt man das Liquidum zur Aufbewahrung in eine starke, an einem Ende zugeschmolzene, am andern so ausgezogene Glasröhre, dass der obere Theil als Trichter zum Eingiessen geeignet ist. Der erste Tropfen, welcher in den untern Raum gelangt, verflüchtigt sich sogleich und treibt die Luft aus, so dass sich die Dämpfe der schwefligen Säure, wenn man die Röhre in eine Kältemischung stellt, verflüssigen. Sobald das Rohr zu drei Vierteln mit der Flüssigkeit angefüllt ist, schmilzt man dasselbe an dem ausgezogenen Theile mit der Löthrohrflamme zu. — Zur Darstellung kleinerer Mengen flüssiger schwefliger Säure kann man sich einer Kugelhöhre bedienen, welche mit einer Kältemischung umgeben ist. Die Kugelhöhre muss vorher zu beiden Seiten der Kugel ausgezogen werden, damit man sie nachher durch die Löthrohrflamme leicht zuschmelzen kann. — Nach Faraday kann man zur Verdichtung des Schwefligsäuregases auch folgendes Verfahren einschlagen. Man kittet eine Röhre aus grünem Flaschenglas, von $\frac{1}{8}$ bis $\frac{1}{4}$ Zoll äusserem Durchmesser und $\frac{1}{40}$ bis $\frac{1}{30}$ Zoll Dicke, an ein Metallrohr, welches luftdicht an einer Stopfbüchse durch den oberen Theil einer Glasglocke reicht, die auf den Teller der Luftpumpe aufgesetzt werden kann. In diese Röhre wird die gasförmige schweflige Säure so lange eingepumpt, bis ein Druck von 4 bis 5 Atmosphären erreicht ist. Um das Gas vollkommen zu trocknen, lässt man dasselbe durch ein Glasrohr gehen, welches von einer Kältemischung umgeben ist und worin sich alle Feuchtigkeit absetzt. — Nach Wach destillirt man in einer langen, an beiden Enden zugeschmolzenen und in der Mitte gebogenen Glasröhre ein Gemisch aus 1 Thl. Schwefel und 5 Thln. wasserfreier Schwefelsäure durch gelindes Erwärmen des diese Mischung enthaltenden Schenkels, während der andere Schenkel durch eine Kältemischung abgekühlt wird. Das Destillat muss zur Befreiung von Schwefelsäure mehrmals zurückgegossen und von Neuem destillirt werden.

Die auf die eine oder die andere Weise verdichtete schweflige Säure ist ein sehr dünnflüssiges, leicht bewegliches, farbloses und durch-

sichtiges Liquidum, dessen Dichtigkeit bei -20°C . 1,4911 beträgt (Pierre); nach Faraday ist dieselbe 1,42, nach Bussy 1,45. Die flüssige schweflige Säure zeigt, nach Faraday, ungefähr dasselbe Lichtbrechungsvermögen wie Wasser; nach De la Rive ist dasselbe etwas grösser. Unter gewöhnlichem Luftdruck siedet dieselbe bei -10°C . (Faraday), oder bei -8°C . (Pierre); die Spannkraft ihres Dampfes beträgt, nach Bunsen, bei 0° ungefähr 2 Atmosphären, bei 10°C . über 3 und bei 20°C . gegen 6 Atmosphären.

Faraday giebt folgende Tabelle über die beobachteten Spannkraft der schwefligen Säure:

| Temperatur C. | Atmosphären. | Temperatur C. | Atmosphären. |
|------------------|--------------|-----------------|--------------|
| $-10,00^{\circ}$ | 1,00 | $+8,89^{\circ}$ | 2,06 |
| $-7,22$ | 1,12 | $+13,33$ | 2,42 |
| $-5,00$ | 1,23 | $+17,78$ | 2,76 |
| $-3,33$ | 1,33 | $+23,01$ | 3,28 |
| 0 | 1,53 | $+32,22$ | 4,35 |
| $+0,56$ | 1,57 | $+37,78$ | 5,16. |

Da die flüssige schweflige Säure an der Luft sehr rasch verdampft, so ist sie im Stande, eine bedeutende Temperaturerniedrigung in ihrer Umgebung zu bewirken und eignet sich daher sehr gut zur Erzeugung bedeutender Kältegrade. Giesst man etwas flüssige schweflige Säure auf die mit Baumwolle umwickelte Kugel eines Quecksilberthermometers, so kommt das Quecksilber zum Gefrieren; nimmt man statt dessen ein Weingeistthermometer, so fällt dasselbe auf -57°C ., wenn die Temperatur vorher $+10^{\circ}\text{C}$. betrug; es gelingt sogar, die Temperatur bis auf -68°C . zu erniedrigen, wenn man die Operation unter der Glocke der Luftpumpe vornimmt. Leitet man Chlorgas, Ammoniakgas oder Cyangas durch eine Kugelhöhre und benetzt die mit Baumwolle umwickelte Kugel derselben mit der flüssigen Säure, so verdichten sich jene Gase zu Flüssigkeiten. Wenn man die flüssige Säure für sich verdunsten lässt, so kann sich dieselbe sogar bei gewöhnlicher Temperatur der Luft noch längere Zeit flüssig erhalten, weil nämlich der verdunstende Antheil den noch nicht verdunsteten sehr bedeutend abkühlt. Giesst man die flüssige Säure in Wasser, dessen Temperatur einige Grade über 0° beträgt, so verdampft sogleich ein Theil derselben, während ein anderer Antheil sich in dem Wasser auflöst, und noch ein anderer als schwerer, ölarziger Körper zu Boden sinkt. Berührt man letztern mit einem festen Körper unter dem Wasser, so fängt die Säure an zu kochen, und in Folge dessen erstarrt das Wasser an der Oberfläche manchmal selbst durch die ganze Masse hindurch. Ob diese feste Masse bloss Eis oder vielleicht ein Hydrat der schwefligen Säure ist, wurde bis jetzt noch nicht näher untersucht.

Auch im festen Aggregatzustande ist die schweflige Säure bekannt; zur Darstellung derselben bringt man, nach Bussy, die flüssige Säure unter der Glocke der Luftpumpe rasch zum Verdunsten, wobei gleichzeitig der zurückbleibende Antheil zu einer weissen, flockigen Masse erstarrt. Nach Mitchell erstarrt die flüssige Säure bei einer Temperatur von -80°C ., wenn man das dieselbe enthaltende Gefäss in ein Gemenge von fester Kohlensäure und Aether setzt. Faraday beobachtete, dass die schweflige Säure bei $-76,11^{\circ}\text{C}$. zu einer krystallinischen, durchsichtigen und farblosen Masse erstarrt, deren specifisches Gewicht höher ist als das der flüssigen Säure.

Das Schwefligsäuregas wird von Wasser in reichlicher Menge aufgelöst; nach Thomson nimmt 1 Vol. Wasser bei 16° C. 33 Vol. des Gases auf, nach Davy 30 Vol., nach Dalton 20 Vol., nach Th. Saussure bei 18° C. 44 Vol. Nach Bunsen absorbiert 1 Vol. reines Wasser von 0° C. nahe 80 Vol. Gas (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 37). Diese Auflösung des Gases in Wasser führt den Namen: Wässerige schweflige Säure, früher *Spiritus sulphuris per campanum*, und wird am einfachsten dargestellt, indem man Schwefligsäuregas, bereitet aus Schwefelsäure und grobem Kohlenpulver, so lange in kaltes Wasser leitet, als noch Absorption stattfindet. Man giebt zu diesem Zwecke concentrirte englische Schwefelsäure und so viel Kohlenpulver in einen Kolben, dass die Masse dickflüssig, aber nicht breiig wird und erhitzt auf einem Drahtbleche über freiem Feuer oder in einer Sandkapelle. Bevor man das sich entwickelnde Gas in das Absorptionsgefäss treten lässt, leitet man dasselbe durch eine Lösung von schwefelsaurem Natron, um es von anhängender Schwefelsäure zu befreien. Die wässerige schweflige Säure ist eine farblose Flüssigkeit von 1,0513 (Thomson) oder 1,04 (Berthollet) specif. Gewicht, welche ganz den Geruch des Gases besitzt und einen säuerlich schrumpfenden Geschmack hat. An der Luft verdunstet das Gas allmählig daraus, viel schneller jedoch beim Erwärmen, obgleich die letzten Antheile desselben erst durch lange anhaltendes Kochen vollständig entfernt werden können. Bei längerem Aufbewahren absorbiert die schweflige Säure nach und nach Sauerstoff und verwandelt sich in Schwefelsäure; soll daher die wässerige schweflige Säure vollkommen frei von Schwefelsäure sein, so muss zu ihrer Darstellung frisch ausgekochtes, in verschlossenen Gefässen erkaltetes Wasser verwendet, die Absorptionsflasche ganz damit angefüllt und das Gas möglichst rasch hineingeleitet werden. Die gesättigte Säure wird dann in ganz damit angefüllten Flaschen aufbewahrt. — Weingeist löst das Schwefligsäuregas noch in weit grösserer Menge als Wasser.

Die schweflige Säure verbindet sich auch chemisch mit Wasser und bildet damit ein Hydrat: $\text{SO}_2 + 15\text{HO}$ (Schönfeld)¹⁾; $\text{SO}_2 + 9\text{HO}$ (Pierre). De la Rive fand in demselben etwa 20 Proc., Pierre 27,9 Proc., Döpping 24 bis 25,6 Proc. schweflige Säure. Man erhält das Hydrat durch Einleiten von reinem schwefligsaurem Gase in mittelst Schnee oder Eis abgekühltes Wasser, oder auch, wenn man eine ganz gesättigte Lösung des Gases in Wasser längere Zeit bei einer Temperatur von 0° erhält (Pierre). Hierbei scheidet sich die Verbindung in blätterig-krystallinischen Massen oder, nach Schönfeld, in Würfeln mit abgestumpften Kanten ab. Die Krystallisation findet oft erst beim Schütteln statt. Die Krystalle schmelzen bei 3,4° C. ohne merkliche Gasentwicklung und entstehen wieder beim Abkühlen der Flüssigkeit auf 0° C. Schönfeld fand bei zehn Versuchen im Mittel 18,6 Proc. schweflige Säure; die Formel $\text{SO}_2 + 15\text{HO}$ verlangt 19,16 Proc. — Das Schwefligsäurehydrat bildet sich auch, nach Pierre, wenn man in eine auf — 6° bis — 8° C. erkaltete Röhre zugleich wenig Wasserdampf und einen grossen Ueberschuss von schwefliger Säure einleitet. Man erhält so eine reichliche Menge verwirrter und undurchsichtiger Krystalle.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 19 ff.; Jahrestber. v. Liebig u. Kopp f. 1855, S. 308.

Die auf die eine oder andere Art dargestellten Krystalle werden zwischen kaltem Fliesspapier gepresst, um sie von der anhängenden Flüssigkeit zu trennen. Sie schmelzen bei 4° C. unter Ausgabe von schwefliger Säure. Wirft man dieselben in eine Platinschale, welche eine Temperatur von 20° bis 25° C. hat, so zischen sie wie ein Tropfen Wasser, auf rothglühendes Eisen gegossen.

Das Schwefligsäuregas kann durch blosses Erhitzen für sich nicht zersetzt werden, wohl aber bei Gegenwart solcher Körper, welche, wie Kohle, Kalium, Wasserstoff u. s. w., grosse Verwandtschaft zum Sauerstoff haben. Wenn man daher ein Gemenge von schwefliger Säure und Wasserstoffgas durch ein rothglühendes Porcellanrohr leitet, so bildet sich Wasser, und Schwefel wird abgeschieden. Schwefelwasserstoff entzieht der schwefligen Säure bei Gegenwart von Wasser den Sauerstoff theilweise, indem sich unter gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel Pentathionsäure bildet; sind jedoch beide Gase vollkommen trocken, so äussern sie bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung auf einander.

Sauerstoffgas übt auf gasförmige schweflige Säure, wenn beide Gase vollständig trocken sind, bei gewöhnlicher Temperatur keine Wirkung aus; lässt man aber das Gemenge beider Gase durch eine erhitzte Glasröhre gehen, worin sich etwas Platinschwamm befindet, so bildet sich wasserfreie Schwefelsäure. Dagegen wirkt die schweflige Säure auf solche Sauerstoffverbindungen, in welchen der Sauerstoff nicht sehr fest gebunden ist, als äusserst kräftiges Desoxydationsmittel, indem sie denselben mit grosser Leichtigkeit den Sauerstoff ganz oder theilweise entzieht, so dass in den meisten Fällen Schwefelsäure entsteht. So wird aus der Jodsäure Jod, aus der selenigen Säure Selen, aus der tellurigen Säure Tellur niedergeschlagen; ferner wirkt die schweflige Säure zerstörend auf die grüne oder rothe Farbe des *Chamaeleon minerale* unter Abscheidung von Manganoxyd oder Bildung von Manganoxydsalz; auf gleiche Weise werden Kupferoxydsalze in Oxydsalze verwandelt, Arsensäure in arsenige Säure, Bleisuperoxyd in schwefelsaures Bleioxyd (bei Anwendung von trockenem Gas und trockenem Hyperoxyd unter Licht- und Wärmeentwicklung), Salpetersäure in Untersalpetersäure, und bei Gegenwart von Wasser in Stickoxydgas. Aus den Auflösungen derjenigen Metalle, welche, wie Gold, Silber, Quecksilber, nur wenig Verwandtschaft zum Sauerstoff haben, schlägt die schweflige Säure das Metall nieder; aus einer Lösung von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure fällt durch Einwirkung der schwefligen Säure nach und nach braunes Schwefelzinn nieder. Mit Phosphorwasserstoff bildet dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur Schwefelphosphor und Wasser; phosphorige Säure giebt beim Erhitzen mit wässriger schwefliger Säure Phosphorsäure und Schwefelwasserstoff; letzterer wirkt nun seinerseits auf die überschüssige schweflige Säure und bewirkt die Bildung von Wasser, nebst gleichzeitiger Abscheidung von Schwefel (Wöhler). Einige Metalle, wie Zink, Zinn und Eisen, entziehen einer wässrigen Lösung der schwefligen Säure einen Theil ihres Sauerstoffs, so dass neben schwefligsaurem Salz gleichzeitig unterschwefligsaures Salz entsteht.

Chlorgas und schweflige Säure, in völlig trockenem Zustande, üben bei gewöhnlicher Temperatur und im zerstreuten Tageslichte keine Wirkung auf einander aus; bringt man aber beide Gase im feuchten Zu-

stande zusammen, oder leitet man in wässrige schweflige Säure Chlorgas, so werden unter Zerlegung des Wassers, Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure gebildet. Ein Gemenge von trockenem Chlorgas und Schwefligsäuregas verwandelt sich bei längerer Einwirkung des intensiven Sonnenlichtes in Chlorschwefelsäure (s. unter Schwefelsäure, S. 504).

Wird gasförmige schweflige Säure über Phosphorperchlorid geleitet, so bildet sich eine das Licht stark brechende Flüssigkeit, nach Persoz und Bloch und nach Kremers durch einfache Verbindung der Elemente, daher $\text{PCl}_5\text{S}_2\text{O}_4$; nach Schiff ist die Flüssigkeit ein Gemenge von Phosphoroxylchlorid mit Thionylchlorid (s. unten S. 591).

Die meisten organischen Farbstoffe werden durch die schweflige Säure gebleicht oder entfärbt. Diese Wirkung liegt nach der bisherigen Ansicht in zwei Ursachen begründet; entweder wird nämlich der Farbstoff zerstört, indem die schweflige Säure demselben Sauerstoff entzieht, oder die schweflige Säure verbindet sich mit dem unveränderten Farbstoff zu einer farblosen Verbindung, aus welcher dann erstere durch eine stärkere Säure ausgetrieben werden kann, so dass der Farbstoff wieder unverändert abgeschieden wird. Letzteres scheint namentlich bei einer durch schweflige Säure gebleichten Rose der Fall zu sein, welche durch Eintauchen in verdünnte Schwefelsäure ihre ursprüngliche rothe Farbe wieder erhält.

Aus Schönbein's Untersuchungen scheint jedoch hervorzugehen, dass die bleichende Wirkung der schwefligen Säure nicht sowohl in einer Desoxydation als vielmehr in einer Oxydation des Farbstoffes zu suchen ist; da die wässrigen Lösungen derselben oder die der schwefligsauren Alkalien, wenn sie mit atmosphärischer Luft in Berührung sind, den Sauerstoff der Luft unter Einwirkung des Lichtes sehr rasch ozonisiren, und denselben dadurch zu Oxydationswirkungen äusserst geschickt machen. Man darf daher, gestützt auf die Erfahrungen Schönbein's, annehmen, dass sowohl bei der Naturbleiche als auch bei der Kunstbleiche, sei es unter Anwendung von Chlor oder von schwefliger Säure, der ozonisirte Sauerstoff es ist, welchem die bleichenden Eigenschaften zukommen.

Diese entfärbende Kraft der schwefligen Säure findet in der Technik Anwendung, um wollene und seidene Stoffe, dann Stroh, Badeschwämme, überhaupt solche organische Körper, welche durch Chlor gefärbt oder zerstört werden, zu bleichen. Zu diesem Zwecke taucht man die zu bleichenden Stoffe entweder in eine wässrige Lösung der schwefligen Säure, oder, wie es in der Regel geschieht, man hängt die feuchten Stoffe in einer verschlossenen Kammer auf, in welcher in einer Schale Schwefel verbrannt wird. In gleicher Weise werden auch Weiden- und Strohgeflechte gebleicht. Die bleichende Wirkung der schwefligen Säure wird auch mit Vortheil benutzt, um Flecken aus Weisszeug zu entfernen, welche von Rothwein, Heidelbeeren, überhaupt durch rothe Fruchtsäfte entstanden sind. Man braucht die befleckten Stellen nur anzufeuchten und über brennende Schwefelfäden oder einige angezündete Schwefelhölzer zu halten; nachher muss das Zeug gut abgewaschen werden; um die entstandene Schwefelsäure fortzuschaffen, welche sonst ihrerseits auf den Stoff zerstörend einwirkt.

Das praktische Verfahren bei dem Bleichen von Wollenstoffen mittelst schwefliger Säure ist folgendes: Die auf Walzen zu je vier

Stück aufgewickelten Wollenzeuge müssen zuerst durch ein Sodabad hindurchgeführt werden, welches aus $19\frac{1}{2}$ Pfund Sodakristallen auf 100 Pfund Wasser bereitet, und auf 50°C . erhitzt ist. Wenn die Stoffe 10 bis 20 Minuten darin verweilt haben, lässt man sie während 15 bis 20 Minuten mit einer aus 18 Pfund Seife auf 100 Pfund heisses Wasser bereiteten Seifenlauge in Berührung. Auf je vier Stück Zeuge giebt man 6 Liter der Lauge. Hierauf hängt man die zu bleichenden Stoffe 8 bis 10 Stunden lang in der Schwefelkammer auf, worin auf je 40 Stück Zeug 14 Pfund Schwefel verbrannt werden. Aus der Schwefelkammer gelangen die Stücke in ein zweites Sodabad von 45°C ., welches nur ein Sechstel der obigen Stärke besitzt, und verweilen hier etwa 10 Minuten. Nachdem dieselben ein zweites Seifenbad von 50°C . passirt haben, welches auf 4 Stück 4 Liter Lauge enthält, kommen sie in ein Bad von lauem Wasser und werden, nachdem sie tüchtig ausgerungen worden sind, zum zweiten Male 8 bis 10 Stunden lang in der Schwefelkammer aufgehängt. Es wiederholt sich hierauf derselbe Cyclus von Operationen, welchem ein drittes Aufhängen in der Schwefelkammer folgt. Nachdem nunmehr die Stoffe noch ein Soda- und ein Lauwasserbad passirt haben, zieht man dieselben schliesslich durch ein Blaubad, worin sich Thonerdehydrat und Indigocarmin nebst einer sehr schwachen Seifenlösung befinden.

Ein anderes, etwas einfacheres und dabei doch vortheilhafteres Verfahren ist folgendes: Die gewaschenen Stücke Wollenzeug werden zweimal durch ein Soda- und Seifenbad von 60° bis 65°C . gezogen, worin für je 40 Stücke 40 Pfund krystallisirte Soda und 8 Pfund Seife aufgelöst sind. Alsdann werden dieselben in lauwarmem Wasser gewaschen, zweimal durch eine Sodalauge von 60° bis 65°C . gezogen, worin 20 Pfund Sodakristalle gelöst sind, abermals in lauem Wasser ausgewaschen und hierauf 10 Stunden lang in der Schwefelkammer aufgehängt, worin auf je ein Stück Zeug $\frac{1}{2}$ Pfund Schwefel verbrannt wird. Nach abermaligem Auswaschen in lauwarmem Wasser zieht man die Stoffe zweimal durch eine Sodalauge, worin 14 Pfund krystallisirte Soda gelöst sind, und zweimal durch eine etwas schwächere Lauge. Die Temperatur beträgt in beiden Fällen 60° bis 65°C . Man wäscht nunmehr mit heissem Wasser aus und hängt zum zweiten Male in der Schwefelkammer auf, worin jetzt auf jedes Stück Zeug $\frac{1}{3}$ Pfund Schwefel verbrannt wird. Bevor man die Stoffe nunmehr in das Blaubad bringt, werden sie noch einmal in lauem Wasser ausgewaschen.

Zum Bleichen der abgekochten oder degummirten Seide hängt man dieselbe im feuchten Zustande in grossen Kästen auf, worin auf 20 Pfund Seide 1 Pfund Schwefel verbrannt wird. Will man ganz weisse Seide erzielen, so giebt man etwa 4 Schwefelungen von je 12 bis 16 Stunden.

Die schweflige Säure ist ferner, nach Berthier und Döpping, zur Trennung mancher Metalle und Metalloxyde in der analytischen Chemie geeignet; in neuerer Zeit hat dieselbe durch Bunsen ¹⁾ eine noch höhere Bedeutung gewonnen zur volumetrischen Bestimmung einer ganzen Reihe von Körpern. Das Princip, worauf sich die Bunsen'sche Methode gründet, beruht darauf, eine dem zu bestimmenden Stoffe

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 265.

äquivalente Menge Jod auszuscheiden, und dieses mittelst schwefliger Säure volumetrisch zu bestimmen (vergl. 2te Aufl. Bd. I, S. 917).

Auch in der Medicin findet die schweflige Säure ihre Anwendung; sie wird namentlich in französischen Hospitälern benutzt bei Hautkrankheiten. Der ganze Körper des Kranken, mit Ausnahme des Kopfes, oder auch nur ein Theil des Körpers wird den Dämpfen der durch brennenden Schwefel erhaltenen schwefligen Säure ausgesetzt.

Endlich dient die schweflige Säure noch zur Darstellung der Polythionsäuren und vorzüglich zur Fabrikation der Schwefelsäure.

Abkömmlinge der schwefligen Säure.

Chlorschwefelsäure s. unter Schwefelsäure, S. 504.

Thionylechlorid. Zusammensetzung: $S_2O_2Cl_2$. Diese Verbindung wurde von H. Schiff¹⁾ erhalten durch fractionirte Destillation der durch Einwirkung von wasserfreier schwefliger Säure auf Phosphorchlorid entstehenden Flüssigkeit, welche Kremers, Persoz und Bloch für schwefligsaures Phosphorsuperchlorid, $P\text{Cl}_5 \cdot S_2O_4$, hielten²⁾. Nach Carius³⁾ erhält man diese Verbindung in grösster Menge und im Zustande möglichster Reinheit, wenn man ein Gemenge von gleichen Aequivalenten schwefligsaurem Kalk und Phosphoroxychlorid in einem zugeschmolzenen Glasrohr längere Zeit auf 140° bis 150°C . erhitzt. Die neben dem phosphorsauren Kalk erhaltene Flüssigkeit besteht zu zwei Dritteln aus Thionylechlorid, welches durch Destillation leicht von Phosphoroxychlorid befreit werden kann. Der Siedepunkt liegt bei 78° bis 80°C . — Das Thionylechlorid besitzt, wie Schwefelkohlenstoff, ein ausserordentlich starkes Lichtbrechungsvermögen und ist vollkommen farblos. In Wasser sinkt es anfangs unter, zersetzt sich aber alsbald mit grosser Heftigkeit zu schwefliger Säure und Chlorwasserstoffsäure (Schiff, Carius). Wendet man aber warmes Wasser an, oder nur etwa das gleiche Volumen kaltes Wasser, so scheidet sich unter heftigem Aufkochen etwas Schwefel ab, während die Lösung in diesem Falle neben der schwefligen Säure auch noch Schwefelsäure enthält (Carius). Alkalien zersetzen die Verbindung ebenfalls in schweflige Säure und Chlorwasserstoffsäure; in Berührung mit Alkohol bildet sich, unter Erwärmung und Entwicklung von Chlorwasserstoffsäuredämpfen, äthyloxyschweflige Säure. Das Thionylechlorid riecht erstickend nach schwefliger Säure.

Trockenes Ammoniakgas wirkt so heftig darauf ein, dass sich das Ganze unter Abscheidung von Schwefel rothbraun färbt. Leitet man jedoch einen langsamen Strom von Ammoniakgas in das Thionylechlorid und kühlt gut ab, so erhält man einen fast weissen, unkrySTALLINISCHEN Körper, welcher, ein Gemenge von Salmiak und Thionylamid, $(H_2N)_2 + S_2O_2$ oder $\begin{matrix} S_2O_2 \\ H_4 \end{matrix} \{ N_2$, ist, entstanden nach der Gleichung: $\begin{matrix} S_2O_2 \\ Cl_2 \end{matrix} \} + 4H_3N = \begin{matrix} S_2O_2 \\ H_4 \end{matrix} \{ N_2 + 2NH_4Cl$ (Schiff). Bei Behandlung mit Wasser zersetzt sich das Gemenge und die Lösung ent-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CII, S. 111. — Jahresber. v. Kopp u. Will 1857, S. 105. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXX, S. 297. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CVI, S. 329.

hält neben Salmiak schwefligsaures Ammoniak. Alkalien bewirken eine fast momentane Zersetzung unter Entwicklung von Ammoniak; Säuren entwickeln aus der Verbindung schweflige Säure.

Schwefligsaure Salze¹⁾. Die schweflige Säure ist eine schwache Säure, so dass ihre Salze von den meisten anderen Säuren zerlegt werden. Sie bildet mit den Basen neutrale Salze $RO \cdot SO_2$ oder $2 RO \cdot S_2O_4 = \begin{matrix} S_2O_2 \\ R_2 \end{matrix} \left\{ O_4 \right.$; saure Salze, hauptsächlich $RO \cdot HO \cdot 2SO_2$ oder $RO \cdot HO \cdot S_2O_4 = \begin{matrix} S_2O_2 \\ R \cdot H \end{matrix} \left\{ O_4 \right.$; und basische Salze; letztere sind jedoch nur sehr wenig gekannt.

Die schwefligsauren Salze werden im Allgemeinen dargestellt durch Zersetzung der entsprechenden, in Wasser gelösten oder suspendirten kohlen-sauren Salze mittelst gasförmiger schwefliger Säure oder durch Wechselzersetzung der schwefligsauren Alkalien mit löslichen Salzen anderer Basen, oder endlich durch Auflösen eines Oxyds oder eines Metalles in wässriger schwefliger Säure. Bei der Einwirkung der letzteren auf Metalle findet nur in wenigen Fällen eine Wasserstoffentwicklung statt, nämlich nur bei der Auflösung der Alkalimetalle. Andere Metalle lösen sich ohne Wasserstoffgasentwicklung in der wässrigen schwefligen Säure auf, indem gleichzeitig, durch Einwirkung des Wasserstoffs im *status nascens* auf die schweflige Säure, Schwefelwasserstoff oder, wenn dieser nicht durch das vorhandene Metallsalz zersetzt wird, unterschweflige Säure entstehen. Gehört das mit schwefliger Säure behandelte Metall zur Classe derjenigen, deren Schwefelverbindungen aus sauren Lösungen gefällt werden, so ist das Endresultat der Einwirkung schwefligsaures Metalloxyd und Schwefelmetall; behandelt man aber ein Metall, dessen Schwefelverbindung aus saurer Lösung nicht gefällt wird, mit schwefliger Säure, so erhält man als Endresultat schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz (Fordos und Gélis).

Man erkennt die schwefligsauren Salze im Allgemeinen leicht an dem charakteristischen Geruch der schwefligen Säure bei Zusatz einer stärkeren Säure, sowie an dem eigenthümlich schrempfenden Geschmack, welchen die in Wasser löslichen Alkalisalze besitzen. Die Salze der anderen Basen sind entweder schwerlöslich oder unlöslich; die löslichen reagiren alkalisch. An der Luft verwandeln sich dieselben, sei es im feuchten Zustande oder in Lösung, durch Absorption von Sauerstoff in schwefelsaure Salze; dieselbe Einwirkung zeigen Salpetersäure und besonders Chlor bei Gegenwart von Wasser. Erhitzt man die schwefligsauren Salze in fester Form, so findet eine Zersetzung in der Weise statt, dass sich $\frac{3}{4}$ des Salzes in schwefelsaures Salz und $\frac{1}{4}$ in Schwefelmetall verwandeln. Das Löthrohrverhalten ist ganz dasselbe wie bei den schwefelsauren Salzen. In den Lösungen der schwefligsauren Salze bringt Chlorbarium einen weissen in Chlorwasserstoffsäure löslichen Niederschlag von schwefligsaurem Baryt hervor; es bleibt jedoch fast immer etwas schwefelsaurer Baryt ungelöst, weil die schwefligsauren Salze selten völlig frei sind von schwefelsauren Salzen. Werden Auflösungen von schwefligsauren Salzen mit den Lösungen einiger metallischer Salze zusammengebracht, in welchen die Verwandtschaft zwischen Metall

¹⁾ Muspratt, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. L, S. 259; Bd. LXIV, S. 240. — Rammelsberg, Pogg. Annal. Bd. LXVII, S. 245 u. 391.

und Sauerstoff nicht stark ist, so erleiden die Oxyde eine Reduction; so wird z. B. aus dem salpetersauren Silberoxyde beim Kochen mit schwefligsaurem Alkali Silber, aus dem Goldchlorid, jedoch nur beim Kochen mit einem gleichzeitigen Ueberschusse von Chlorwasserstoffsäure, Gold reducirt.

Die schwefligsauren Alkalien vereinigen sich mit schwefligsauren Metalloxyden sehr häufig zu Doppelsalzen; besonders interessant und wichtig sind die von Bertagnini zuerst dargestellten Doppelverbindungen derselben mit den Aldehyden, insofern uns dadurch ein einfaches Mittel geboten ist, einmal zur Erkennung der Aldehyde, dann aber auch zur Reindarstellung derselben auf bedeutend leichtere Weise, als dies bisher der Fall war.

Schwefligsaures Aethyloxyd, Schwefligsäureäther, $C_4H_5O \cdot SO_2 = (C_4H_5)_2 \left. \begin{matrix} S_2O_2 \\ \end{matrix} \right\} O_4$ wurde 1846 von Ebelmen und Bouquet dargestellt durch Einwirkung von absolutem Alkohol auf Chlorschwefel. Am besten bringt man den Chlorschwefel in eine tabulirte Retorte und setzt den absoluten Alkohol tropfenweise hinzu, so lange noch eine heftige Reaction stattfindet, begleitet von Wärmeentwicklung, Entbindung von Chlorwasserstoffsäure und einer reichlichen Abscheidung von Schwefel, und destillirt darauf mit eingesenktem Thermometer. Bei ungefähr $80^\circ C.$ kommt die Flüssigkeit ins Sieden; zuerst gehen Alkohol und Dämpfe von Chlorwasserstoffsäure über; zwischen 150° und $170^\circ C.$ destillirt das schwefligsaure Aethyloxyd über und wird gesondert aufgefangen. Dieses wird durch wiederholte Destillation leicht rein, und constant bei $160^\circ C.$ siedend erhalten.

Das schwefligsaure Aethyloxyd ist ein farbloses Liquidum von 1,085 specif. Gewicht bei $16^\circ C.$, von eigenthümlich pfeffermünzartigem, ätherischem Geruch und anfangs kühlendem, nachher brennendem Geschmack, mit einem Nachgeschmack von schwefliger Säure. Die Dampfdichte beträgt 4,78. Diese Verbindung ist mit Alkohol in allen Verhältnissen mischbar, und wird daraus durch Wasser wieder gefällt, zerlegt sich jedoch, mit letzterem in Berührung, nach und nach in schweflige Säure und Alkohol. Sie lässt sich schwer und nur durch vorhergehendes Erwärmen entzünden und verbrennt mit bläulicher Flamme. Von trockenem Chlorgas wird der Schwefligsäureäther schon im zerstreuten Lichte, unter Entwicklung von Chlorwasserstoffsäure, zersetzt; zur vollständigen Zersetzung ist jedoch intensives Sonnenlicht erforderlich. Die Zersetzungsproducte sind vorzüglich Kohlensesquichlorid, C_2Cl_3 , Trichloracetoxychlorid, $(C_4O_2Cl_4)$ und Chlorschwefelsäure, SO_2Cl ; die beiden ersten Körper sind als secundäre Zersetzungsproducte des Trichloracetoxybichlorids: C_4Cl_5O , zu betrachten.

Schwefligsaures Ammoniumoxyd, neutrales: $NH_4O \cdot SO_2 + HO$. Zur Darstellung desselben leitet man, nach Muspratt, schweflige Säure und Ammoniakgas, beide im feuchten Zustande, in absoluten Alkohol; nach etwa 10 Minuten erfüllt sich die ganze Flüssigkeit mit weissen seideglänzenden Krystallen dieses Salzes, welche zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Es reagirt stark alkalisch, besitzt einen unangenehmen kaustischen Geschmack und löst sich nur sehr langsam in Wasser auf. Die Krystalle werden an der Luft anfangs feucht, später aber wieder trocken, indem sie sich in schwefelsaures

Salz verwandeln. Das Salz giebt beim Erhitzen erst Wasser, dann Ammoniak und verwandelt sich in saures Salz.

Saures Salz: $\text{NH}_4\text{O} \cdot 2 \text{SO}_2$. Wird beim Erhitzen des vorigen als seidenartiges Sublimat erhalten; ausserdem schlägt sich dasselbe als feiner Gries nieder, wenn man feuchtes Ammoniakgas und Schwefligsäuregas zusammen in Aether leitet. Es ist wasserfrei, reagirt nicht auf Pflanzenfarben, verliert an der Luft einen grossen Theil der schwefligen Säure und verwandelt sich nach einiger Zeit fast völlig in schwefelsaures Ammoniumoxyd. Das saure schwefligsaure Ammoniumoxyd löst sich in Wasser und Alkohol leicht auf und besitzt einen kühlenden Salzgeschmack. Beim Erhitzen in einer Röhre beschlägt sich der obere Theil derselben mit Wasser; schweflige Säure entweicht, und an den Wänden condensirt sich ein schönes Salz, vielleicht $2(\text{H}_3\text{N} \cdot \text{SO}_2) + \text{HO}$ oder $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2 + \text{H}_3\text{N}$ (Muspratt). — Leitet man schweflige Säure in Ammoniakflüssigkeit bis zum Verschwinden jedes Geruches, und fügt dann absoluten Alkohol hinzu, so scheidet sich nach einiger Zeit eine glänzende, weisse Krystallmasse ab, welche, über Schwefelsäure getrocknet, alkalisch reagirt und schwach nach Ammoniak riecht; die Zusammensetzung dieser Verbindung ist: $2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2) + \text{H}_3\text{N} + 3 \text{HO}$ (Muspratt).

Schwefligsaures Antimonoxyd, $\text{SbO}_3 \cdot 3 \text{SO}_2$, wird, nach Berzelius, erhalten durch Digeriren von Antimonoxyd mit schwefliger Säure, oder auch durch Einleiten gasförmiger schwefliger Säure in Antimonchlorid. Es bildet ein weisses unlösliches Pulver.

Schwefligsaurer Baryt, $\text{BaO} \cdot \text{SO}_2$, entsteht, nach Muspratt, durch doppelte Zersetzung von schwefligsaurem Natron mit salpetersaurem Baryt als weisses geschmackloses Pulver. Aus einer Lösung in erwärmter wässriger schwefliger Säure krystallisirt das Salz in sechsseitigen Prismen, welche sich an der Luft nicht verändern. Beim Erhitzen unter Luftabschluss hinterlässt es, nach Rammelsberg, schwefelsauren Baryt und Schwefelbarium.

Schwefligsaure Beryllerde, $\text{Be}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_2$, wird erhalten durch Auflösen von Beryllerdehydrat in schwefliger Säure. Das Salz ist in Wasser leicht löslich und wird beim Kochen nicht zersetzt.

Schwefligsaures Bleioxyd, $\text{PbO} \cdot \text{SO}_2$, wird dargestellt entweder durch Wechselzersetzung oder durch Einleiten von schwefliger Säure in eine Bleizuckerlösung. Es ist ein weisses, unlösliches, wasserfreies Pulver, welches beim Glühen schweflige Säure abgiebt und sich in ein Gemenge von schwefelsaurem Bleioxyd und Schwefelblei verwandelt. Man hat es als Surrogat für Bleiweiss empfohlen (Richardson).

Schwefligsaures Ceroxydul, $\text{CeO} \cdot \text{SO}_2$, wird erhalten durch Auflösen von kohlen-saurem Ceroxydul in wässriger schwefliger Säure. Es krystallisirt in Nadeln (Klaproth).

Schwefligsaures Chromoxyd, $2 \text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_2 + 16 \text{HO}$, entsteht, nach Danson, wenn man frisch gefälltes Chromoxydhydrat in Wasser suspendirt und einen Strom von schwefliger Säure durchleitet. Aus der klaren Lösung scheidet sich das Salz als gelbes Pulver ab. Nach Muspratt löst sich Chromoxyd leicht in wässriger schwefliger Säure, aus welcher Lösung durch Alkohol, oder auch schon bei gelindem Erhitzen ein grünlich weisses Pulver niederfällt, welches beim Erhitzen schweflige Säure entwickelt. — Nach Berthier bildet sich beim Einleiten von schwefliger Säure in eine Lösung von neutralem

chromsaurem Kali ein brauner Niederschlag, welcher sich allmählig grün färbt und zu einer grünen Flüssigkeit auflöst, aus welcher sich beim Kochen ein basisches Salz niederschlägt.

Schwefligsaures Didymoxyd: $\text{DiO} \cdot \text{SO}_2 + 2 \text{HO}$. Man löst stark geglühtes, in Wasser suspendirtes Didymoxyd durch Einleiten von schwefliger Säure auf; die rosenrothe Lösung trübt sich beim Erhitzen unter Abscheidung eines voluminösen, leichten Niederschlags, welcher sich beim Erkalten wieder auflöst. Verjagt man dagegen die überschüssige schweflige Säure durch Kochen, so wird der Niederschlag pulverig und röthlich weiss, und löst sich nun nicht mehr beim Erkalten auf (Marignac).

Schwefligsaures Eisenoxyd. Das neutrale Salz, $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_2$, ist in fester Form nicht dargestellt. Setzt man zu einer schon sehr verdünnten Eisenoxydsalzlösung die Lösung eines schwefligsauren Alkalis, so entsteht eine blutrothe Lösung von schwefligsaurem Eisenoxyd; ebenso löst sich in Wasser vertheiltes Eisenoxydhydrat beim Einleiten von schwefliger Säure, oder auch das frisch gefällte Eisenoxydhydrat in wässriger schwefliger Säure zu einer solchen blutrothen Flüssigkeit auf. Diese rothe Farbe verschwindet jedoch bald wieder, indem in Folge der desoxydirenden Wirkung der schwefligen Säure schwefelsaures Eisenoxydul entsteht. Ein halbsaures Salz, $2 \text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot 3 \text{SO}_2$, schlägt Alkohol aus jener Lösung als einen gelbbraunen wasserhaltigen Niederschlag zu Boden, welcher sich an der Luft zu löslichem schwefelsaurem Eisenoxyd oxydirt (Berzelius). Nach Koene suspendirt man zur Darstellung dieses Salzes frisch gefälltes Eisenoxydhydrat in Wasser, und leitet, während man das Gefäss mit einer Kältemischung umgiebt, einen Strom von schwefliger Säure hindurch. Das klare Filtrat wird mit dem gleichen Volumen 90- bis 95procentigen Alkohol versetzt und der entstandene Niederschlag mit Alkohol ausgewaschen und über Schwefelsäure getrocknet. Man erhält auf diese Weise einen strohgelben zerreiblichen Körper, welcher durch Wasser in schweflige Säure und drittelsaures Salz zerlegt wird, nach und nach an der Luft zu einem syrupartigen, rubinrothen Liquidum zerfließt, und zuletzt wieder zu durchscheinenden Schüppchen eintrocknet.

Drittelsaures Salz, $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 + 6 \text{HO}$, entsteht durch Behandlung des vorigen Salzes mit Wasser. Lässt man die Auflösung des Eisenoxyds in schwefliger Säure mehrere Tage an der Luft stehen, so schlägt sich dieses Salz als rothbrauner Niederschlag mit 7 Aeq. Wasser zu Boden (Muspratt, Koene). Wird dagegen jene Lösung zum Sieden erhitzt, so fällt ein strohgelber ocherartiger Niederschlag nieder, welcher, nach Koene, $3 \text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 + 7 \text{HO}$ ist, und an der Luft keine Veränderung erleidet.

Setzt man zu der blutrothen Lösung, welche entsteht, wenn man Eisenoxydhydrat in Wasser suspendirt und einen Strom schwefliger Säure hindurchleitet, Aetzkali, so entsteht ein gelber krystallinischer Niederschlag, welcher, nach Muspratt, eine Doppelverbindung von drittelschwefligsaurem Eisenoxyd und neutralem schwefligsaurem Kali, $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_2) + 5 \text{HO}$, ist.

Eine andere Verbindung mit saurem schwefligsaurem Kali, $\text{Fe}_2 \text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 + \text{KO} \cdot 2 \text{SO}_2$, bildet sich, nach Koene, wenn man das alkoholische Filtrat von der Bereitung des halbsauren Salzes mit sehr

verdünnter Kalilauge versetzt. Es bildet einen nach dem Trocknen intensiv gelben Niederschlag.

Schwefligsaures Eisenoxydul, $\text{FeO} \cdot \text{SO}_2 + 3\text{HO}$, wird neben einer äquivalenten Menge unterschwefligsaurem Eisenoxydul erhalten durch Auflösen von Eisenfeile in wässriger schwefliger Säure, unter Luftabschluss, (Fordos und Gélis). Beim Verdampfen dieser Lösung in Vacuum über Schwefelsäure schießt zuerst das schwefligsaure Eisenoxydul in blassgrünen Krystallen an, oder man kann es auch durch luftfreien Alkohol aus dieser Lösung in Gestalt eines weissen Pulvers niederschlagen. Man erhält das Salz ebenfalls durch Auflösen von frisch gefälltem kohlensaurem Eisenoxydul in schwefliger Säure. Die fast farblosen Krystalle lösen sich nur schwierig in Wasser, in reichlicher Menge aber in wässriger schwefliger Säure, und verwandeln sich an trockener Luft langsam, an feuchter sehr schnell in schwefelsaures Salz (Muspratt).

Schwefligsaures Goldoxyd-Kali: $\text{AuO}_3 \cdot 3\text{SO}_2 + 5(\text{KO} \cdot \text{SO}_2) + 5\text{HO}$, oder auch $\text{KO} \cdot \text{AuO}_3 + 4(\text{KO} \cdot 2\text{SO}_2) + 5\text{HO}$. Diese Verbindung wird erhalten, wenn man zu einer vorher schwach alkalisch gemachten Lösung von goldsaurem Kali tropfenweise eine Lösung von schwefligsaurem Kali setzt. Hierbei färbt sich die Lösung braun und das obige Doppelsalz scheidet sich in schönen gelben Krystallnadeln ab. Nach Fremy könnte diese Verbindung eine aus Gold, Schwefel und Sauerstoff bestehende Säure enthalten und als goldschwefligsaures Kali betrachtet werden. Das Salz ist unlöslich in alkalischer Flüssigkeit; in Wasser löst es sich unter Zersetzung, indem schweflige Säure frei wird und eine Abscheidung von Gold stattfindet. Säuren wirken gleichfalls zersetzend. Beim Erhitzen hinterläßt es Gold und schwefelsaures Kali (Fremy).

Schwefligsaures Goldoxydul-Natron, $\text{AuO} \cdot \text{SO}_2 + 3(\text{NaO} \cdot \text{SO}_2) + 5\text{HO}$, ist eine farblose Flüssigkeit, welche durch Alkohol niedergeschlagen, bei auffallendem Lichte gelb wie Knallgold, bei durchfallendem Lichte roth wie Goldpurpur erscheint. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in der Lösung einen Niederschlag von der Farbe des chromsauren Bleioxyds und bildet mit Bleisalzen eine rothe, vollkommen unlösliche Verbindung (Himly).

Schwefligsaures Iridiumoxydul (saures) mit Chlorkalium: $\text{IrO} \cdot 2\text{SO}_2 + 3\text{KCl}$. Diese von Claus entdeckte Doppelverbindung wird erhalten durch Behandlung des Doppelsalzes von zweifach-schwefligsaurem Iridiumoxydul und schwefligsaurem Kali mit Chlorwasserstoffsäure. Aus der hellgelben Lösung krystallisirt jenes Doppelsalz beim Abdampfen in blassgelben Prismen, welche sich sehr leicht in Wasser lösen, einen stechenden, etwas süßlich zusammenziehenden Geschmack besitzen und sich beim Glühen zerlegen, unter Entwicklung von schwefliger Säure und Zurücklassung eines Gemenges von Iridium, Chlorkalium und schwefelsaurem Kali.

Schwefligsaures Iridiumoxydul (saures) mit schwefligsaurem Kali: $\text{IrO} \cdot 2\text{SO}_2 + 3(\text{KO} \cdot \text{SO}_2) + 5\text{HO}$. Diese Verbindung bildet sich bei der Einwirkung von schwefligsaurem Kali auf Kaliumiridiumsesequichlorid neben mehreren anderen Verbindungen. Zur Darstellung derselben löst man 1 Thl. Kaliumiridiumsesequichlorid in 12 Thln. Wasser, vermischt die Flüssigkeit mit einer Lösung von $\frac{1}{2}$ Thl. kohlensaurem Kali, welche zuvor vollkommen mit schwefliger

Säure neutralisirt worden ist, und erhitzt in einer Porcellanschale, bis die olivengrüne Farbe der Flüssigkeit in Roth übergegangen ist. Nachdem nach einigen Tagen die rothe Verbindung ($2\text{KO} \cdot \text{SO}_2 + 2\text{KCl} + \text{IrO} \cdot \text{S}_2\text{O}_4\text{Cl}$) herauskrystallisirt ist, dampft man die Mutterlauge mit einem grossen Ueberschusse von schwefligsaurem Kali auf ein geringes Volumen ein, wobei sich obige Verbindung als weisses Pulver abscheidet. Dasselbe wird auf einem Filter so lange mit destillirtem Wasser ausgewaschen, bis das Waschwasser mit Chlorbarium einen in Chlorwasserstoffsäure löslichen Niederschlag giebt. Im reinen Zustande bildet diese Doppelverbindung ein weisses, krystallinisches, in Wasser fast unlösliches, geschmackloses Pulver, welches von Chlorwasserstoffsäure, unter Entwicklung von schwefliger Säure, leicht in die vorige Verbindung verwandelt wird. Das Salz löst sich in Kalihydrat, und aus dieser Lösung scheidet sich nach längerem Erhitzen blaues Iridiumoxydhydrat aus (Claus).

Schwefligsaures Kadmiumoxyd, $\text{CdO} \cdot \text{SO}_2$. Vertheilt man kohlen-saures Kadmiumoxyd in Wasser und leitet einen Strom schwefliger Säure hindurch, so erhält man beim Abdampfen der Lösung das wasserfreie Salz in undeutlich krystallinischer Form (Rammelsberg). Setzt man zu der Lösung des kohlen-sauren Salzes in schwefliger Säure absoluten Alkohol, so entsteht ein thonerdeähnlicher Niederschlag; lässt man diesen in der Flüssigkeit stehen, so setzt sich das obige Salz nach und nach in schönen silberglänzenden Krystallen ab, welche 2 Aeq. Krystallwasser enthalten, in Wasser wenig löslich sind und von verdünnten Säuren leicht aufgenommen werden (Muspratt). Das Salz oxydirt sich sehr langsam und hält sich in einem verschlossenen Glase Monate lang unverändert. Beim Erhitzen entwickelt es schweflige Säure und hinterlässt einen gelblichen Rückstand von Kadmiumoxyd, Schwefelkadmium und schwefelsaurem Kadmiumoxyd. Das schwefligsaure Kadmiumoxyd bildet sich auch beim Auflösen von Kadmium in schwefliger Säure, allein hierbei entsteht immer gleichzeitig Schwefelkadmium (Fordos und Gélis).

Schwefligsaures Kadmiumoxyd-Ammoniak, $2(\text{CdO} \cdot \text{SO}_2) + \text{H}_3\text{N}$, bildet sich, nach Rammelsberg, beim Auflösen des vorigen Salzes in flüssigem Ammoniak und scheidet sich beim Erkalten als krystallinisches Pulver oder in kleinen, glänzenden Prismen ab, welche nach Ammoniak riechen, und durch Wasser zersetzt werden, indem sich kadmiumfreies schwefligsaures Ammoniak auflöst. Muspratt konnte diese Verbindung nicht erhalten.

Schwefligsaures Kadmiumoxyd-Ammoniumoxyd, $\text{CdO} \cdot \text{SO}_2 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2$, wird, nach Schüler, erhalten, indem man eine Lösung von Chlorkadmium mit überschüssigem Ammoniak bis zur Lösung des anfangs entstandenen Niederschlags versetzt, und diese Lösung mit reiner schwefliger Säure sättigt. Hierbei scheidet sich das Doppelsalz als weisser krystallinischer Niederschlag aus, welcher in reinem Wasser, selbst beim Kochen, fast unlöslich ist. Die Krystalle erscheinen unter dem Mikroskope als rhombische Prismen. Verdünnte Chlorwasserstoffsäure entwickelt daraus schweflige Säure, während Kalilauge schon in der Kälte Ammoniak frei macht. An der Luft erhitzt, entlässt die Verbindung schwefligsaures Ammoniumoxyd, während ein Gemenge von Kadmiumoxyd mit schwefelsaurem Salze zurückbleibt.

Schwefligsaures Kali, 1) neutrales: $\text{KO} \cdot \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. Zur

Darstellung dieses Salzes leitet man einen Strom Schwefligsäuregas durch eine verdünnte Auflösung von kohlensaurem Kali, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, und bringt die Lösung unter eine Glocke über Schwefelsäure. Nach einigen Tagen hat sich das Salz in grossen schiefen Rhombenocäedern ausgeschieden. Die Krystalle zerfliessen etwas an der Luft, lösen sich sehr leicht in Wasser, wenig in Alkohol, reagiren stark alkalisch und besitzen einen bitteren Geschmack. Beim Erhitzen blähen sie sich auf, und in höherer Temperatur entweicht schweflige Säure, während ein Rückstand von schwefelsaurem Kali gemengt mit Schwefelkalium und etwas freiem Kali bleibt (Muspratt).

2) Saures Salz, $\text{KO} \cdot \text{SO}_2 + \text{HO} \cdot \text{SO}_2$, entsteht durch Uebersättigen einer warmen ziemlich concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali mit schwefliger Säure; beim Erkalten oder auf Zusatz von absolutem Alkohol schlägt es sich als eine weisse Masse von Krystallnadeln nieder. Lässt man die Flüssigkeit in einer verkorkten Flasche mehrere Wochen stehen, so schiessen daraus grössere rhombische Prismen des Salzes an. Diese Verbindung hat einen unangenehmen schwefligen Nachgeschmack, reagirt neutral, verliert an der Luft fortwährend einen Theil der Säure und verwandelt sich nach längerer Zeit in neutrales schwefelsaures Kali. Beim Abdampfen ihrer Lösung erhält man, indem gleichfalls ein Theil der Säure entweicht, ein Gemenge von saurem und neutralem Salze, und nach länger fortgesetztem Kochen bleibt nur das letztere zurück (Muspratt, Rammelsberg).

3) Wasserfreies saures Salz, $\text{KO} \cdot 2\text{SO}_2$, wird erhalten, indem man einen Strom schwefliger Säure durch eine warme concentrirte Lösung von kohlensaurem Kali leitet, bis das Aufbrausen aufhört und die Flüssigkeit eine grünliche Farbe annimmt. Das Salz setzt sich alsdann beim Erkalten in harten körnigen Krystallen ab, welche auf einem Filter gesammelt, mit Alkohol ausgewaschen und zwischen Fliesspapier getrocknet werden. Es löst sich sehr langsam in Wasser, in Aether gar nicht und in Alkohol sehr wenig, besitzt einen nicht unangenehmen Salzgeschmack und ist luftbeständig. Beim Erhitzen giebt es schweflige Säure und Schwefel, während schwefelsaures Kali zurückbleibt (Muspratt).

Schwefligsaurer Kalk, $\text{CaO} \cdot \text{SO}_2$, fällt als weisser unlöslicher Niederschlag beim Vermischen der Lösungen von schwefligsaurem Natron mit Chlorecalcium. Vertheilt man denselben in Wasser und leitet einen Strom schwefliger Säure durch die Flüssigkeit, so krystallisirt nach mehrtägigem Stehen der Lösung über Schwefelsäure das wasserhaltige Salz in sechsseitigen Prismen mit 2 Aeq. Wasser aus (Muspratt), nach Rammelsberg ist es $2(\text{CaO} \cdot \text{SO}_2) + \text{HO}$.

Anstatt des oben erwähnten Niederschlages kann man auch kohlensauren Kalk in Wasser suspendiren und so lange schweflige Säure hindurchleiten, bis die Kohlensäure vollständig ausgetrieben ist, wobei das Salz als weisses krystallinisches Pulver zurückbleibt (Rammelsberg). Der schwefligsaurer Kalk besitzt einen zusammenziehenden Schwefelgeschmack, überzieht sich an der Oberfläche mit feinen, seideglänzenden Efflorescenzen von schwefelsaurem Kalk und giebt beim Erhitzen Wasser, schweflige Säure und Schwefel, mit Zurücklassung von Gyps und Schwefelcalcium (Muspratt, Rammelsberg).

Schwefligsaures Kobaltoxydul: $\text{CoO} \cdot \text{SO}_2$. Kohlensaures Kobaltoxydul löst sich, in Wasser suspendirt, leicht beim Einleiten

von schwefliger Säure. Behandelt man die Lösung mit Alkohol, so fällt ein rother flockiger Niederschlag, welcher, nach Muspratt, wahrscheinlich neutrales Salz mit 1 Aeq. Wasser ist. Aus der aufgekochten Lösung oder aus der Lösung von in Wasser vertheiltem Kobaltoxydulhydrat in schwefliger Säure erhielt Muspratt, nachdem die Lösung aufgekocht worden und in einer verschlossenen Flasche zum Erkalten stehen gelassen war, rothe körnige Krystalle mit 5 Aeq. Krystallwasser. Dampft man diese rothe Auflösung in einer Retorte in einem Strom von Wasserstoffgas ein, so setzen sich, unter Entwicklung von schwefliger Säure, kleine pfirsichblüthrothe Krystalle ab, welche in Wasser fast unlöslich sind und 3 Aeq. Wasser enthalten (Rammelsberg). Wenn bei fortgesetztem Abdampfen keine Ausscheidung jenes Salzes mehr stattfindet und der Inhalt nach dem Erkalten nicht mehr nach schwefliger Säure riecht, so tritt dieses von Neuem ein, sobald das Erhitzen wieder beginnt; gleichzeitig schlägt sich ein hellrosenrothes Pulver nieder, welches sich an der Luft sehr rasch bräunt und wahrscheinlich ein basisches Salz ist (Rammelsberg). Uebergiesst man das pfirsichblüthrothe Salz mit Ammoniak, so wird es blau und löst sich theilweise mit rothbrauner Farbe unter Zurücklassung eines grünen Körpers. Alkohol schlägt aus der Lösung ein gelbes, krystallinisches Pulver nieder, welches Ammoniak, schweflige Säure und wahrscheinlich Kobaltoxyd, Co_2O_3 , enthält (Rammelsberg).

Schwefligsaures Kupferoxydul, $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$. Kupferoxydulhydrat verwandelt sich beim Uebergiessen mit wässriger schwefliger Säure in braunrothes schwefligsaures Kupferoxydul (Böttger).

Chevreul, sowie später Muspratt hielten das rothe Salz, welches beim Zusammentreffen von Kupferoxyd mit wässriger schwefliger Säure entsteht, für schwefligsaures Kupferoxydul, und Boursou glaubte dieses Salz erhalten zu haben durch Wechselwirkung der Lösungen von zweifach-schwefligsaurem Kali und Kupfervitriol. Allein Rammelsberg erkannte zuerst, dass jenes rothe Salz nicht reines schwefligsaures Kupferoxydul, sondern ein Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul und schwefligsaurem Kupferoxyd sei (s. d. S. 602).

Nach den neuesten Untersuchungen von Rogojski wird das reine schwefligsaure Kupferoxydul erhalten, wenn man das Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul und schwefligsaurem Ammoniumoxyd in Wasser suspendirt und anhaltend Schwefligsäuregas hindurchleitet. Dabei verwandelt sich jenes Salz in ein unlösliches mennigrothes Pulver, welches sich beim Sieden der Flüssigkeit als rothes, aus mikroskopischen, octaëdrischen Krystallen bestehendes Pulver abscheidet, dessen Zusammensetzung ist: $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz gleicht im Aeussern dem rothen Doppelsalze, ist aber heller, nur in der Krystallform deutlich von demselben verschieden, wie sich unter dem Mikroskope leicht erkennen lässt. Das schwefligsaure Kupferoxydul erscheint in deutlichen quadratischen Säulen oder Octaëdern, während das Doppelsalz in schiefen Prismen krystallisirt. In Chlorwasserstoffsäure wird dieses Salz in Kupferchlorür verwandelt und von Ammoniak zu einer farblosen Flüssigkeit aufgelöst, ohne im ersten Falle Kupferchlorid und im zweiten Falle eine blaue Lösung zu bilden.

Schwefligsaures Kupferoxydul-Ammoniumoxyd, $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2$, von Rogojski dargestellt. Fügt man zu einer Lösung von schwefligsaurem Ammoniak eine Lösung von schwefelsaurem

Kupferoxyd, so entsteht ein braungelber, im Ueberschusse der Kupfer-
vitriollösung besonders beim Erwärmen wieder verschwindender Nie-
derschlag. Aus dieser Lösung scheidet sich obige Verbindung in
farblosen oder gelblichen das Licht stark brechenden Blättchen
aus; ist die Lösung concentrirt, so entsteht ein körniger rehfar-
biger Niederschlag. Dieselbe Verbindung erhält man sehr leicht,
wenn man schwefelsaures Kupferoxyd durch überschüssiges schweflig-
saures Ammoniumoxyd zersetzt und in die braune Flüssigkeit bis zur
Entfärbung schweflige Säure einleitet; alsdann scheiden sich dieselben
farblosen Blättchen ab. Oder auch, man löst schwefligsaures Kupfer-
oxydul-Kupferoxyd in Ammoniak und leitet einen Strom von schwefli-
ger Säure durch die Flüssigkeit, wobei man jedoch die schweflige
Säure nicht zu lange einwirken lassen darf, weil das Doppelsalz eine
Veränderung erleidet, indem sich schwefligsaures Kupferoxydul bildet
(Rogojski). Am schönsten erhält man die Blättchen, wenn man nicht
Schwefligsäuregas durch die erwähnten Lösungen leitet, sondern wenn
man letztere in wässrige schweflige Säure giesst (Otto). Dieses Salz
ist wahrscheinlich identisch mit dem schon von Böttinger dargestell-
ten schwefligsauren Kupferoxydul-Ammoniumoxyd, $2(\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2) +$
 $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2 + 2\text{HO}$. Er erhielt dasselbe, indem er eine Lösung von
Kupfervitriol mit einem grossen Ueberschusse von schwefligsaurem
Ammoniumoxyd und so viel schwefliger Säure versetzte, dass keine
Fällung entstand, und dann gelinde erwärmte. Hierbei schied sich
das Salz in farblosen, stark lichtbrechenden Blättchen aus.

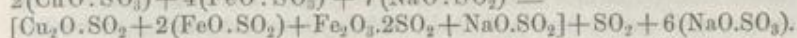
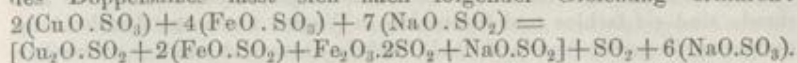
Das Doppelsalz löst sich nicht in kaltem Wasser; beim Sieden mit
Wasser wird schweflige Säure entwickelt und Kupferoxydul abgeschie-
den; bei Einwirkung von Schwefelsäure zersetzt sich dasselbe sogleich
in schwefelsaures Kupferoxyd und metallisches Kupfer. In einer Lö-
sung von schwefelsaurem Kupferoxyd verwandelt es sich sogleich in das
rothe Doppelsalz von schwefligsaurem Kupferoxydul-Oxyd (s. S. 602).

Ein anderes Doppelsalz von der Formel $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + 7(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2)$
 $+ 10\text{HO}$ entsteht, nach Péan de Saint-Gilles, durch Behandlung
von Kupferchlorür mit einem Ueberschusse von schwefligsaurem Am-
moniumoxyd; es krystallisirt in prismatischen Nadeln. An feuchter
Luft absorbirt dasselbe rasch Sauerstoff, färbt sich dabei blau und riecht
nach Ammoniak; durch Sättigen der Lösung dieses Salzes mit schwefli-
ger Säure entsteht die von Böttinger und Rogojski dargestellte
Doppelverbindung: $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2$. Péan de Saint-
Gilles konnte durch längere Einwirkung auf dieses letztere Salz das
schwefligsaure Kupferoxydul nicht erhalten.

Schwefligsaures Kupferoxydul-Eisenoxydul-Eisenoxyd-
Natron, $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + 2(\text{FeO} \cdot \text{SO}_2) + \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SO}_2 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_2$
 $+ 16\text{HO}$, wurde von A. Stromeyer¹⁾ dargestellt. Diese Verbindung
entsteht, wenn man eine Auflösung von 2,49 Grm. (2 Aeq.) Kupfer-
vitriol und 5,56 Grm. (4 Aeq.) Eisenvitriol in 100 CC. Wasser mit
einer Lösung von neutralem schwefligsaurem Natron versetzt. Der
anfangs entstehende Niederschlag löst sich wieder auf zu einer dunkel-
purpurrothen Flüssigkeit, aus welcher sich nach einigen Stunden die
obige Verbindung in kleinen schwarzen Krystallen absetzt, welche bei
durchfallendem Lichte dunkel purpurroth erscheinen. Die Bildung

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CIX. S. 237.

des Doppelsalzes lässt sich nach folgender Gleichung erklären:



— Setzt man der purpurrothen Lösung noch schweflige Säure hinzu, so geht die Farbe in Hellgrün über; bei längerem Stehen an der Luft färbt sich jedoch die Flüssigkeit von oben nach unten wieder purpurn und scheidet schliesslich jene Krystalle ab, welche getrocknet und zerrieben ein kastanienbraunes Pulver liefern. Bei 100°C. getrocknet, hält das Salz noch 4 Aeq. Wasser zurück. Es löst sich leicht in verdünnter Schwefelsäure mit blauer Farbe, ohne dass dabei eine Abscheidung von metallischem Kupfer stattfindet, indem sich nämlich Eisenoxyd zu Oxydul reducirt und auf Kosten des hierbei frei werdenden Sauerstoffes, das Kupferoxydul zu Kupferoxyd oxydirt. In verdünnter Chlorwasserstoffsäure löst sich die Verbindung bei gewöhnlicher Temperatur mit grüner Farbe, ohne Ausscheidung von Kupferchlorür. Erhitzt man aber, nach Zusatz von etwas Kochsalz, zum Kochen, so bildet sich, unter Entfärbung der Lösung, Kupferchlorür, welches im Kochsalz gelöst bleibt, und Schwefelsäure. Es löst sich in etwa 1000 Thln. Wasser. Beim Erhitzen im Wasserbade giebt das Salz viel Wasser ab, und färbt sich schwarzbraun; in höherer Temperatur entlässt es noch mehr Wasser nebst schwefliger Säure. Glüht man den Rückstand an der Luft und behandelt ihn dann mit Wasser, so erhält man eine Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd, schwefelsaurem Eisenoxydul und schwefelsaurem Natron, während Eisenoxyd mit sehr schön rother Farbe ungelöst zurückbleibt. Das Salz erleidet beim längeren Aufbewahren eine Zersetzung, indem sich viel Schwefelsäure darin erzeugt. — Eine directe Bestimmung des gebundenen Wassers war weder durch Erhitzen des Salzes mit chromsaurem Bleioxyde in einem Glasrohre, noch durch Eintrocknen mit einer Lösung von neutralem chromsaurem Kali und Glühen der Masse möglich, indem das erhaltene Wasser stets sauer reagirte und Schwefelsäure enthielt.

Schwefligsaures Kupferoxydul-Kali, $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_2)$, entsteht nach Chevreul und Muspratt, wenn man schwefligsaures Kali zu einer ziemlich concentrirten Lösung von schwefelsaurem oder salpetersaurem Kupferoxyde setzt. Es bildet einen gelblichen Niederschlag, der beim Kochen mit Wasser in die Verbindung $3(\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2) + 3(\text{CuO} \cdot \text{SO}_2) + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_2)$ übergeht. — Rammelsberg erhielt ein Doppelsalz von der Zusammensetzung $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + 8(\text{KO} \cdot \text{SO}_2) + 16\text{HO}$, ohne jedoch die Möglichkeit auszuschliessen, dass die Verbindung noch unverbundenes Kalisalz enthalten könne. Die Darstellung dieser Verbindung ist wegen der ausserordentlich leichten Zersetzbarkeit schwierig. Man digerirt den gelbbraunen, beim Vermischen eines Kupferoxydsalzes mit schwefligsaurem Kali in der Kälte entstehenden Niederschlag noch feucht mit einer concentrirten Lösung von schwefligsaurem Kali. Derselbe löst sich darin leicht zu einer farblosen Flüssigkeit auf, welche bei hinreichender Menge des Alkalis ohne Trübung gekocht werden kann. Aus dieser Auflösung scheidet sich auf Zusatz von Alkohol eine schwere Flüssigkeit ab, aus welcher das Doppelsalz im Vacuum über Schwefelsäure in undeutlichen Krystallen anschießt (Rammelsberg).

Diese Krystalle sind an der Luft sehr veränderlich, und überziehen sich, sobald sie aus der Mutterlauge herausgenommen werden, mit

einer grünen Schicht von schwefelsaurem Kupferoxyd; im frischen Zustande sind sie farblos und lösen sich in Wasser nur unter Abscheidung einiger grünen Flocken auf; bei 180° C. entweicht daraus schweflige Säure (Rammelsberg).

Schwefligsaures Kupferoxydul-Kupferoxyd: $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + \text{CuO} \cdot \text{SO}_2 + 2\text{HO}$ (Rammelsberg und Rogojski). Chevreul machte zuerst die Beobachtung, dass beim Zusammentreffen von Kupferoxyd mit wässriger schwefliger Säure allmählig schwefelsaures Kupferoxyd in Lösung geht, während ein rubinrothes, krystallinisches Salz sich ausscheidet, für welches er die Formel $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + 2\text{HO}$ aufstellte, und welches seitdem allgemein für schwefligsaures Kupferoxydul gehalten wurde. Muspratt gab ihm die Formel $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + \text{HO}$. Rammelsberg erkannte zuerst dass dieses Salz ein Doppelsalz von obiger Zusammensetzung sei und die Versuche von Rogojski haben dies vollkommen bestätigt.

Zur Darstellung dieses Doppelsalzes übergiesst man, nach Muspratt, frisch gefälltes Kupferoxydhydrat oder kohlenensaures Kupferoxyd mit wässriger schwefliger Säure, oder man leitet durch Wasser, worin jene suspendirt sind, Schwefligsäuregas. Anfangs entsteht eine blaugrüne Lösung, aus welcher sich beim Stehen oder Erwärmen das Salz in zinnoberrothen Krystallen oder als rothes krystallinisches Pulver ausscheidet, je nach der Concentration der Flüssigkeit. — Dieselbe Verbindung entsteht, nach Bourson, wenn man eine concentrirte Lösung von zweifach-schwefligsaurem Kali in eine Lösung von Kupfervitriol giesst, die Flüssigkeit von dem geringen Niederschlage abfiltrirt und dann allmählig gelinde erwärmt. Unter Entwicklung von schwefliger Säure scheidet sich das Doppelsalz in schönen rothen Krystallen ab.

Das Doppelsalz löst sich in Chlorwasserstoffsäure mit brauner Farbe, welche beim Verdünnen grün wird, indem sich gleichzeitig weisses Kupferchlorür ausscheidet; die Auflösung giebt mit Kali einen braungelben Niederschlag; mit Ammoniak färbt sie sich hellblau. Unter dem Mikroskop erscheint die Verbindung in Form von gelb durchscheinenden Prismen. Beim Erhitzen des Salzes in einer kleinen Retorte beginnt erst bei 200° C. die Zersetzung, indem Wasser und schweflige Säure entweichen und beim schwachen Glühen ein Rückstand von Kupferoxydul und schwefelsaurem Kupferoxyd bleibt. Im Wasserstoffstrome geglüht, bleiben metallisches Kupfer mit Spuren von Schwefelkupfer zurück.

Ein gelbes Doppelsalz von der Formel $\text{CuO} \cdot \text{SO}_2 + \text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + 5\text{HO}$ entsteht, nach Péan de Saint-Gilles, wenn man langsam einen Strom von schwefliger Säure durch eine Lösung von essigsäurem Kupferoxyd leitet. Es scheidet sich dabei als gelber, flockiger Niederschlag ab, welcher sich an trockener Luft nicht verändert, in Wasser unlöslich ist, sich aber in schwefliger Säure und Essigsäure unzersetzt löst. Dieselbe Verbindung entsteht auch bei Einwirkung von schwefligsaurem Alkali auf überschüssiges Kupferoxydsalz. Verdampft man die Lösung dieser gelben Verbindung, so scheidet sich die oben beschriebene rothe Verbindung aus (Péan de Saint-Gilles).

Schwefligsaures Kupferoxydul-Oxyd-Ammoniumoxyd: $(\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + \text{CuO} \cdot \text{SO}_2) + (\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2) + 5\text{HO}$. Vermischt man eine mit schwefliger Säure gesättigte concentrirte Lösung

von schwefligsaurem Ammoniumoxyd mit einer Kupfervitriollösung, so resultirt eine grüne Lösung, aus welcher sich nach einigen Stunden obige Verbindung in hellgrünen Krystallen abscheidet (Péan de Saint-Gilles).

Schwefligsaures Kupferoxydul-Oxyd-Kali, $3(\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2) + 3(\text{CuO} \cdot \text{SO}_2) + 2(\text{KO} \cdot \text{SO}_2)$, entsteht, nach Rogojski, beim Erhitzen von schwefelsaurem Kupferoxyd und schwefligsaurem Kali; es ist ein rother Niederschlag.

Schwefligsaures Kupferoxydul-Natron, $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2 + 5(\text{NaO} \cdot \text{SO}_2) + 38\text{HO}$, bildet sich, nach Muspratt, wenn man eine gemischte Lösung von schwefligsaurem Natron und schwefelsaurem Kupferoxyd mit Alkohol versetzt. Aus der hierbei sich abscheidenden röthlichen Flüssigkeit krystallisirt das Doppelsalz im Vacuum in schönen gelben Krystallen.

Schwefligsaures Lithion, $\text{LiO} \cdot \text{SO}_2 + 6\text{HO}$, wird durch Einleiten von Schwefligsäuregas in Wasser, worin kohlen-saures Lithion suspendirt ist, erhalten. Versetzt man die Lösung mit absolutem Alkohol, so scheidet sich das Salz ab, ebenso wenn man die überschüssige Säure durch Kochen verjagt. Es bildet weisse federartige Krystalle, welche an der Luft hellgelb werden (Danson).

Schwefligsaure Magnesia, $\text{MgO} \cdot \text{SO}_2 + 6\text{HO}$, bildet sich, nach Rammelsberg, wenn man kohlen-saure Magnesia in Wasser vertheilt, und einen Strom von schwefliger Säure hindurchleitet. Beim Abdampfen der Lösung erhält man kleine glänzende Krystalle des rhomboëdrischen Systems, welche sich in 20 Thln. kaltem Wasser lösen, und an der Luft allmählig in schwefelsaures Salz übergehen. Ueber 100°C . erhitzt, verlieren sie einen Theil des Krystallwassers, aber die ganze Menge desselben geht erst bei 200°C . fort, wobei das Salz sich zersetzt unter Entwicklung von schwefliger Säure. — Muspratt erhielt ein Salz mit 3 Aeq. Wasser nach demselben Verfahren, welches in schiefen rhombischen Prismen von unangenehmem, bitterlichem und erdigem Geschmack krystallisirte. Rammelsberg konnte dieses Salz nicht erhalten.

Schwefligsaures Magnesia-Ammoniumoxyd, $3(\text{MgO} \cdot \text{SO}_2) + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2 + 5\text{HO}$, wird, nach Rammelsberg, erhalten, wenn man eine Auflösung von Magnesia in schwefliger Säure mit überschüssigem Ammoniak versetzt, den entstandenen Niederschlag in schwefliger Säure löst und diese Lösung zur Krystallisation verdunstet. Anfangs krystallisirt schwefligsaure Magnesia, später aber auch das Doppelsalz aus, welches viel leichter löslich ist. — Ein Salz von der Zusammensetzung $3(\text{MgO} \cdot \text{SO}_2) + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2 + 18\text{HO}$ erhielt Rammelsberg aus der gemischten Lösung der einfachen Salze in klinorhombischen Krystallen. — Das Kali-Doppelsalz ist wegen der gleichen Löslichkeit mit der gleichzeitig gebildeten schwefligsauren Talkerde nicht vollständig rein zu erhalten, und bei dem Versuche, das Natron-doppelsalz darzustellen, wurden immer nur Krystalle von reiner Magnesia erhalten (Rammelsberg).

Schwefligsaures Manganoxydul: $\text{MnO} \cdot \text{SO}_2 + 2\text{HO}$, nach Rammelsberg $2(\text{MnO} \cdot \text{SO}_2) + 5\text{HO}$. Man erhält dieses Salz durch doppelte Zersetzung concentrirter Lösungen von essigsau-rem Manganoxydul und schwefligsaurem Natron, wobei es sich nach einiger Zeit abscheidet, oder besser, wenn man kohlen-saures Man-

ganoxydul in Wasser suspendirt und einen Strom schwefliger Säure hindurchleitet, worauf man die Lösung zum Sieden erhitzt und dann einige Tage in einer verkorkten Flasche ruhig stehen lässt. Auch durch Digeriren des kohlensauren Salzes mit einer gesättigten Auflösung von schwefliger Säure in Wasser kann das Salz erhalten werden. Es bildet ein röthlich weisses krystallinisches Pulver, welches anfangs geschmacklos scheint, hintennach aber einen widerlichen Metallgeschmack besitzt. In Wasser, Alkohol und Aether ist dasselbe unlöslich; an der Luft erhält es sich unverändert (Muspratt, John). In einer kleinen Retorte erhitzt, giebt das Salz Wasser und schweflige Säure aus und hinterlässt beim Rothglühen einen grünlich braunen, pulverigen Rückstand von Schwefelmangan, Manganoxyd und schwefelsaurem Manganoxydul (Rammelsberg).

Schwefligsaures Natron, neutrales, $\text{NaO} \cdot \text{SO}_2 + 7 \text{aq}$. Nach Rammelsberg erhält man das neutrale Salz leicht, wenn man zu einer warmen, mit schwefliger Säure gesättigten Lösung von kohlensaurem Natron noch eben so viel kohlensaures Natron setzt, als man angewendet hatte; es krystallisirt alsdann beim Erkalten sehr gut in klinorhombischen Krystallen aus; sie enthalten 7 Aeq. Krystallwasser. Das Salz ist in Wasser leicht löslich; aus der alkalisch reagirenden Lösung scheidet sich beim Erhitzen ein Salz ab (wahrscheinlich wasserfreies), welches beim Erkalten wieder verschwindet. In wässrigem Alkohol löst sich dasselbe nur unbedeutend; bei einer Temperatur von 150°C . verliert es den ganzen Wassergehalt und wird dabei weiss und durchsichtig, ohne zu schmelzen. In höherer Temperatur schmilzt das Salz ohne Gewichtsverlust zu einer gelbrothen Masse, aus welcher Alkohol Schwefelnatrium auszieht, während schwefelsaures Natron zurückbleibt. Ein neutrales Salz, $\text{NaO} \cdot \text{SO}_2 + 10 \text{aq}$., entsteht, nach Muspratt, durch Sättigen einer Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure bis zur sauren Reaction der Lösung und Stehenlassen über Schwefelsäure. Dieses Salz krystallisirt in grossen, schiefen Prismen, welche an der Luft schnell effloresciren und allmählig in schwefelsaures Natron übergehen. Es reagirt schwach alkalisch und besitzt einen kühlenden Schwefelgeschmack.

Vauquelin fand in einem neutralen Salze 8 Aeq. Wasser.

Saures Salz: $\text{NaO} \cdot \text{SO}_2 + \text{HO} \cdot \text{SO}_2$ (Muspratt). Wenn man eine Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefliger Säure warm übersättigt, so scheidet sich dasselbe beim Erkalten in kleinen glänzenden Prismen aus (Muspratt). Durch Alkohol wird es aus jener Lösung körnig gefällt. Das Salz riecht nach schwefliger Säure, reagirt sauer, schmeckt unangenehm schweflig und verwittert an der Luft sehr leicht, indem es sich in schwefelsaures Natron verwandelt.

Clark erhielt ein saures Salz mit 9 Aeq. Wasser.

Schwefligsaures Natron-Ammoniumoxyd, $2(\text{NaO} \cdot \text{SO}_2) + \text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{SO}_2 + \text{HO} \cdot \text{SO}_2 + 8 \text{HO}$, krystallisirt, nach Marignac, in dünnen klinorhombischen Tafeln.

Schwefligsaures Nickeloxydul: $\text{NiO} \cdot \text{SO}_2 + 6 \text{aq}$. Wenn man, nach Rammelsberg, frisch gefälltes Nickeloxydulhydrat in Wasser suspendirt und einen Strom schwefliger Säure durch die Flüssigkeit leitet, so erhält man eine grüne Lösung, welche beim Verdampfen im Wasserbade eine undeutliche krystallinische Salzmasse absetzt. Durch allmähliche Verdunstung erhielt Muspratt das Salz in schönen Tetraedern

krystallisirt. Dasselbe ist unlöslich in reinem, löslich in schwefligsäurehaltigem Wasser und wird beim Erhitzen mit Wasser undurchsichtig, wahrscheinlich in Folge der Bildung von wasserfreiem Salz oder eines andern Hydrats.

Ein Salz, $\text{NiO} \cdot \text{SO}_2 + 4\text{aq.}$, wird, nach Muspratt, erhalten, wenn man die Lösung des Nickeloxydulhydrats in schwefliger Säure aufkochen lässt; es scheidet sich alsdann in kleinen, grünen Krystallen ab, welche in Wasser fast unlöslich sind. Metallisches Nickel wird von wässriger schwefliger Säure aufgelöst unter Bildung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Salz; beim Verdunsten der Lösung krystallisirt das erstere mit 6 Aeq. Wasser aus (Fordos und Gélis).

Schwefligsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $2(\text{NiO} \cdot \text{SO}_2) + 3\text{H}_3\text{N} + 6\text{HO}$, schlägt sich aus einer Lösung von schwefligsaurem Nickeloxydul in Ammoniak auf Zusatz von Alkohol nieder als ein krystallinischer Niederschlag von hellblauer Farbe. In wenig Wasser löst sich diese Doppelverbindung zu einer hellblauen Flüssigkeit, welche durch mehr Wasser oder beim Erwärmen getrübt wird (Rammelsberg).

Schwefligsaures Osmiumoxydul- (saures) Chlorkalium, $\text{OsO} \cdot 2\text{SO}_2 + 3\text{KCl}$, von Claus erhalten durch Behandeln der folgenden Verbindung mit Chlorwasserstoffsäure; es bildet ein braunrothes, krystallinisches Salz von scharfem Geschmack und ist sehr löslich in Wasser.

Schwefligsaures Osmiumoxydul-Kali, $\text{OsO} \cdot 2\text{SO}_2 + 3(\text{KO} \cdot \text{SO}_2) + 5\text{HO}$, entsteht, wenn man das Kalium-Osmiumchlorid mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali erhitzt. Anfangs nimmt die Lösung hierbei eine dunkle, später hellrosenrothe Farbe an und entfärbt sich zuletzt fast vollkommen; gleichzeitig schlägt sich die obige Verbindung in Gestalt eines Pulvers nieder, welches gesammelt und ausgewaschen wird. Sie bildet ein leichtes, magnesiaähnliches, weisses bis schwach rosaroths Pulver, bestehend aus kleinen, zarten Krystallschuppen. In Wasser ist das Salz sehr schwer löslich, ohne besondern Geschmack, und wird bei 180°C. zerlegt (Claus).

Schwefligsaures Platinoxid, $\text{PtO}_2 \cdot 2\text{SO}_2$, wird, nach Döbereiner, erhalten durch Auflösen von Platinoxid in schwefliger Säure. Die farblose Lösung giebt nach dem Verdunsten eine weisse, gummiartige Masse, löslich in Wasser und Weingeist, und von stark saurer Reaction. In hoher Temperatur zerfällt das Salz in metallisches Platin und wasserfreie Schwefelsäure. Aus einer Lösung von Goldchlorid schlägt dieses Salz das Gold metallisch nieder, und die Lösung enthält dann Platinchlorid und Schwefelsäure; mit schwefligsauren Alkalien giebt es farblose Doppelsalze. Das schwefligsaure Platinoxid wird weder von Schwefelsäure, noch von Chlorwasserstoffsäure zersetzt.

Schwefligsaures Platinoxidul, $\text{PtO} \cdot \text{SO}_2$, wird erhalten, wenn man frisch gefälltes Platinoxidul in Wasser suspendirt, in die Flüssigkeit einen Strom schwefliger Säure leitet und luftdicht verschlossen stehen lässt. Das Oxydul löst sich alsdann nach und nach mit braungrüner Farbe. Mit schwefligsauren Alkalien bildet das Salz farblose Doppelverbindungen.

Schwefligsaures Platinoxidul-Ammoniumoxyd, $\text{PtO} \cdot \text{SO}_2 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2 + \text{HO}$, von Liebig entdeckt und von Böckmann

analysirt. Zur Darstellung desselben reducirt man eine Platinchlorid-Lösung mittelst schwefliger Säure zu Chlorür, neutralisirt die mit schwefliger Säure gesättigte Flüssigkeit mit Ammoniak und fällt das Salz durch Alkohol aus, worauf es in Wasser wieder gelöst und durch Umkrystallisiren gereinigt wird. Dasselbe ist leicht löslich in Wasser und krystallisirt aus dieser Lösung in langen, platten, weissen Nadeln.

Schwefligsaures Platinoxydul-Kali, $\text{PtO} \cdot 2\text{SO}_2 + 3(\text{KO} \cdot \text{SO}_2) + 2\text{HO}$, entsteht beim Erhitzen von Kaliumplatinchlorid mit einer Lösung von schwefligsaurem Kali und Verdampfen der farblosen Flüssigkeit. Es ist ein dem entsprechenden Osmiumsälze sehr ähnliches, weisses schwerlösliches fast geschmackloses Pulver, welches durch Chlorwasserstoffsäure in Kaliumplatinchlorid verwandelt wird (Claus).

Schwefligsaures Platinoxydul-Natron, $\text{PtO} \cdot \text{SO}_2 + 3(\text{NaO} \cdot \text{SO}_2) + 3\text{HO}$, von Litton und Schnedermann dargestellt. Dasselbe wird erhalten, wenn man eine wässrige Lösung von Platinchlorid durch schweflige Säure zu Chlorür reducirt, die Flüssigkeit vollkommen mit schwefliger Säure sättigt und genau mit kohlensaurem Natron neutralisirt, worauf sich das Doppelsalz als ein voluminöser, fast farblos Niederschlag ausscheidet. Im trockenen Zustande bildet es ein weisses amorphes Pulver, welches beim Befeuchten einen Stich ins Gelbe bekommt. In kaltem Wasser löst es sich nur in geringer Menge, mehr beim Erwärmen; in Alkohol ist es unlöslich. Aus der wässrigen Lösung wird dasselbe durch Kochsalz, Salmiak, Chlorbarium und salpetersaures Silberoxyd unverändert niedergeschlagen. Zwischen 180° und 200° C. verliert das Doppelsalz sein chemisch gebundenes Wasser und kann alsdann, ohne Veränderung zu erleiden, bis 240° C. erhitzt werden; in höherer Temperatur nimmt es eine dunklere Farbe an und wird beim Glühen vollständig zersetzt. In der Lösung dieses Salzes kann das Platin durch gewöhnliche Reagentien nicht nachgewiesen werden; dagegen wird es durch concentrirte Säuren zersetzt, welche daraus die schweflige Säure austreiben und ein Doppelsalz von Natron und Platinoxydul bilden. Von Cyankalium wird es aufgelöst und in Kalium-Platincyannür verwandelt (Litton und Schnedermann).

Ein anderes Doppelsalz von der Zusammensetzung $\text{PtO} \cdot \text{SO}_2 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_2 + \text{HO}$ wird erhalten, wenn man eine Lösung des vorigen Salzes in verdünnter Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure in gelinder Temperatur verdunsten lässt. Indem die schweflige Säure entweicht, schlägt sich das neue Salz als ein gelbes Pulver nieder. Dasselbe ist in Wasser ziemlich leicht löslich und wird aus dieser Lösung durch Kochsalz nicht niedergeschlagen; die wässrige Lösung reagirt schwach sauer. Im Uebrigen verhält es sich wie das vorhergehende Doppelsalz (Litton und Schnedermann).

Schwefligsaures Quecksilberoxyd. Man war früher der Ansicht, dass durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Quecksilberoxyd neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul sich bilde, und dass ein schwefligsaures Salz des Quecksilbers gar nicht existire. Rammeisberg hat dagegen auf diese Weise schon früher das schwefligsaure Quecksilberoxydul erhalten, und Péan de Saint-Gilles hat mehrere schwefligsaure Salze dargestellt, in welchen Quecksilberoxyd enthalten ist. Ausserdem fand derselbe, dass die Flüssigkeit von der

Einwirkung der schwefligen Säure auf in Wasser vertheiltes Quecksilberoxyd, unmittelbar nach der weissen Färbung des letzteren abfiltrirt, weder Schwefelsäure noch Quecksilberoxydul enthält, wie Rammeisberg gefunden hatte, sondern schwefligsaures Quecksilberoxyd; nach einigen Augenblicken aber scheidet sich aus dieser Lösung ein weisser Niederschlag aus, welcher ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und schwefelsaurem Quecksilberoxyd ist.

Zur Darstellung des neutralen Salzes mischt man eine syrupdicke Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxyd, welche einen Ueberschuss an Basis enthält, mit einer verdünnten Lösung von schwefligsaurem Alkali. Der so erhaltene weisse schwere käsige Niederschlag schwankt in seiner Zusammensetzung zwischen neutralem schwefligsaurem Quecksilberoxyd, $\text{HgO} \cdot \text{SO}_2$, und basischem Salz, $2\text{HgO} \cdot \text{SO}_2$, je nachdem das angewendete salpetersaure Quecksilberoxyd mehr neutrales oder basisches Salz enthielt. Das neutrale Salz, $\text{HgO} \cdot \text{SO}_2$, ist sehr leicht zersetzbar; beim Kochen mit Wasser verwandelt es sich in ein Gemenge von schwefelsaurem Quecksilberoxydul und metallischem Quecksilber. — Das basische Salz, $2\text{HgO} \cdot \text{SO}_2$, lässt sich fast ganz rein erhalten; bei geringem Erwärmen des trockenen Salzes oder beim Kochen des feuchten Salzes mit Wasser wird es, ohne Aenderung der procentischen Zusammensetzung, in neutrales schwefelsaures Quecksilberoxydul verwandelt: $2\text{HgO} \cdot \text{SO}_2 = \text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ (Péan de Saint-Gilles). — Andere Quecksilberoxydsalze, als das salpetersaure, scheinen unter denselben Umständen kein schwefligsaures Quecksilberoxyd zu bilden, indem sie durch die schwefligsauren Alkalien reducirt oder aufgelöst werden (Péan de Saint-Gilles).

Saures schwefligsaures Quecksilberoxyd, $\text{HgO} \cdot \text{HO} \cdot 2\text{SO}_2$, bildet sich, nach Wicke, beim Uebergiessen von festem Quecksilberchlorid mit saurem schwefligsaurem Natron. Es scheidet sich dabei als weisses, krystallinisches, aus mikroskopischen Würfeln bestehendes Pulver ab. Das Salz löst sich ziemlich leicht in Wasser. Die Lösung scheidet beim Erwärmen metallisches Quecksilber aus; sie wird in der Kälte nur durch Kali unter Abscheidung eines hellgelben basischen Salzes, durch Ammoniak erst beim Erwärmen unter Bildung eines weissen Niederschlages, durch kohlen saure Alkalien gar nicht gefällt.

Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Ammoniumoxyd: $\text{HgO} \cdot \text{SO}_2 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_2$. Dieses Salz schießt aus einer siedend mit Quecksilberoxyd gesättigten Lösung von zweifach-schwefligsaurem Ammoniumoxyd nach dem Verdunsten in gelinder Wärme in grossen wasserhellen weichen tafelförmigen Krystallen an. Dieselben zersetzen sich am Lichte unter Ausscheidung von Quecksilberkügelchen; auch in gut verschlossenen Gefässen findet diese von Schwärzung begleitete Zersetzung statt. Die wässerige Lösung erleidet schon in der Kälte nach und nach Zersetzung, unter Bildung eines grauen Niederschlages; beim Kochen findet diese Zersetzung augenblicklich statt unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung metallischen Quecksilbers. Mit Kalilauge giebt sie einen weissen Niederschlag von $2(\text{HgO} \cdot \text{SO}_2) + \text{NH}_3 + 2\text{HO}$ (Hirzel).

Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali, $\text{HgO} \cdot \text{SO}_2 + \text{KO} \cdot \text{SO}_2 + \text{HO}$, scheidet sich aus der Mischung gesättigter Lösungen von schwefligsaurem Kali und Quecksilberchlorid ab in Form von

kleinen weissen bündelartig gruppirten Nadeln. Das Salz löst sich wenig in kaltem Wasser, die Lösung reagirt neutral (Péan de Saint-Gilles).

Schwefligsaures Quecksilberoxyd-Natron, $\text{HgO} \cdot \text{SO}_2 + \text{NaO} \cdot \text{SO}_2 + \text{HO}$, wird erhalten, wenn man Quecksilberchlorid zu einem Ueberschusse von schwefligsaurem Natron giebt. Beim Eindampfen der Flüssigkeit krystallisirt das Doppelsalz in kleinen rhomboëdrischen Tafeln aus, deren Lösung neutral reagirt und durch Jodkalium nicht gefällt wird (Péan de Saint-Gilles). — Ein anderes Doppelsalz von der Zusammensetzung $2(\text{HgO} \cdot \text{SO}_2) + \text{NaO} \cdot \text{SO}_2 + \text{HO}$ entsteht bei Anwendung heissgesättigter Lösungen von schwefligsaurem Natron und überschüssigem Quecksilberchlorid unter Abscheidung von etwas Quecksilberchlorür. Nach dem Filtriren der noch heissen Flüssigkeit scheidet sich beim Erkalten dieses Doppelsalz als eine compacte aus undeutlichen Krystallnadeln bestehende Masse aus. Dasselbe ist leichter löslich als das vorhergehende; die Lösung reagirt alkalisch, und Jodkalium fällt daraus die Hälfte des Quecksilbergehaltes; Kali fällt beim Erhitzen den vierten Theil des darin enthaltenen Quecksilbers aus (Péan de Saint-Gilles).

Schwefligsaures Quecksilberchlorid-Ammoniumoxyd, $3 \text{Hg Cl} + 2(\text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{SO}_2)$, scheidet sich aus einer Mischung der Lösungen von schwefligsaurem Ammoniumoxyd und Quecksilberchlorid in perlmutterglänzenden Krystallblättchen ab; am reichlichsten aber durch Zusatz einer heiss gesättigten Quecksilberchloridlösung zu einer kalten Lösung des schwefligsauren Ammoniumoxyds. Wird die Verbindung mit Wasser bis zum Sieden erhitzt, so findet eine Entwicklung von schwefliger Säure und Ausscheidung von Quecksilberchlorür statt (Péan de Saint-Gilles).

Schwefligsaures Quecksilberoxydul, saures: $2 \text{Hg}_2 \text{O} \cdot 3 \text{SO}_2$ oder $3 \text{Hg}_2 \text{O} \cdot 4 \text{SO}_2$. Wenn man, nach Rammelsberg, frisch gefälltes gut ausgesüßtes Quecksilberoxyd mit Wasser übergiesst und einen Strom schwefliger Säure hineinleitet, so verwandelt sich das gelbe Pulver allmählig in weisses schwefligsaures Quecksilberoxydul. Es fängt beim Auswaschen schon an, sich gelblich zu färben; beim Trocknen wird es graubraun, entwickelt den Geruch nach schwefliger Säure und oxydirt sich sehr rasch in schwefelsaures Salz, unter Abscheidung metallischen Quecksilbers. Beim Erhitzen in einem unten zugeschmolzenen Glasröhrchen wird das Salz weiss, schmilzt zu einer braunrothen Flüssigkeit, entwickelt viel schweflige Säure und giebt ein Sublimat, theils aus schwefelsaurem Oxydulsalze, theils aus metallischem Quecksilber bestehend. Mit Wasser gekocht, zerlegt es sich ebenfalls sehr schnell, unter Abscheidung von Quecksilber, und die Flüssigkeit enthält freie Schwefelsäure. In Salpetersäure löst es sich in der Wärme leicht unter Entwicklung von salpetriger Säure; mit Chlorwasserstoffsäure bildet dasselbe Quecksilberchlorür unter Entwicklung von schwefliger Säure. Wird das Salz mit Kalilauge digerirt: so enthält das von dem schwarzen Oxydul abfließende Filtrat nur schwefligsaures Kali (Rammelsberg).

Schwefligsaures Rutheniumoxydul-Kali, $\text{RuO} \cdot \text{SO}_2 + \text{KO} \cdot \text{SO}_2$, entsteht, nach Claus, als isabellgelber, pulveriger Niederschlag beim Kochen von Kaliumrutheniumchlorid mit schwefligsaurem

Kali. Wiederholt man das Auflösen und Abdampfen der Lösung dieser Verbindung öfters, so wird sie zuletzt fast ganz weiss.

Schwefligsaures Silberoxyd, $\text{AgO} \cdot \text{SO}_2$, wird erhalten durch Auflösen von Silberoxyd in schwefliger Säure oder durch Fällen eines Silberoxydsalzes mit schwefligsaurem Alkali oder mit wässriger schwefliger Säure. Das Salz setzt sich, je nach der Darstellung, in kleinen weissen glänzenden Krystallnadeln ab, oder bildet einen weissen, dem Chlorsilber ähnlichen Niederschlag. Die Krystalle verändern sich, nach Fourcroy, selbst nicht im Sonnenlichte. In Wasser löst sich das Salz nur sehr wenig; es besitzt einen unangenehmen Geschmack und nimmt, nach Muspratt, an der Luft eine dunkel purpurne und zuletzt schwarze Farbe an. Mit schwefligsauren Alkalien bildet es Doppelsalze.

Schwefligsaurer Strontian, $\text{SrO} \cdot \text{SO}_2$, schlägt sich als weisses geschmackloses Pulver nieder beim Vermischen von schwefligsaurem Alkali mit einem löslichen Strontiansalze. In Krystallkörnern wird dasselbe erhalten, wenn man den Niederschlag in wässriger schwefliger Säure auflöst, oder wenn man kohlen sauren Strontian in Wasser suspendirt und einen Strom schwefliger Säure durchleitet (Muspratt). Die Krystalle sind, nach Rammelsberg, flache rechtwinklige Tafeln mit zweiflächiger Zuspitzung. An der Luft verwandelt sich das Salz allmählig in schwefelsauren Strontian.

Schwefligsaure Thonerde, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 + 4\text{HO}$, wird, nach Gougginsperg, erhalten, wenn man frisch gefälltes Thonerdehydrat in kalter wässriger schwefliger Säure auflöst, oder Thonerdehydrat in Wasser suspendirt und einen Strom schwefliger Säure durchleitet. Die Thonerde löst sich bald auf, und beim Erhitzen der klaren Lösung schlägt sich obiges Salz als erdiges, weisses Pulver nieder, welches noch heiss abfiltrirt werden muss, da es sich beim Erkalten wieder auflöst. In reinem Wasser ist dasselbe unlöslich und geht an der Luft allmählig in schwefelsaure Thonerde über.

Schwefligsaures Titanoxyd schlägt sich, nach Berthier, beim Kochen einer Lösung von Titanoxydhydrat in wässriger schwefliger Säure nieder.

Schwefligsaures Uranoxyd, $\text{Ur}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2 + 3\text{HO}$, fällt in Gestalt eines schönen, hellgelben, flockigen Niederschlages zu Boden beim Versetzen des salpetersauren Salzes mit schwefligsaurem Ammoniumoxyd, oder auch wenn schweflige Säure durch in Wasser suspendirtes Uranoxydhydrat geleitet wird. Es ist sehr luftbeständig, und zersetzt sich beim Erhitzen in schweflige Säure und einen braunen Rückstand, welcher wahrscheinlich Uranoxyduloxyd ist (Muspratt).

Schwefligsaures Uranoxydul, $2\text{UrO} \cdot \text{SO}_2 + 2\text{HO}$, schlägt sich, nach Rammelsberg, mit graugrüner Farbe nieder beim Vermischen der Lösungen von Uranchlorür und schwefligsaurem Natron, unter Entwicklung von schwefliger Säure. Das Salz löst sich leicht in Säuren auf. Beim Erhitzen entweicht schweflige Säure und im Rückstande bleibt Uranoxyduloxyd.

Schwefligsaures Wismuthoxyd, $\text{Bi}_2\text{O}_3 \cdot \text{SO}_2$, wird, nach Danson, erhalten durch Schütteln von frisch gefälltem Wismuthoxyd mit einer concentrirten wässrigen Lösung von schwefliger Säure und längeres Stehenlassen der Mischung in einem verschlossenen Gefässe. Es bildet einen strohgelben, nach dem Trocknen weissen Niederschlag.

Die Verbindung entsteht auch, nach Muspratt, beim Durchleiten von schwefliger Säure durch das salpetersaure Salz.

Schwefligsaure Yttererde, $Y_2O_3 \cdot SO_2$, entsteht beim Digeriren von Yttererdehydrat mit wässriger schwefliger Säure, oder durch Fällen eines löslichen Yttererdesalzes mit schwefligsaurem Alkali. Es bildet ein weisses, in Wasser unlösliches, in schwefliger Säure theilweise lösliches Pulver. Beim Verdampfen dieser Lösung schießen Krystalle von schwefelsaurer Yttererde an (Berlin).

Schwefligsaures Zinkoxyd: $ZnO \cdot SO_2 + 2 HO$ (Fordos und Gélis. Muspratt), $2 (ZnO \cdot SO_2) + 5 HO$ (Rammelsberg). Beim Abdampfen einer Lösung von kohlen-saurem Zinkoxyd in schwefliger Säure krystallisirt dasselbe in kleinen, schwerlöslichen Prismen von unangenehmem, zusammenziehendem Geschmack. Das Salz wird auch erhalten, wenn man durch Wasser, in welchem Zinkoxyd suspendirt ist, schweflige Säure leitet. Die wässrige Lösung des schwefligsauren Zinkoxyds wird sowohl durch Alkohol als auch durch Aether in nadel-förmigen Krystallen gefällt. Die Krystalle verwandeln sich an der Luft rasch in schwefelsaures Zinkoxyd; beim Erhitzen entweichen Wasser und schweflige Säure, während schwefelsaures Zinkoxyd, Schwefelzink und Zinkoxyd zurückbleiben.

Schwefligsaures Zinkoxyd-Ammoniak, $2 (ZnO \cdot SO_2) + H_3N$, von Rammelsberg dargestellt durch Auflösen von schwefligsaurem Zinkoxyd in warmer Ammoniakflüssigkeit. Dampft man die Lösung bei gelinder Wärme etwas ein, so setzt sie sich in krystallini-schen Rinden ab. Diese Verbindung riecht nach Ammoniak und wird von Wasser zersetzt, indem sich schwefelsaures Ammoniumoxyd auflöst.

Schwefligsaure Zirkonerde ist ein weisses, in Wasser unlösliches Pulver, welches sich etwas in wässriger schwefliger Säure auflöst, aber beim Kochen dieser Lösung wieder niederfällt (Berthier).

III. Unterschwefelsäure

Hyposchwefelsäure, Dithionsäure¹⁾. *Acide hyposulfurique, hyposulfuric acid.* Zusammensetzung des für sich unbekanntes Anhydrids: S_2O_5 . Koene betrachtet dieselbe als $SO_3 \cdot SO_2$. Das Hydrat ist $HO \cdot S_2O_5 = \begin{matrix} S_2O_4 \\ H \end{matrix} \left. \vphantom{\begin{matrix} S_2O_4 \\ H \end{matrix}} \right\} O_2$. Sie wurde 1819 von Welter entdeckt bei Gelegenheit einer Untersuchung des Braunsteins mittelst schwefliger Säure, und von ihm und Gay-Lussac genauer untersucht. Sie bildet sich neben Manganoxydul beim Zusammenbringen von wässriger schwefliger Säure mit Manganhyperoxyd (Gay-Lussac). Ihre Bildung erfolgt nach der Gleichung: $MnO_2 + 2 SO_2 = MnO \cdot S_2O_5$. Vertheilt man 1 Thl. fein gepulverten Braunstein in 5 Thln. Wasser und leitet einen Strom von schwefliger Säure hindurch, so steigt die Temperatur der Flüssigkeit bis zu $50^\circ C.$, während gleichzeitig eine Abscheidung von braunem Manganoxydhydrat stattfindet. Neben dem unterschwefelsauren Manganoxydul

¹⁾ Literatur: Welter u. Gay-Lussac, *Annal. de chim. et de phys.* T. X, p. 312. — Heeren, *Annal. d. Phys. u. Chem.* Bd. VII, S. 55. — Rammelsberg, *Annal. d. Phys. u. Chem.* Bd. LVIII, S. 295; *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XLVIII, S. 207.

entsteht immer auch schwefelsaures Manganoxydul. Die Menge der erzeugten Schwefelsäure scheint um so grösser zu sein, je höher die Temperatur der Flüssigkeit und je gröber das Braunsteinpulver ist; sie beträgt auf 1000 Thle. Unterschwefelsäure 137 bis 370 Theile. Ist der Braunstein durch Manganoxydhydrat verunreinigt, so steigt die Menge der gebildeten Schwefelsäure noch höher; in diesem Falle entsteht auch etwas schwefligsaures Manganoxydul. — Die Unterschwefelsäure bildet sich ferner in geringer Menge bei der Behandlung von Uebermangansäure mit schwefliger Säure (Heeren).

Zur Darstellung der Unterschwefelsäure leitet man, nach Gay-Lussac, durch in Wasser vertheilten äusserst fein gepulverten Braunstein einen Strom von Schwefligsäuregas, und kühlt das Ganze während dieser Operation gut ab, um die Bildung von Schwefelsäure möglichst zu verhüten. Hierauf schlägt man durch überschüssiges Barytwasser oder Schwefelbarium das Manganoxydul sowie die gebildete Schwefelsäure nieder, filtrirt, leitet durch das Filtrat einen Strom von Kohlensäure und kocht, wobei sich der überschüssige Baryt vollständig abscheidet. Den in Lösung befindlichen unterschwefelsauren Baryt bringt man durch Eindampfen zum Krystallisiren, und giebt zu einer wässerigen Lösung von 100 Thln. derselben 29,5 Thle. Schwefelsäurehydrat, welches man vorher mit dem drei- bis vierfachen Gewichte verdünnt hat. Das Filtrat, welches die reine Säure enthält, wird zuerst durch gelindes Erwärmen, dann im Vacuum über concentrirter Schwefelsäure verdampft, bis das specif. Gewicht 1,347 beträgt. — Nach Heeren wendet man zur Darstellung der Unterschwefelsäure auf 5 Thle. Wasser 1 Thl. sehr fein gepulverten Braunstein an, fällt das Filtrat durch Schwefelbarium, schüttelt, um den Ueberschuss desselben zu zersetzen, die Flüssigkeit mit Kohlensäure, kocht darauf zur Verjagung von Schwefelwasserstoffgas und Kohlensäure, sowie zur Fällung des kohlen-sauren Baryts, und behandelt den erhaltenen unterschwefelsauren Baryt wie oben.

Die möglichst concentrirte Unterschwefelsäure ist ein wasserhaltiges geruchloses stark saures Liquidum von 1,347 specif. Gewicht; versucht man dieselbe noch weiter zu concentriren, so zerfällt sie in Schwefelsäure und schweflige Säure. Dieselbe Veränderung erleidet auch die verdünnte Säure in höherer Temperatur. Bei Luftzutritt verwandelt sich die Unterschwefelsäure, nach Heeren, allmählig in Schwefelsäure; Salpetersäure, Chlor und Mangansuperoxyd wirken in höherer Temperatur gleichfalls oxydierend.

Unterschwefelsaure Salze, Dithionsaure Salze, *Hypo-sulphates*. Die unterschwefelsauren Salze erhält man leicht durch Wechselersetzung des unterschwefelsauren Baryts mit den betreffenden schwefelsauren Salzen. Sie sind vorzugsweise von Heeren dargestellt und untersucht worden. Ihre Zusammensetzung wird durch die allgemeine Formel $RO \cdot S_2O_5$ oder $S_2O_4 \left\{ \begin{matrix} \\ R \end{matrix} \right\} O_2$ ausgedrückt. Bei den Salzen der Basen R_2O_3 setzt man auch wohl $r = \frac{2}{3}R$ und erhält dann die Formel: $S_2O_4 \left\{ \begin{matrix} \\ r \end{matrix} \right\} O_2$. Alle Salze der Unterschwefelsäure lösen sich in Wasser und zeigen sich sowohl im festen Zustande als in Lösung beständig; beim Erhitzen, zum Theil schon bei $100^\circ C.$, entwickeln sie 1 Aeq. schweflige Säure und lassen neutrales schwefelsaures Salz zurück, was die unterschwefelsauren Salze charakterisirt. Die Lö-

sungen derselben werden in der Siedhitze durch Salpetersäure oder Chlor oxydirt. Concentrirte Schwefelsäure entwickelt schon bei gewöhnlicher Temperatur aus den festen Salzen unter lebhaftem Aufbrausen Schwefligsäuregas; die Lösungen aber werden nach Zusatz von Schwefelsäure oder Chlorwasserstoffsäure erst beim Kochen in schweflige Säure und Schwefelsäure zersetzt, ohne dass eine Abscheidung von Schwefel stattfindet. Eine mit Schwefelsäure versetzte Lösung von übermangansaurem Kali wird beim Kochen mit der Lösung eines unterschwefelsauren Salzes entfärbt. Die eigenthümlichen Erscheinungen, welche einige unterschwefelsauren Salze unter dem Polarisationsmikroskop zeigen, sind namentlich von Grailich studirt.

Unterschwefelsaures Ammoniumoxyd, $\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + \text{HO}$, ist von Heeren dargestellt. Wird erhalten durch Vermischen einer Lösung von unterschwefelsaurem Baryt mit schwefelsaurem oder kohlen-saurem Ammoniumoxyd. Beim Verdunsten der Lösung schießt das Salz in undeutlichen haarförmigen, in Wasser sehr löslichen, in Alkohol unlöslichen Krystallen an.

Unterschwefelsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 2 \text{HO}$. Seine Darstellung ist oben beschrieben. Er krystallisirt beim Erkalten der heiss gesättigten Lösung. Beim freiwilligen Verdunsten erhält man ein Salz mit 4 Aeq. Krystallwasser in deutlichen, glänzenden Krystallen des monoklinometrischen Systems, welche an trockener Luft ziemlich rasch verwittern (Heeren, Marignac). Der unterschwefelsaure Baryt dient zur Darstellung der übrigen unterschwefelsauren Salze.

Unterschwefelsaure Baryt-Magnesia, $\text{BaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + \text{MgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 4 \text{HO}$, erhielt H. Schiff¹⁾ durch Ausfällen der Hälfte des Baryts aus dem unterschwefelsauren Baryt mittelst Schwefelsäure und Eindampfen der hierauf mit Magnesia gesättigten Lösung. Beim Erkalten scheidet sich das Doppelsalz in Krystalldrusen aus. Das Krystallwasser entweicht bei 90° C. vollständig.

Unterschwefelsaures Baryt-Natron, $\text{BaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + \text{NaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 6 \text{HO}$, entsteht, nach Schiff, durch Zersetzung des Barytsalzes mit einer berechneten Menge schwefelsauren Natrons.

Unterschwefelsaures Bleioxyd, $\text{PbO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 4 \text{HO}$, wird in grossen Krystallen erhalten durch Auflösen von kohlen-saurem Bleioxyd in wässriger Unterschwefelsäure. Die Krystalle gehören dem hexagonalen Systeme an und halten sich an der Luft unverändert, sie sind optisch einaxig und positiv (Nörrenberg). — Versetzt man die Lösung dieses Salzes mit einer zur vollständigen Zersetzung unzureichenden Menge von Ammoniak, so erhält man zarte Nadeln von halbsaurem Salz; ein Ueberschuss von Ammoniak scheidet ein noch weit basischeres Salz ab (Heeren).

Unterschwefelsaures Ceroxydul wird durch doppelte Zersetzung erhalten und ist krystallisirbar.

Unterschwefelsaures Chromoxyd, $\text{Cr}_2\text{O}_3 \cdot 3 \text{S}_2\text{O}_5$, wird durch Auflösen von Chromoxydhydrat in wässriger Unterschwefelsäure erhalten.

Unterschwefelsaures Didymoxyd wird durch doppelte Zersetzung erhalten und ist krystallisirbar.

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. CV, S. 239.

Unterschwefelsaures Eisenoxyd, basisches, entsteht, nach Heeren, bei der Behandlung von frisch gefälltem Eisenoxydhydrat mit wässriger Unterschwefelsäure, welche indessen nur wenig davon auflöst. Der grösste Theil verwandelt sich in braunes unlösliches basisches Salz.

Unterschwefelsaures Eisenoxydul, $\text{FeO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 5\text{HO}$, wird, nach Heeren, durch wechselseitige Zersetzung von Eisenvitriol und unterschwefelsaurem Baryt erhalten. Das Salz krystallisirt beim Verdampfen des Filtrats in schiefen rhombischen Säulen von der Farbe des Eisenvitriols.

Unterschwefelsaures Erbiumoxyd ist krystallisirbar und löst sich in Wasser auf.

Unterschwefelsaures Cadmiumoxyd wird als eine krystallinische, zerfliessliche Salzmasse erhalten durch Auflösen von kohlen-saurem Cadmiumoxyd in wässriger Unterschwefelsäure und Verdampfen der Lösung (Heeren). Dieses Salz löst sich in Ammoniak und liefert beim Erkalten ein Krystallmehl von der Zusammensetzung $\text{CdO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_3\text{N}$, gemengt mit Oxydhydrat (Rammelsberg).

Unterschwefelsaures Kali, $\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5$, bildet sich beim Vermischen von unterschwefelsaurem Baryt oder Manganoxydul mit der genau erforderlichen Menge von kohlen-saurem Kali (bei Anwendung des Barytsalzes kann schwefelsaures Kali verwendet werden), und krystallisirt beim Verdampfen aus. Die Krystalle sind luftbeständig, verknistern beim Erhitzen und zersetzen sich in höherer Temperatur in schweflige Säure und schwefelsaures Kali. Das Salz löst sich in 16 Thln. kaltem und $1\frac{1}{2}$ Thln. siedendem Wasser; in Alkohol ist es unlöslich (Heeren).

Unterschwefelsaurer Kalk, $\text{CaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 4\text{HO}$, wird wie das Barytsalz dargestellt. Die Lösung liefert beim Verdunsten luftbeständige Krystalle, welche in Alkohol unlöslich sind (Heeren). Die Krystalle sind optisch einaxig und negativ (Nörrenberg).

Unterschwefelsaures Kobaltoxydul, $\text{CoO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 6\text{HO}$, entsteht durch Wechselerzersetzung von schwefelsaurem Kobaltoxydul und unterschwefelsaurem Baryt. Beim Verdampfen scheidet sich das Salz in rosenrothen Krystallen aus (Heeren). — Durch Behandlung der Lösung dieses Salzes mit Ammoniakflüssigkeit und Verdampfen der Flüssigkeit erhält man, nach Rammelsberg, rothe Krystalle von unterschwefelsaurem Kobaltoxyd-Ammoniak, $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{S}_2\text{O}_5 + 5\text{H}_3\text{N}$, in Form von kleinen, rechtwinkligen Prismen, welche nach kurzer Zeit braun werden und ihren Glanz verlieren. Bei Behandlung der Krystalle mit Wasser erhält man eine röthliche Auflösung, welche neben freiem Ammoniak Unterschwefelsäure und etwas Kobalt enthält, und ausserdem einen grünen, flockigen Niederschlag, welcher sich in Chlorwasserstoffsäure schon in der Kälte unter Chlorentwicklung auflöst und Unterschwefelsäure enthält.

Unterschwefelsaures Kupferoxyd: $\text{CuO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 4\text{HO}$. Man erhält dieses Salz in Form von kleinen rhombischen Säulen durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurem Kupferoxyd und unterschwefelsaurem Baryt. Die Krystalle verwittern an der Luft (Heeren). — Ein basisches Salz von der Zusammensetzung $4\text{CuO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 4\text{HO}$ entsteht, nach Heeren, als blaugrüner Niederschlag, wenn man die Lösung des neutralen Salzes mit wenig Ammoniak versetzt.

Unterschweifelsaures Kupferoxyd-Ammoniak, $\text{CuO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_3\text{N}$, krystallisirt in dünnen tafelartigen violettblauen Prismen mit schiefer Endfläche, wenn man die Lösung des unterschweifelsauren Kupferoxydes mit Ammoniak übersättigt (Heeren). Schweizer¹⁾ erhielt diese Verbindung auch durch Zersetzung der Doppelverbindung von schwefelsaurem Ammoniumoxyd und Kupferoxyd-Ammoniak ($\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{SO}_3 + \text{CuO} \cdot \text{H}_3\text{N}$) mittelst unterschweifelsauren Baryts. Die Krystalle sind luftbeständig, lösen sich schwierig in kaltem Wasser, leichter in Wasser von 40° C. Eine Lösung dieser Verbindung giebt mit Chlorwasserstoffsäure einen hellgrünen, in Wasser unlöslichen Niederschlag, welcher, zwischen Fliesspapier getrocknet, die Zusammensetzung $2\text{CuCl} + 7\text{CuO} + 9\text{HO}$ zeigt. Eine grosse Menge Wasser zersetzt dieselbe in Kupferoxydhydrat, unterschweifelsaures Ammoniumoxyd und freies Ammoniak. Die trockene Verbindung verändert sich erst bei 160° C.; sie färbt sich dunkelgrün, während ein Theil des Ammoniaks entweicht und ein Theil der Unterschweifelsäure zu Schwefelsäure oxydirt wird (Schweizer).

Unterschweifelsaures Lanthanoxyd wird durch doppelte Zersetzung erhalten und ist krystallisirbar.

Unterschweifelsaures Lithion, $\text{LiO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{HO}$, wird durch Zersetzung von unterschweifelsaurem Baryt und schwefelsaurem Lithion erhalten. Es krystallisirt undeutlich, löst sich leicht in Wasser und ist in Alkohol unlöslich (Rammelsberg).

Unterschweifelsaure Magnesia, $\text{MgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 6\text{HO}$, krystallisirt beim Verdampfen einer aus unterschweifelsaurem Baryt und schwefelsaurer Magnesia gemischten Lösung in sechsseitigen luftbeständigen Säulen. Das Salz ist sehr leicht löslich in Wasser (Heeren).

Unterschweifelsaures Manganoxydul: $\text{MnO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 6\text{HO}$. Ueber die Darstellung siehe Unterschweifelsäure (S. 611). Durch vorsichtigen Zusatz von Barytwasser wird das gleichzeitig entstandene schwefelsaure Salz entfernt. Das Salz scheidet sich beim Verdunsten in rosenrothen, meistens undeutlichen Krystallen ab, welche sehr zerfliesslich sind (Marignac).

Unterschweifelsaures Natron, $\text{NaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{HO}$, wird wie das entsprechende Kalisalz erhalten, es krystallisirt beim Verdunsten der Lösung in grossen, luftbeständigen, wasserhellen, geraden rhombischen Säulen, schmeckt bitter, ist leicht löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol (Heeren). Es ist optisch zweiachsig, die Krystalle sind optisch positiv, zeigen eine beträchtliche Dispersion; der Winkel der Axen ist in der Luft bei Roth 126° 25', bei Violett 134° 40'.

Unterschweifelsaures Nickeloxydul, $\text{NiO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 6\text{HO}$, wird wie das Kobaltsalz erhalten; es scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in langen, dünnen Prismen von grüner Farbe aus. — Versetzt man die Lösung mit Ammoniak, so scheidet sich unterschweifelsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $\text{NiO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 3\text{H}_3\text{N}$, in Gestalt eines blauen Pulvers ab, welches aus einer Lösung in erwärmter Ammoniakflüssigkeit in schönen violblauen, zu Tafeln verkürzten Prismen auskrystallisirt. Durch Wasser wird diese Verbindung zersetzt.

Unterschweifelsaures Quecksilberoxydul, $\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_5$, bil-

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVII, S. 430.

det sich in Form von farblosen, undeutlichen Krystallen beim Abdampfen einer Lösung von frisch gefälltem Quecksilberoxydul in wässriger Unterschwefelsäure. In kaltem Wasser ist das Salz schwierig löslich, durch heisses Wasser wird es zersetzt. In höherer Temperatur zerfällt es in Quecksilber, schweflige Säure und schwefelsaures Salz (Rammelsberg). — Ein basisches Quecksilberoxydsalz scheint sich beim Digeriren von überschüssigem Quecksilberoxyd in wässriger Unterschwefelsäure zu bilden.

Unterschwefelsaures Silberoxyd: $\text{AgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{HO}$. Löst man kohlenaures Silberoxyd in wässriger Unterschwefelsäure, so krystallisirt das Salz in luftbeständigen, geraden rhombischen Säulen aus (Heeren). — Durch Auflösen des Salzes in warmer Ammoniakflüssigkeit erhält man kleine glänzende Krystalle von unterschwefelsaurem Silberoxyd-Ammoniak, $\text{AgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_3\text{N} + \text{HO}$ (Rammelsberg).

Unterschwefelsaurer Strontian, $\text{SrO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + \text{HO}$, wird wie das Barytsalz erhalten. Er schießt aus der Lösung in hexagonalen Krystallen an, welche sich an der Luft nicht verändern und in Wasser leicht löslich sind (Heeren). Die Krystalle zeigen schwache negative Doppelbrechung mit starker Dispersion des Lichts.

Unterschwefelsaures Terbiumoxyd krystallisirt aus der Lösung und ist in Wasser auflöslich.

Unterschwefelsaure Thonerde wird durch wechselseitige Zersetzung von schwefelsaurer Thonerde und unterschwefelsaurem Baryt erhalten. Die Lösung liefert beim Verdunsten kleine Krystalle, indessen bildet sich dabei eine beträchtliche Menge schwefelsaurer Thonerde (Heeren).

Unterschwefelsaures Yttriumoxyd krystallisirt aus der Lösung und ist in Wasser auflöslich.

Unterschwefelsaures Zinkoxyd: $\text{ZnO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 6\text{HO}$. Die durch Zusammenbringen von Zinkvitriol und unterschwefelsaurem Baryt erhaltene Lösung dieses Salzes liefert nur selten deutliche Krystalle, welche in Wasser sehr leicht löslich sind (Heeren). Löst man das Salz in concentrirter Ammoniakflüssigkeit, so erhält man beim Erkalten kleine Säulen von unterschwefelsaurem Zinkoxyd-Ammoniak, $\text{ZnO} \cdot \text{S}_2\text{O}_5 + 2\text{H}_3\text{N}$ (Rammelsberg).

IV. Unterschweifige Säure ¹⁾.

Dithionige Säure; Schwefeloxyd; geschwefelte schweflige Säure; *Acide hyposulfureux*; *Acidum hyposulfuricum*. Zusammensetzung: S_2O_2 ; als Hydrat: $\text{HO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2$; die Säure lässt sich auch als eine Schwefelsäure betrachten, in welcher 1 Aeq. Sauerstoff durch Schwefel vertreten ist $\text{HO} \cdot \text{SO}_2\text{S}$ (Koene) oder $\begin{matrix} \text{S}_2\text{O}_4 \\ \text{H}_2 \end{matrix} \text{O}_2\text{S}_2$. Diese

¹⁾ Literatur: Gay-Lussac, Annal. de chim., T. LXXXV, p. 199; Herschel, Ed. Phil. Journ., T. I, p. 8 u. 396; T. II, p. 154; Kessler: Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXIV, S. 274; Annal. d. Pharm. Bd. LXVIII, S. 231; Vohl, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCIV, S. 237; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1856, S. 304; J. W. Slater, Chem. Gaz.: 1856, p. 369; Pharm. Centralbl. 1855, S. 801; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXVII, S. 175.

Säure ist bis jetzt im freien Zustande noch nicht bekannt; sie zerfällt bei den Versuchen, sie aus ihren Salzen durch eine stärkere Säure abzuscheiden, in schweflige Säure und Schwefel, nach der Gleichung: $S_2O_3 = SO_2 + S$. — Gay-Lussac stellte im Jahre 1813 zuerst die Ansicht auf, dass in den unterschwefligsauren Salzen eine niedrigere Oxydationsstufe als die schweflige Säure enthalten sei und nannte dieselbe *Acide hyposulfureux*. Diese Ansicht wurde durch Ed. Herschel 1820 bestätigt. — Die unterschweflige Säure bildet sich aus der schwefligen Säure theils durch Entziehung von Sauerstoff, so bei Einwirkung von Zink auf wässrige schweflige Säure, leichter durch Behandlung von reinem oder schwefligsaurem Alkali mit Schwefel oder mit Alkalimetallsulfureten.

Unterschwefligsaure Salze, Dithionigsäure Salze, *hyposulfites*. Die unterschwefligsauren Salze der Basen RO sind nach der Formel: $RO.S_2O_3$ oder vielleicht: $\left. \begin{matrix} S_2O_4 \\ R_2 \end{matrix} \right\} O_2S_2$ zusammengesetzt;

bei den Salzen der Basen R_2O_3 setzt man auch wohl $r = \frac{2}{3}R$. Sie entstehen im Allgemeinen auf sehr mannigfaltige Weise. Nach Mitscherlich lösen sich einige Metalle wie Zink, Eisen u. s. w., in wässriger schwefliger Säure ohne Entwicklung von Wasserstoffgas auf, unter Bildung von schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Salz: $2Me + 3SO_2 = MeO.S_2O_3 + MeO.S_2O_2$. Unterschwefligsaure Salze entstehen ferner, wenn man neutrales schwefligsaures Alkali in concentrirter Lösung mit Schwefelblumen kocht; die Bildung erfolgt nach der Gleichung: $RO.SO_2 + S = RO.S_2O_3$ (Vauquelin). — Auch beim Kochen von Kalilauge oder Kalkmilch mit Schwefel, sowie beim Schmelzen von Alkalihydrat oder kohlen-saurem Alkali mit Schwefel bei mässiger Temperatur erhält man neben dem betreffenden Schwefelmetall gleichzeitig unterschwefligsaures Salz, z. B. $3RO + 12S = 2RS_2 + RO.S_2O_2$. Das hierbei entstehende Polysulfuret kann auf verschiedene Weise ebenfalls in unterschwefligsaures Salz umgewandelt werden. Lässt man z. B. die Auflösung desselben an der Luft stehen, so verschwindet die dem Supersulfurete eigenthümliche gelbe Farbe allmählig, indem der Sauerstoff der atmosphärischen Luft einen Theil des Schwefels oxydirt, während der überschüssig vorhandene Schwefel sich abscheidet. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $RS_2 + 3O = RO.S_2O_3 + 3S$. Eine gleiche Einwirkung übt der atmosphärische Sauerstoff auf andere Schwefelstufen der Alkalimetalle aus. Da die in dem Zweifach-Schwefelkalium und Zweifach-Schwefelnatrium enthaltene Menge Schwefel geradeauf zur Bildung von unterschwefligsaurem Salze hinreicht, so erfolgt in diesem Falle die Umwandlung ohne gleichzeitige Ausscheidung von Schwefel: $RS_2 + 3O = RO.S_2O_3$. Die Einfach-Schwefelalkalimetalle dagegen enthalten nicht die zur Bildung von unterschwefligsaurem Salze erforderliche Menge Schwefel; sie liefern daher unter der Einwirkung der atmosphärischen Luft zugleich auch kohlen-saures Salz: $2RS + 4O = RO.S_2O_3 + RO.CO_2$. — Nach Vauquelin kann die Umwandlung der Sulfurete der Alkalimetalle in unterschwefligsaures Salz auch auf die Weise bewerkstelligt werden, dass man in die Auflösung derselben gasförmige schweflige Säure leitet, oder nach und nach eine Lösung des betreffenden schwefligsauren Salzes hinzufügt bis zur vollständigen Entfärbung der Flüssigkeit. Gleichzeitig scheidet sich dabei eine beträchtliche Menge Schwe-

fel aus: $2RS_5 + 3SO_2 = 2(RO.S_2O_2) + 9S$; ferner: $2RS + 3SO_2 = 2(RO.S_2O_2) + S$. Die Zersetzung ist jedoch keineswegs so einfach; nach Mitscherlich wird dabei gleichzeitig Schwefelwasserstoff entwickelt und schwefligsaures Salz gebildet und der durch die Wechselwirkung von Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure abgeschiedene Schwefel tritt, nach Langlois, an das schwefligsaure Salz, so dass die Umsetzung durch folgendes Schema ausgedrückt wird: $2RS + 3SO_2 + 2HO = 2(RO.SO_2) + 2HS + SO_2$; hieraus bildet sich sodann: $2(RO.SO_2) + 3S + 2HO$, und endlich entsteht: $2(RO.S_2O_2) + 2HO + S$. Wenn man jedoch berücksichtigt, dass nach Ludwig's Beobachtung beim Erwärmen von wässriger schwefliger Säure mit Wasserstoffsulfid Pentathionsäure gebildet wird, so erscheint es sehr wahrscheinlich, dass diese Säure auch hier zu Anfang der Reaction entsteht, sich aber in der stark alkalischen Flüssigkeit alsbald in unterschweflige Säure umsetzt. Um bei diesem Prozesse die Entstehung von trithionsauren Salzen zu vermeiden, darf man keinen Ueberschuss an schwefliger Säure anwenden. —

Die Umwandlung der Sulfurete in unterschwefligsaures Salz kann endlich noch dadurch bewirkt werden, dass man in die noch heisse Lösung eine ebenfalls heisse Lösung von saurem chromsaurem Kali tröpfelt; hierbei scheidet sich grünes Chromoxyd ab. Die Umsetzung erfolgt nach der Gleichung: $2RS_5 + 4(RO.2CrO_3) = 5(RO.S_2O_2) + 4Cr_2O_3 + RO$ (Döpping, Kessler).

Die unterschwefligsauren Salze der Alkalien sowie das Kalk- und Strontiansalz sind leicht löslich in Wasser; das Baryt- und Bleioxydsalz lösen sich jedoch gar nicht oder nur schwierig. Ausser den Salzen der Alkalien und alkalischen Erden kennt man bis jetzt nur wenige einfache Salze der unterschwefligen Säure, da die Metallsalze ausserordentlich zur Zersetzung geneigt sind. Viel beständiger dagegen sind die Doppelverbindungen, welche Alkali und schweres Metalloxyd enthalten. Werden die Lösungen der unterschwefligsauren Salze mit einer Säure versetzt, so bleiben sie im ersten Augenblicke klar und entwickeln keinen besonderen Geruch; sehr bald tritt jedoch eine milchige Trübung von ausgeschiedenem Schwefel ein, während sich zugleich der Geruch nach schwefliger Säure bemerklich macht. Durch Erwärmung wird die Zersetzung beschleunigt, ist jedoch bei nicht allzu kleinen Mengen des unterschwefligsauren Salzes oft nach Verlauf von einigen Wochen noch nicht vollständig beendigt. — Der durch verdünnte Säuren aus den Aufösungen der unterschwefligsauren Salze abgeschiedene Schwefel besitzt immer eine deutlich gelbe Farbe; nur die Essigsäure scheidet denselben von weisser Farbe ab. Kohlensäuregas bewirkt keine Zersetzung. — Behandelt man ein unterschwefligsaures Salz in fester Form mit einigen Tropfen Chlorwasserstoffsäure oder einer anderen Säure, so entwickelt sich unter Aufbrausen Schwefligsäuregas; nimmt man die Operation auf einem Silberbleche vor, so wird die Stelle des Silbers, wo sich die befeuchtete Masse befindet, nach einiger Zeit geschwärzt. — Concentrirte Salpetersäure oxydirt die unterschweflige Säure in ihren Salzen zu Schwefelsäure, und wenn sich bei der Oxydation kein Schwefel ausgeschieden hat, so ist die Menge der gebildeten Schwefelsäure doppelt so gross, als zur Sättigung der Base, mit welcher die unterschweflige Säure verbunden war, zu einem neutralen Salze nothwendig ist. Die unterschwefligsauren Salze wer-

den durch eine Auflösung von übermangansaurem Kali in alkalischer Lösung unter Aufnahme von 4 Aeq. Sauerstoff in schwefelsaure Salze verwandelt; in saurer Lösung jedoch ist die Oxydation unvollständig (Péan de Saint-Gilles). — Beim Kochen der Lösungen für sich werden die unterschwefligsauren Salze nicht zersetzt; das Kalksalz jedoch spaltet sich in schwefligsauren Kalk und freien Schwefel. — Die unterschwefligsauren Salze sind unlöslich in Alkohol. — Durch Glühen unter Luftabschluss erleiden sie Zersetzung, diejenigen, deren Base ein fixes Alkali ist, verwandeln sich in ein Gemenge von schwefelsaurem Alkali und Schwefelmetall; die Salze mit einer alkalischen Erde als Base entwickeln etwas Schwefelwasserstoff und Schwefel und lassen einen Rückstand von schwefelsaurem Salz und Schwefelmetall, der sehr häufig noch beträchtliche Mengen schwefligsaures Salz enthält. Die Salze mit einem Oxyde der Schwermetalle liefern in der Regel nur Schwefelmetall, indem Schwefel und schweflige Säure entweichen. In dem Löthrohrverhalten stimmen die unterschwefligsauren Salze mit den schwefelsauren Salzen überein.

Die unterschwefligsauren Salze, und unter diesen besonders das Natronsalz, erleiden in neuerer Zeit in der Daguerreotypie und Photographie eine ausgedehnte Anwendung zur Entfernung des in der *Camera obscura* unzersetzt gebliebenen Jodsilbers. Sie besitzen nämlich die Eigenschaft frisch gefälltes Chlorsilber und Jodsilber zu einer süßlich schmeckenden Flüssigkeit aufzulösen. Man benutzt das unterschwefligsaure Natron ferner in der Technik (als Antichlor s. d. Art.), um aus mit Chlor gebleichten Waaren das Chlor vollständig zu entfernen; so wie auch als Beizen beim Zeugdruck. In der analytischen Chemie lässt sich das unterschwefligsaure Natron wegen der eigenthümlichen Zersetzung der Säure anstatt des Schwefelwasserstoffs als Fällungsmittel vieler Metalloxyde, sowie als Trennungsmittel vieler derselben von einander benutzen (Vohl, Slater). Setzt man eine wässrige Lösung von unterschwefligsaurem Natron zu einem Gemenge von verdünnter Chlorwasserstoffsäure und metallischem Zink, so tritt eine reichliche Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas ein, welches letztere wahrscheinlich grösstentheils aus dem Schwefel der bei der Zersetzung der unterschwefligen Säure entstehenden schwefligen Säure gebildet wird, während der bei dieser Zersetzung frei werdende Schwefel sich in zusammengeballten Flocken abscheidet. Um die Abscheidung einer zu grossen Menge von Schwefel zu vermeiden, darf man das Natronsalz erst hinzusetzen, wenn die Wasserstoffgasentwicklung bereits lebhaft im Gange ist (Vohl).

Unterschwefligsaures Ammoniumoxyd, $3(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2)$ + aq. (Rammelsberg), wird durch Wechselzersetzung erhalten, wenn man eine Lösung von unterschwefligsaurem Kalk mit kohlensaurem Ammoniumoxyd zusammenbringt. Beim Eindampfen scheidet sich das Salz in Nadeln oder rhombischen Tafeln aus, welche an der Luft schnell zerfliessen.

Unterschwefligsaurer Baryt: $\text{BaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2$ + aq. Man erhält dieses Salz in Form eines weissen Niederschlages beim Vermischen der Lösungen von unterschwefligsaurem Natron und essigsaurem Baryt. Um das Salz völlig auszuscheiden, setzt man etwas Alkohol hinzu und wäscht auch damit aus. Das Krystallwasser wird, nach H. Rose, hartnäckig zurückgehalten. Das wasserfreie Salz giebt bei Glühhitze

Schwefel aus und hinterlässt einen Rückstand von Schwefelbarium, schwefelsaurem und schwefligsaurem Baryt: $6(\text{BaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) = \text{BaS} + 2(\text{BaO} \cdot \text{SO}_2) + 3(\text{BaO} \cdot \text{SO}_3) + 6\text{S}$ (Rammelsberg).

Unterschwefligsaures Bleioxyd, $\text{PbO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2$, wird durch wechselseitige Zersetzung von essigsauerm oder salpetersauerm Bleioxyd mit einem löslichen unterschwefligsaurem Salze erhalten. Es bildet so einen weissen, in Wasser nur sehr wenig löslichen Niederschlag, löst sich aber in den Auflösungen der unterschwefligsauren Alkalien zu Doppelsalzen auf. Das Salz schwärzt sich beim Erhitzen und hinterlässt einen Rückstand von Schwefelblei und schwefelsaurem Bleioxyd, während schweflige Säure entweicht. Beim Erhitzen an der Luft verglimmt es wie Zunder.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Ammoniumoxyd, $\text{PbO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 2(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 5\text{HO}$ (Rammelsberg), entsteht durch Auflösen von unterschwefligsaurem Bleioxyd in unterschwefligsaurem Ammoniumoxyd und scheidet sich beim Verdunsten der Lösung in zu Tafeln verkürzten rhombischen Säulen aus. Das Doppelsalz löst sich unverändert in Wasser auf; die Lösung trübt sich jedoch nach einiger Zeit durch Ausscheidung von unterschwefligsaurem Bleioxyd. Beim Erhitzen bildet sich Schwefelblei.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Bariumoxyd ist schwer löslich und wird erhalten durch wechselseitige Zersetzung der Lösungen der Alkalidoppelsalze mit essigsauerm Baryt.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Kali: $\text{PbO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 2(\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 2\text{HO}$. Zur Darstellung desselben schüttelt man das frisch gefällte Bleisalz mit einer verdünnten Lösung von unterschwefligsaurem Kali. Beim Erkalten erstarrt alsdann die ganze Flüssigkeit zu einer Masse äusserst feiner seideglänzender Nadeln, welche sich so dicht an einander legen, dass man die krystallinische Beschaffenheit fast nicht wahrnimmt. Die Mutterlauge wird durch Auspressen entfernt; denn durch Umkrystallisiren aus Wasser kann die Verbindung nicht gereinigt werden, da sie vom Wasser eine partielle Zersetzung erfährt, indem sich das Bleisalz in glänzenden Krystallfittern ausscheidet. Auch muss man sich hüten, bei der Darstellung des Doppelsalzes die Lösungen zum Sieden zu erhitzen, weil sich in diesem Falle Schwefelblei bilden würde. Die Verbindung löst sich ohne Schwierigkeit in unterschwefligsaurem Kali auf, und in dieser Auflösung zeigt Schwefelsäure die Gegenwart des Bleies erst nach einiger Zeit an, wobei dann zugleich Schwefel mitniederfällt; durch schwefelsaure Salze dagegen wird die Lösung nicht gefällt.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Kalk, $\text{PbO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 2(\text{CaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 4\text{HO}$, fällt als krystallinisch-körniger Niederschlag zu Boden, wenn man die Lösung von unterschwefligsaurem Bleioxyd in unterschwefligsaurem Kalk mit Alkohol versetzt.

Unterschwefligsaures Bleioxyd-Natron wird wie das Kalidoppelsalz erhalten. — Das Strontiidoppelsalz ist nicht krystallisirbar; Alkohol fällt es aus seiner Auflösung in Form einer syrupartigen Masse.

Unterschwefligsaures Eisenoxydul, $2(\text{FeO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 5\text{HO}$ (Koene). Zur Darstellung dieses Salzes löst man metallisches Eisen in wässriger schwefliger Säure, scheidet aus dieser Lösung durch Verdampfen oder durch Zusatz von Alkohol das schwefligsaure Salz

aus und erhält alsdann beim weiteren Eindampfen der Mutterlauge Krystalle des obigen Salzes, welche beständiger sind, als die des schwefeligen Eisenoxyduls und bei vollständigem Luftausschluss unverändert aufbewahrt werden können. Rammelsberg erhielt das Salz in kleinen grünen Krystallen, gemengt mit einem basischen Oxydsalze, durch Vermischen der Lösungen von Eisenvitriol und unterschwefeligen Baryt oder Strontian. Versucht man das Salz unter Luftzutritt weiter einzudampfen, so bildet sich zuerst etwas Eisenoxydsalz, welches dann zersetzend auf das unterschwefelige Salz einwirkt und die Bildung von tetrathionsaurem Eisenoxydul veranlasst. Letzteres zerfällt beim weiteren Verdampfen in schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure und Schwefel (Fordos und Gélis).

Unterschwefeligen Goldoxydul-Natron: $\text{AuO} \cdot \text{S}_2\text{O}_3 + 3(\text{NaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 4\text{HO}$. Von Fordos und Gélis entdeckt in der von Fizeau angegebenen Lösung aus 1 Thl. Goldchlorid in 500 Thln. Wasser und 3 Thln. krystallisirtem unterschwefeligen Natron, welche zur Fixirung der Dagnerre'schen Bilder dient. Zur Darstellung dieses Doppelsalzes löst man 1 Thl. Goldchlorid in 50 Thln. Wasser und giebt diese Lösung nach und nach zu einer Lösung von 3 Thln. unterschwefeligen Natron. Nach jedem Zusatze der Goldlösung nimmt die Flüssigkeit eine rothe Farbe an, welche jedoch bald wieder verschwindet. Erst nachdem dies geschehen ist, fügt man eine neue Menge der Goldlösung hinzu. Giebt man alsdann möglichst starken Alkohol zu der Lösung, so schlägt sich das Doppelsalz, aber noch verunreinigt durch andere Substanzen, nieder, welche letztere man durch wiederholtes Auflösen in wenig Wasser und Fällen mit Alkohol allmähig entfernt. Das reine Doppelsalz enthält 37,5 Proc. Gold. Die alkoholische Flüssigkeit, aus welcher sich dasselbe abgesetzt hat, besteht aus Chlornatrium und tetrathionsaurem Natron. Die Bildung der Doppelverbindung wird durch folgende Gleichung ausgedrückt:

$$8(\text{NaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + \text{AuCl}_3 + 4\text{HO} = \text{AuO} \cdot \text{S}_2\text{O}_3 + 3(\text{NaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 4\text{HO} + 2(\text{NaO} \cdot \text{S}_4\text{O}_6) + 3\text{NaCl}$$

Das unterschwefelige Goldoxydul-Natron ist farblos, besitzt einen süßlichen Geschmack, löst sich in Wasser und kann daraus krystallisirt erhalten werden. In absolutem Alkohol ist es unlöslich. Durch verdünnte Säuren wird es nicht verändert; Salpetersäure scheidet Gold daraus ab. Schwefelwasserstoff schlägt Schwefelgold daraus nieder; Eisenoxydulsalze und Oxalsäure wirken jedoch nicht reducirend darauf ein. — Versetzt man die Lösung dieses Doppelsalzes mit Chlorbarium, so erhält man das entsprechende Barytdoppelsalz. Aus der Lösung desselben scheidet sich auf Zusatz von genau 3 Aeq. Schwefelsäure schwefelsaures Baryt ab, und das Filtrat enthält alsdann die saure Verbindung $3(\text{HO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + \text{AuO} \cdot \text{S}_2\text{O}_3$ (Fordos und Gélis).

Unterschwefeligen Kadmiumoxyd wird erhalten durch Zusammenbringen der Lösungen von schwefelsaurem Kadmiumoxyd und unterschwefeligen Baryt. Es ist äusserst leicht löslich in Wasser und Alkohol, und liefert beim Verdampfen kein festes Salz, sondern zersetzt sich bei starker Concentration.

Unterschwefeligen Kali. Dieses Salz ist vorzüglich von Döpping, Kessler, Rammelsberg und Plessy untersucht worden. Es lässt sich auf sehr verschiedene Weise darstellen und zeigt einen wechselnden Gehalt an Krystallwasser; am vortheilhaftesten sind die

beiden folgenden Methoden. Man kocht eine concentrirte Lösung von schwefligsaurem Kali bei 115°C . mit überschüssigem Schwefel; oder nach der von Kessler verbesserten Döpping'schen Methode trägt man in eine heisse Lösung von Fünffach-Schwefelkalium eine ebenfalls heisse Lösung von zweifach-chromsaurem Kali in kleinen Portionen ein, und wartet mit dem Zusatze einer neuen Menge jedesmal so lange, bis das ausgeschiedene Chromoxyd eine rein grüne Farbe angenommen hat. Wenn man die auf die eine oder andere Weise erhaltene Lösung des Salzes bei 30°C . abdampft, so krystallisirt dasselbe daraus in sehr dünnen vierseitigen Prismen aus, welche sich in Wasser mit grosser Leichtigkeit lösen und selbst zerfliesslich sind, von Alkohol aber nicht gelöst werden. Diese Prismen entsprechen der Formel $3(\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + \text{HO}$, welche 3 Proc. Wasser verlangt (Rammelsberg, Kessler). Das Krystallwasser entweicht bei etwa 200°C .; in höherer Temperatur findet eine derartige Umsetzung der Elemente statt, dass man ein Gemenge von 1 Aeq. Fünffach-Schwefelkalium und 3 Aeq. schwefelsaurem Kali erhält (Rammelsberg).

Die von diesen Prismen vorsichtig abgegossene Mutterlange liefert nach dem Erkalten bei heftigem Schütteln oder Umrühren eine Menge kleiner, körniger Krystalle. Werden diese in der Lösung, aus welcher sie sich abgeschieden haben, unter Zusatz von wenig Wasser und bei gelinder Wärme wieder aufgelöst, so schiessen beim Erkalten grosse farblose Krystalle an, deren Grundform ein Rhombenoctaëder ist. Sie enthalten 13,62 Proc. Wasser und sind nach Kessler = $3(\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 5\text{HO}$; nach Döpping, welcher diese Krystalle zuerst beobachtete, $2(\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 3\text{HO}$.

Die Krystalle sind, nach Kessler, vollkommen farblos und sehr glänzend, zerfliessen nicht an mässig feuchter Luft, verwittern sogleich über Schwefelsäure oder auch, wenn sie bis 40°C . erwärmt werden. Sie lösen sich unter starker Kälteerzeugung in Wasser sehr leicht auf; ihre Lösung reagirt neutral und hält sich selbst bei Luftzutritt ganz unverändert. Dass Döpping diese Krystalle von gelber Farbe erhielt, schreibt Kessler einer Beimengung von chromsaurem Kali zu. — Bisweilen erhält man diese octaëdrischen Krystalle unmittelbar aus einer Lösung vor oder nach den prismatischen Krystallen. Sie entstehen jedesmal, wenn man in die bei 30°C . verdampfte Lösung einen octaëdrischen Krystall legt (Kessler). —

Döpping erwähnt noch eines in Prismen krystallisirenden Salzes mit $8\frac{1}{2}$ Proc. Wasser, von der Zusammensetzung $\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{HO}$, welches Kessler indessen nicht erhalten konnte. —

Plessy's Salz von der Formel $\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 2\text{HO}$, hält Kessler für identisch mit dem octaëdrischen Salze. — Das unterschwefligsaure Kali erleidet keine technische Anwendung, da es durch das leichter darstellbare und beständigere Natronsalz vollständig ersetzt wird.

Unterschwefligsaures Kali mit Quecksilbercyanid, $\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{HgCy}$, wurde von Kessler nur einmal erhalten. Vermischt man die Lösungen gleicher Aequivalente der beiden constituirenden Salze, so tritt, wahrscheinlich durch die Bildung von Cyankalium, eine stark alkalische Reaction ein. Gewöhnlich erhält man beim Verdunsten dieser Lösung in der Wärme oder in der Kälte, sowie auch bei Zusatz von Alkohol ein Gemenge von kleinen Krystallblättchen und Krystallkörnern, wahrscheinlich unterschwefligsaures Queck-

silberoxyd-Kali und das Doppelyanür. Das eigentliche Doppelsalz von unterschwefligsaurem Kali mit Quecksilbercyanid, welches viel leichter löslich ist als die ebengenannten Verbindungen, erhielt Kessler einmal, als sich nach Zusatz von etwas Alkohol ein Theil jenes Gemenges abgesetzt hatte und die Mutterlange im Vacuum concentrirt wurde. Es krystallisirt in grossen vierseitigen Prismen. Zwischen Fliesspapier getrocknet, werden dieselben nach einigen Tagen gelb, verlieren ihre Durchsichtigkeit und riechen nach Blausäure; über Schwefelsäure getrocknet, verlieren sie 2 Proc. Wasser, werden ebenfalls undurchsichtig, zersetzen sich aber dann nicht weiter. Das so getrocknete Doppelsalz giebt beim Erhitzen in einem Röhren kein Wasser, schmilzt, und lässt unter Entwicklung von schwefliger Säure Cyan, Quecksilber und Schwefelquecksilber, einen Rückstand von Schwefelkalium und schwefelsaurem Kali.

Unterschwefligsaurer Kalk: $\text{CaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz entsteht, nach Herschel, wenn man zu einer, durch Kochen von Kalkmilch mit Schwefel erhaltenen Lösung von Schwefelcalcium und unterschwefligsaurem Kalke so lange schweflige Säure giebt, bis die Lösung farblos und neutral geworden ist. Nach dem Verdampfen des Filtrats unterhalb 60°C . krystallisirt das Salz aus. Nach Kessler erhält man das Salz auch durch Vermischen von 7 Thln. krystallisirtem Chlorcalcium ($\text{CaCl} + 6\text{H}_2\text{O}$) und 8 Thln. unterschwefligsaurem Natron in heissen concentrirten Lösungen. Beim Erkalten krystallisirt viel Chlornatrium aus; man concentrirt dann die Flüssigkeit bei einer unterhalb 50°C . bleibenden Temperatur, und lässt dieselbe, wenn keine Ausscheidung von Chlornatrium mehr stattfindet und die Flüssigkeit sich anfängt zu trüben, auf 30°C . erkalten, worauf das Salz im reinen Zustande ankrystallisirt. Die Krystalle sind grosse sechsseitige Säulen, welche sich in Wasser sehr leicht auflösen. Erhitzt man die Lösung über 60°C ., so zerfällt das Salz in Schwefel und schwefelsauren Kalk.

Unterschwefligsaurer Kobaltoxydul, $\text{CoO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, wurde von Rammelsberg dargestellt, durch Zusammenbringen der Lösungen von schwefelsaurem Kobaltoxydul und unterschwefligsaurem Strontian. Die rothe Lösung nimmt während des Verdampfens eine blaue Farbe an und liefert eine dunkelrothe Krystallmasse des obigen Salzes.

Unterschwefligsaurer Kupferoxydul ist für sich noch nicht dargestellt worden; dagegen kennt man einige Doppelverbindungen desselben mit unterschwefligsauren Alkalien, welche durch Zusammenmischen der letzteren mit Kupferoxydsalzen entstehen. Ihre Lösungen sind farblos und von süßem Geschmack. Alkalien veranlassen die Ausscheidung von Kupferoxydul; durch Säuren werden sie nur beim Erwärmen zersetzt. — Ein Kalidoppelsalz von der Zusammensetzung: $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$, erhält man, nach Rammelsberg, beim Vermischen der Lösungen von unterschwefligsaurem Kali und schwefelsaurem oder essigsäurem Kupferoxyd. Es scheidet sich allmählig in Form eines gelben Niederschlages ab, welcher sich bald schwärzt in Folge der Bildung von Schwefelkupfer und sich beim Erhitzen mit Wasser völlig in Schwefelkupfer umsetzt, während schweflige Säure und Schwefelsäure von dem Wasser aufgenommen werden. — Aus einer Lösung dieses Salzes in unterschwefligsaurem Kali scheidet

sich auf Zusatz von Alkohol eine ölige Flüssigkeit ab, welche zu einem weissen Salze von der Zusammensetzung, $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 3(\text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 3\text{H}_2\text{O}$, erstarrt (Rammelsberg). — Ein Natrondoppelsalz von der Zusammensetzung $3(\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 2(\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 5\text{H}_2\text{O}$ (Lenz) wird, wie das zuerst erwähnte Kalidoppelsalz, in Form eines gelben krystallinischen Niederschlags erhalten, der am besten mit essigsäurehaltigem Wasser ausgewaschen wird. Aus der Lösung desselben in unterschwefligsaurem Natron fällt Alkohol ein weisses Salz von der Zusammensetzung: $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 3(\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 2\text{H}_2\text{O}$. — Nach Schütte krystallisirt ein Salz von der Zusammensetzung: $3(\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + \text{Cu} \cdot \text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 4(\text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 4\text{H}_3\text{N}$ oder $\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{Na} \cdot \text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{H}_3\text{N}$ in kleinen violetten luftbeständigen Nadeln aus, wenn man zu einer ammoniakalischen Lösung eines Kupferoxydsalzes eine concentrirte Lösung von unterschwefligsaurem Natron setzt. Die Krystalle entwickeln bei 100°C . Ammoniak und zersetzen sich in noch höherer Temperatur, sowie auch in kaltem Wasser.

Unterschwefligsaure Magnesia, $\text{MgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Herschel, Rammelsberg), wird erhalten durch Kochen einer Lösung von schwefligsaurer Magnesia mit Schwefelblumen und Verdunsten der Lösung über Schwefelsäure. Das Salz scheidet sich in Form von kleinen Krystallen des ein- und eingliedrigen Systems ab, welche sich an der Luft unverändert erhalten und leicht löslich sind. Es schmilzt beim Erhitzen, unter Ausgabe von Wasser, Schwefel und schwefeliger Säure, und hinterlässt nach dem Glühen ein Gemenge von schwefelsaurer und schwefligsaurer Magnesia und kaustischer Magnesia.

Unterschwefligsaures Magnesia-Ammoniumoxyd, $\text{MgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$, ist von Kessler dargestellt. Man erhält es durch Zersetzung des schwefelsauren Magnesia-Ammoniumoxyds mit unterschwefligsaurem Strontian. Die concentrirte Lösung trübt sich in der Wärme sehr leicht und setzt erst unter dem Gefrierpunkte des Wassers sehr leicht zerfliessliche Krystalle ab.

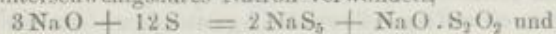
Unterschwefligsaures Magnesia-Kali, $\text{MgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{K} \cdot \text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$ (Rammelsberg, Kessler), scheidet sich beim Erkalten einer heissen Lösung gleicher Aequivalente von unterschwefligsaurem Kali und unterschwefligsaurer Magnesia in Krystallen ab. Beim Eindampfen der Mutterlauge in niedriger Temperatur erhält man eine weitere Ausscheidung desselben Salzes. Die Krystalle werden besonders durch Einlegen von schon gebildeten Krystallen in die concentrirte Auflösung von ausgezeichneter Grösse erhalten. Sie sind leicht löslich und zerfliessen an der Luft (Kessler).

Unterschwefligsaures Manganoxydul ist nur in Lösung bekannt und entsteht durch Zusammenbringen der Lösungen von unterschwefligsaurem Baryt oder Strontian und schwefelsaurem Manganoxydul. Die Lösung zersetzt sich beim Eindampfen in Schwefel und schwefelsaures Manganoxydul. — Das unterschwefligsaure Manganoxydul bildet sich auch, nach Rammelsberg, beim Auflösen von frisch gefälltem Schwefelmangan in überwässeriger schwefeliger Säure.

Unterschwefligsaures Natron: $\text{NaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$ (Rammelsberg). Dieses Salz wurde im Jahre 1799 von Chaussier bei der Bereitung von Soda durch Glühen des schwefelsauren Natrons mit Kohle entdeckt. Vauquelin stellte dasselbe zuerst durch Kochen

des schwefeligen Natrons mit Schwefel dar. — Die verschiedenen Bildungsweisen des unterschwefeligen Natrons, entsprechend denen des Kalisalzes, wurden bereits oben (S. 616) im Allgemeinen besprochen. Zur Darstellung desselben empfiehlt *Walcchner*¹⁾ folgendes Verfahren: Man erhitzt ein Gemenge aus 3 Thln. vollkommen trockenem kohlensaurem Natron und 1 Thl. fein gepulvertem Schwefel in einer Porcellanschale allmählig bis zum Schmelzpunkte des Schwefels, und rührt die zusammenbackende Masse öfters um, damit sie möglichst viel mit der Luft in Berührung kommt. Das gebildete Schwefelnatrium verwandelt sich dabei nach und nach unter gelindem Erglühen in schwefeligen Natron. Hierauf löst man die Masse in wenig Wasser, filtrirt und verwandelt das schwefelige Natron durch Kochen mit Schwefel in unterschwefeligen Salz. Dasselbe setzt sich aus der concentrirten, fast farblosen Lösung in reinen und schönen Krystallen ab. — Nach *Liebig* neutralisirt man eine mit schwefeliger Säure übersättigte Lösung von kohlensaurem Natron mit einer Lösung des letzteren Salzes, setzt hierauf so viel mit Schwefel gesättigte Aetznatronlauge hinzu, bis die Flüssigkeit eine gelbliche Färbung annimmt und bringt zur Krystallisation. — Nach *Anthon*²⁾ bereitet man Schwefelnatrium durch Glühen von schwefelsaurem Natron mit überschüssiger Kohle bei einer nicht zu hohen Temperatur, damit die Masse nicht schmilzt, befeuchtet die kohlige gepulverte Masse und lässt so lange gasförmige schwefelige Säure darauf einwirken, bis nur noch Spuren von Schwefelwasserstoff entweichen. Hierauf zieht man die Masse mit warmen Wasser aus und lässt ankrystallisiren. — Nach *Graham* lässt sich das Salz auch aus dem Gaskalke darstellen, welcher beim Reinigen des Steinkohlengases mittelst zerfallenen Kalkhydrats erhalten wird und der Hauptsache nach aus kohlensaurem und unterschwefeligen Kalk und Schwefelcalcium besteht. Zur Oxydation des letzteren breitet man denselben einige Tage an der Luft aus, übergiesst ihn darauf mit dem gleichen Gewichte kalten Wassers, filtrirt die Lösung des unterschwefeligen Kalkes ab und zersetzt dieselbe durch kohlensaures Natron. Aus dieser Lauge krystallisirt das unterschwefeligen Natron meistens farblos und rein aus und kann nöthigenfalls durch Umkrystallisiren gereinigt werden.

Das unterschwefeligen Natron wird ferner analog dem Kalisalz erhalten, wenn man Schwefel in siedender Natronlauge auflöst, und, durch die Auflösung einen Strom von schwefeliger Säure bis zur vollständigen Entfärbung derselben leitet; es scheidet sich eine beträchtliche Menge Schwefel ab und das zuerst entstandene Polysulfuret wird vollständig in unterschwefeligen Natron verwandelt,



— Nach *Liebig* übersättigt man eine Lösung von kohlensaurem Natron mit schwefeliger Säure, neutralisirt dieselbe dann mit kohlensaurem Natron, kocht dann mit Schwefel, oder setzt eine mit Schwefel gesättigte Aetznatronlauge bis zur schwach gelblichen Färbung hinzu, filtrirt und bringt die Flüssigkeit zur Krystallisation.

Das unterschwefeligen Natron krystallisirt, nach *Rammels-*

¹⁾ *Annal. d. Chem. u. Pharm.* Bd. XLVI, S. 255. — ²⁾ *Pharm. Centrallbl.* t. 1846, S. 414; *Buchner's Rep. d. Pharm.* Bd. XCII, S. 20.

berg, im klinorhombischen Systeme, löst sich in Wasser leicht, in Alkohol nicht. Es schmilzt beim Erhitzen bis 56°C . in seinem Krystallwasser. Die wässerige Lösung lässt sich selbst in verschlossenen Gefässen nicht unzersetzt aufbewahren, sondern scheidet Schwefel ab, indem schwefelsaures Natron gebildet wird; an der Luft verwandelt sich das Salz allmählig in schwefelsaures Natron. Beim Erhitzen des trockenen Salzes entweicht etwas Schwefel und der Rückstand ist ein Gemenge von Schwefelnatrium und schwefelsaurem Natron. Schmilzt man das Salz in einem Glaskölbchen und steigert die Temperatur bis zum wirklichen Sieden, so bleibt der Inhalt flüssig, wenn man das Kölbchen sogleich verstopft und ruhig auf einem schlechten Wärmeleiter stehen lässt, selbst noch bei gewöhnlicher Lufttemperatur. Entfernt man alsdann vorsichtig den Kork und taucht die Kugel eines Thermometers in die Flüssigkeit, oder wirft einen Krystall hinein, so erstarrt der ganze Inhalt plötzlich zu einer Krystallmasse; gleichzeitig findet eine Temperaturerhöhung statt, welche bis 25°C . betragen kann (Böttger). — Wie bereits früher erwähnt wurde, dient die Lösung des unterschwefligsauren Natrons in der Daguerreotypie und Photographie zur Entfernung des Jodsilbers von den dem Lichte ausgesetzt gewesenen Platten und Papieren, sowie ferner gemengt mit Goldchloridlösung, zum Fixiren der Daguerre'schen Bilder durch einen dünnen Ueberzug von Gold. Eine Lösung von Chlorsilber in unterschwefligsaurem Natron lässt sich zum Versilbern von Kupfer und Messing verwenden. Das unterschwefligsaure Natron wird ferner als Antichlor benutzt (s. 2te Aufl. Bd. II. Abth. 1, S. 42).

Unterschwefligsaures Nickeloxydul, $\text{NiO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 6\text{HO}$, ist von Rammelsberg dargestellt. Es wird, wie das Kobaltsalz durch Wechselersetzung von schwefelsaurem Nickeloxydul und unterschwefligsaurem Strontian erhalten, und bildet beim Verdampfen über Schwefelsäure grüne Krystalle des klinorhomboidischen Systems. Beim Erhitzen entweichen Wasser, Schwefel und schweflige Säure und im Rückstande bleibt Schwefelnickel. — Es entsteht auch, nach Fordos und Gélis, beim weiteren Verdunsten der Lösung des Nickels in schwefliger Säure, nachdem das schwefligsaure Nickeloxydul bereits auskrystallisirt ist.

Unterschwefligsaures Nickeloxydul-Ammoniak, $\text{NiO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 2\text{H}_3\text{N} + 6\text{HO}$, wird als blaues krystallinisches Pulver erhalten, wenn man die blaue ammoniakalische Lösung des vorigen Doppelsalzes mit Alkohol versetzt. Die Verbindung verändert sich rasch an der Luft.

Unterschwefligsaures Quecksilberoxyd-Kali, $3(\text{HgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 5(\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2)$, entsteht, wenn man Quecksilberoxyd in unterschwefligsaurem Kali auflöst, wobei sich die Flüssigkeit erwärmt. Beim Erkalten krystallisirt alsdann diese Doppelverbindung in farblosen Prismen aus, welche in Wasser schwer löslich sind. Säuren scheiden daraus Schwefel und Schwefelquecksilber ab. Jodkalium fällt aus der Lösung kein Quecksilberjodid.

Das Ammoniumoxyddoppelsalz, $\text{HgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 4(\text{NH}_4\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 2\text{HO}$, ist äusserst leicht zersetzbar. Es wird aus der Lösung durch Alkohol in farblosen Prismen abgeschieden. — Das Natron-doppelsalz ist nicht krystallisirbar.

Unterschwefligsaures Quecksilberoxydul-Kupferoxydul,

$3(\text{Hg}_2\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 5(\text{Cu}_2\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2)$, setzt sich als braunrother Niederschlag ab, wenn man die Lösung des obigen Kalidoppelsalzes mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd vermischt. Durch Wasser wird die Verbindung zersetzt, indem Schwefelsäure in Lösung geht, Salpetersäure wirkt oxydirend.

Unterschweifligsaures Silberoxyd. Trotz des sehr energischen Vereinigungsbestrebens zwischen Silberoxyd und unterschweifligiger Säure kennt man das eigentliche unterschweifligsaure Silberoxyd, wegen seiner ausserordentlichen Leichtzerstbarkeit, fast gar nicht. Dagegen besitzt dasselbe ein grosses Bestreben, mit den unterschweifligsauren Salzen der Alkalien und alkalischen Erden Doppelsalze zu bilden. Diese wurden zuerst von Herschel beobachtet und untersucht. Der Weg zur Darstellung derselben ist im Allgemeinen der, dass man Silberoxyd in dem betreffenden unterschweifligsauren Salze auflöst, oder auch Chlorsilber oder salpetersaures Silberoxyd zur Lösung der unterschweifligsauren Salze setzt. Man kennt zwei Reihen dieser Doppelsalze, von denen die eine durch die allgemeine Formel $2(\text{RO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + \text{AgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2$, und die andere durch die Formel $\text{RO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{AgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2$ ausgedrückt wird. Die Salze der ersten Reihe lösen sich leicht in Wasser und werden aus ihrer Lösung durch Alkohol gefällt, die Salze der zweiten Reihe dagegen sind unlöslich oder schwer löslich und scheiden sich krystallinisch oder in Form eines Pulvers aus, wenn man zur Lösung der Salze der ersten Reihe noch eine weitere Menge Silbersalz hinzusetzt.

Unterschweifligsaures Silberoxyd-Natron: $\text{AgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 2(\text{NaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + 2\text{HO}$. Zur Darstellung desselben tröpfelt man in eine Auflösung von unterschweifligsaurem Natron unter fortwährendem Umrühren so lange eine Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, bis ein bleibender Niederschlag entsteht. Auf Zusatz von Alkohol scheidet sich alsdann die Doppelverbindung in glänzenden Blättchen aus, welche mit Alkohol ausgewaschen werden (Herschel, Lenz). Führt man aber, anstatt Alkohol hinzuzufügen, noch mit dem Zusatz der Silberlösung fort, so scheidet sich das Natrondoppelsalz der zweiten Reihe, $\text{AgO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{NaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{HO}$, anfangs in Gestalt von Flocken ab, welche jedoch bald eine krystallinische Beschaffenheit annehmen (Herschel, Lenz). Diese unlöslichen Doppelsalze lösen sich leicht in Ammoniak und diese Lösung sowohl, wie die wässrige Lösung der Doppelsalze der ersten Reihe zeichnet sich durch einen intensiv süßen Geschmack aus. In allen diesen Lösungen kann das Silber durch Chlorwasserstoffsäure nicht nachgewiesen werden. Man gebraucht dieselben als Versilberungsflüssigkeiten. Diese Doppelsalze zersetzen sich äusserst leicht beim Erwärmen für sich, oder mit Wasser, unter Bildung von Schwefelsilber und schwefelsaurem Silberoxyd, weshalb man bei ihrer Darstellung bei möglichst niedriger Temperatur arbeiten muss. Säuren üben ebenfalls einen zersetzenden Einfluss aus, sowie auch ein Ueberschuss des unterschweifligsauren Alkalis. — Herschel hat ausserdem auch die Doppelsalze von Ammoniumoxyd, Kali, Kalk, Strontian und Bleioxyd auf ähnliche Weise dargestellt.

Unterschweifligsaurer Strontian, $\text{SrO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + 6\text{HO}$, wird wie das Barytsalz dargestellt. Alkohol fällt das Salz aus der Lösung in seideglänzenden Nadeln; aber auch ohne Zusatz von Alkohol kry-

stallisirt dasselbe vollständig in sehr grossen Krystallen aus, und wird durch ein- bis zweimaliges Umkrystallisiren vollkommen rein erhalten. Das Salz hält bei 180° C. noch 1 Aeq. Krystallwasser zurück (Gay-Lussac. Herschel. Rammelsberg. Kessler). Das Strontiansalz mit 1 Aeq. Krystallwasser, $\text{SrO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{HO}$, wird, nach Kessler, ebenfalls in kleinen Krystallen erhalten, wenn man die Lösung bei 50° C. oder darüber verdampft.

Unterschweifligsaures Zinkoxyd, $\text{ZnO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2$, erhält man durch wechselseitige Zersetzung von Zinkvitriol und unterschweifligsaurem Baryt. Es bildet sich ferner nach Rammelsberg, wiewohl schwierig, wenn man Schwefelzink in Wasser vertheilt und schweflige Säure hindurchleitet, sowie auch neben schwefelsaurem Zinkoxyd beim Auflösen von Zink in wässriger schwefliger Säure; das schwefligsaure Salz krystallisirt aus und kann durch Alkohol vollständig entfernt werden. Nach Berzelius verwandelt sich das in Lösung befindliche schwefligsaure Zinkoxyd vollständig in unterschweifligsaures Zinkoxyd, wenn man die Lösung mit Schwefel digerirt. Wasserhaltiger Aether scheidet das unterschweifligsaure Zinkoxyd aus der alkoholischen Lösung in Form einer öligen Flüssigkeit ab, welche im Vacuum zu einer gummiartigen Masse eintrocknet (Koene). An der Luft zerfliesst es und wird oxydirt. Die concentrirte Lösung des Salzes zersetzt sich allmählig an der Luft unter Abscheidung von Schwefelzink und Bildung von trithionsaurem Zinkoxyd (Fordos und Gélis). Ebenso zerfällt das in Lösung befindliche Salz in höherer Temperatur in Schwefelsäure, schweflige Säure, Schwefelzink und schwefelsaures Zinkoxyd. — Erhitzt man die Lösung des unterschweifligsauren Zinkoxyds mit Ammoniak, so scheiden sich aus der Lösung zarte Krystalle von der Zusammensetzung $\text{ZnO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2 + \text{H}_2\text{N}$, ab (Rammelsberg).

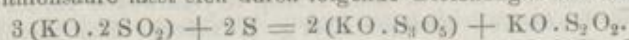
V. Trithionsäure¹⁾.

Syn. Niederschwefelsäure (Gmelin); geschwefelte Unterschweifelsäure; Schwefelunterschweifelsäure, *Acide hyposulfurique sulfuré*, *Acide sulphyposulfurique* (Langlois). Zusammensetzung: S_3O_5 ; das Hydrat ist $\text{HO} \cdot \text{S}_3\text{O}_6$.

Die Trithionsäure wurde im Jahre 1842 von Langlois entdeckt; sie bildet sich beim gelinden Erwärmen einer wässrigen Lösung von zweifach-schwefligsaurem Alkali mit Schwefel. Zur Darstellung derselben erhitzt man eine gesättigte Lösung von saurem schwefligsaurem Kali mit Schwefelblumen in einem Kolben während 3 bis 4 Tagen, bis die anfänglich gelbe Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist. Die Temperatur darf nicht bis zur Siedhitze gesteigert werden, weil die Verbindung dadurch zerstört wird; eine Temperatur von 50° bis 60° C. ist am geeignetsten. Unter Entwicklung von schwefliger Säure bildet sich trithionsaures Kali nebst unterschweifligsaurem und etwas schwefelsaurem Kali, letzteres nach Pelouze in Folge der Zersetzung des trithionsauren Salzes durch eine zu hohe Temperatur. Die warm filtrirte Lösung scheidet beim Erkalten unter Ablagerung von Schwefel Krystalle des trithionsauren Kalis, gemengt mit etwas schwefelsaurem Salze,

¹⁾ Literatur: Langlois, Compt. rend. T. X, p. 461; Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIX, p. 77; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXVIII, S. 461; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, S. 122. — Pelouze, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. LXXIX, p. 85. — Kessler, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXIV, S. 250.

ab, welche durch Auflösen in möglichst wenig lauem Wasser, Filtriren und Erkaltenlassen rein erhalten werden (Langlois). Die Entstehung der Trithionsäure lässt sich durch folgende Gleichung ausdrücken:

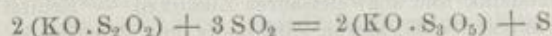


Saures schweflign.
Kali

Trithions.
Kali

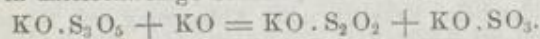
Unterschweflign.
Kali

Nach Plessy erhält man das trithionsaure Kali auch bei Einwirkung von schwefliger Säure auf eine Lösung von unterschwefligsaurem Kali. Zu diesem Zwecke bereitet man sich eine möglichst concentrirte Lösung des letzteren Salzes dadurch, dass man in eine Mischung von 8 Thln. Wasser und 1 Thln. Alkohol so lange von dem Salze einträgt, bis sich der Alkohol ausscheidet. Durch diese Lösung leitet man bei einer Temperatur von 25° bis 30° C. einen Strom von schwefliger Säure, unter von Zeit zu Zeit erneuertem Zusatze von unterschwefligsaurem Kali bis sich die Flüssigkeit gelb färbt und nach schwefliger Säure riecht. Nachdem sich eine reichliche Menge von Krystallen abgesetzt hat, ist die Flüssigkeit wieder farblos geworden und riecht nicht mehr nach schwefliger Säure. Sie lässt sich nun wieder mit dem Alkohol mischen, nimmt eine neue Menge von schwefligsaurem Kali auf und liefert beim Durchleiten von Schwefligsäuregas eine weitere Menge von Krystallen. Zur Reinigung derselben löst man sie in Wasser von 60° bis 70° C., filtrirt die Lösung von dem Schwefel ab, versetzt sie mit dem achten Theile ihres Volumens an 84grädigem Alkohol, erwärmt gelinde, und erhält dann beim Erkalten das reine Kalisalz krystallisirt:



Nach Langlois lässt sich statt der Lösung des unterschwefligsauren Kalis ebenso gut eine Lösung von Schwefelkalium verwenden. — Aus der Lösung des auf die eine oder andere Weise erhaltenen und gereinigten Kalisalzes scheidet man durch die gerade erforderliche Menge Weinsäure, Ueberchlorsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure das Kali ab, und hat dann in dem Filtrate die wässrige Lösung der Trithionsäure, welche sich jedoch nicht leicht ohne Zersetzung zu erleiden weiter concentriren lässt (Langlois, Kessler).

Die Trithionsäure ist eine wasserhelle, geruchlose, bei möglichster Concentration etwas syrupartige Flüssigkeit von saurem und zugleich etwas herbem und bitterem Geschmack. Versucht man dieselbe im Vacuum über Schwefelsäure zu concentriren, so findet selbst bei 0° eine partielle Zersetzung statt, indem schweflige Säure entweicht und Schwefel ausgeschieden wird, während Schwefelsäure in Lösung bleibt; bei 80° C. erfolgt die Zersetzung rascher. Nur im verdünnten Zustande ist sie haltbar. Salpetersäure verwandelt die Trithionsäure sogleich unter Entwicklung von Stickoxydgas und Fällung von Schwefel in Schwefelsäure; eine gleiche Wirkung üben Chlorsäure und Jodsäure aus. — Kalilauge verwandelt die Säure beim Kochen, nach Kessler, in unterschweflige Säure und Schwefelsäure:



Unterschweflign.
Kali

Nach Fordos und Gelis werden hierbei schwefligsaures und unterschwefligsaures Kali gebildet.

Trithionsaure Salze. Formel: $\text{RO} \cdot \text{S}_3\text{O}_6$. Sind im Ganzen noch wenig bekannt, scheinen jedoch alle in Wasser löslich zu sein und zeichnen sich durch ihre ungemein leichte Zersetzbarkeit aus. Sie zerfallen beim Glühen, sowie beim Kochen mit Wasser für sich oder nach Zusatz von wässriger Säure in schwefelsaures Salz und freie schweflige Säure, während Schwefel sich abscheidet. Salpetersäure wirkt energisch auf die Salze ein, Schwefel scheidet sich ab, unter Entwicklung von Stickoxyd. Wässriges Chlor verwandelt die Säure in Schwefelsäure.

Eine Auflösung von salpetersaurem Silberoxyd bringt in der Lösung des Kalisalzes einen weissen Niederschlag hervor, der nach längerem Stehen allmähig schwarz wird. Salpetersaures Quecksilberoxydul erzeugt augenblicklich einen schwarzen Niederschlag, welcher nach längerem Stehen vollkommen weiss wird und beim Kochen seine Farbe nicht verändert. Bei Anwendung einer geringen Menge des Fällungsmittels entsteht ein bleibend schwarzer Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt in geringer Menge in der Lösung des Kalisalzes einen schwarzen, im Ueberschusse aber einen bleibend weissen Niederschlag. Quecksilbercyanid erzeugt anfangs keinen Niederschlag, nach einiger Zeit aber bildet sich ein gelber Niederschlag, der in der Kälte nach wenigen Tagen, beim Kochen sogleich schwarz wird. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt beim Kochen die augenblickliche Abscheidung von Schwefelkupfer.

Trithionsaurer Baryt, $\text{BaO} \cdot \text{S}_3\text{O}_6 + 2 \text{HO}$, entsteht, nach Kessler, wenn man die wässrige Lösung der Säure mit kohlensaurem Baryt sättigt und die Lösung mit einem grossen Ueberschusse von absolutem Alkohol vermischt. Das Salz schlägt sich hierbei in glänzenden Blättchen nieder; seine Lösung zersetzt sich äusserst leicht unter Abscheidung von schwefelsaurem Baryt.

Trithionsaures Kali: $\text{KO} \cdot \text{S}_3\text{O}_6$. Seine Darstellung ist oben beschrieben. Es krystallisirt in vierseitigen zweiflächig zugeschärften Prismen, schmeckt schwach salzig und bitter und ist in Alkohol unlöslich. Die wässrige Lösung reagirt neutral und zersetzt sich in höherer Temperatur in entweichende schweflige Säure und niederfallenden Schwefel, während die Lösung nachher schwefelsaures Kali enthält. Dieselbe Zersetzung erleidet auch das trockene Salz, wenn es über 125°C . erhitzt wird. Chlorsäure und Jodsäure wirken nicht auf das Salz ein. — Ein Ammoniumoxydsalz entsteht neben schwefelsaurem Salz durch Sättigen von trockenem Ammoniakgas mit trockener schwefliger Säure und Auflösen der entstandenen Verbindung in Wasser. — Ein Natronsalz konnte bis jetzt noch nicht erhalten werden. — Trithionsaures Zinkoxyd entsteht, nach Fordos und Gélis, durch allmähige Zersetzung einer concentrirten Lösung von unterschwefligsaurem Zinkoxyd, wobei gleichzeitig eine Abscheidung von Schwefelzink stattfindet.

VI. Tetrathionsäure¹⁾.

Syn. Doppeltunterschwefelsäure, Tiefschwefelsäure (Gmelin); *Acide hyposulfurique bisulfurée* (Fordos und Gélis). Zusammensetzung: S_4O_6 ; das Hydrat ist: $\text{HO} \cdot \text{S}_4\text{O}_6$.

¹⁾ Literatur: Fordos u. Gélis, Compt. rend. T. XV, p. 920; Annual. d. Chem.

Die Tetrathionsäure wurde 1843 von Fordos und Gélis entdeckt; sie bildet sich bei der Behandlung eines unterschwefligsauren Salzes mit Jod. Zur Darstellung derselben vermischt man, nach Fordos und Gélis, eine Lösung von unterschwefligsaurem Baryt in sehr wenig Wasser mit Jod, welches nach und nach in kleinen Portionen eingetragen wird. Hierbei bilden sich Jodbarium und tetrathionsaurer Baryt $[2(\text{BaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + \text{I} = \text{BaI} + \text{BaO} \cdot \text{S}_4\text{O}_5]$, welcher letztere bei zunehmender Concentration der Flüssigkeit sich zum Theil in Flocken ausscheidet. Nach vollständiger Sättigung wird der Krystallbrei mit starkem Alkohol digerirt, welcher das Jodbarium sowie das überschüssige Jod auflöst, den tetrathionsauren Baryt aber in Form eines weissen Pulvers zurücklässt. Löst man dasselbe in möglichst wenig Wasser und überlässt der freiwilligen Verdunstung, so krystallisirt das reine Salz aus. Aus der wässerigen Lösung desselben fällt man den Baryt genau durch Schwefelsäure aus und hat dann im Filtrate die reine Tetrathionsäure. — Da die Tetrathionsäure die Eigenschaft besitzt, sich bei Gegenwart stärkerer Basen, namentlich im Entstehungsmomente, in Trithionsäure und Schwefel zu zerlegen, so ist es, nach Kessler, vortheilhafter, das Bleisalz zur Darstellung der reinen Säure zu verwenden. Zu dem Zwecke giesst man eine warme verdünnte Lösung von 2 Thln. unterschwefligsaurem Natron in eine gleichfalls verdünnte warme Lösung von 3 Thln. essigsaurem Bleioxyd, wobei man die Flüssigkeit beständig umrührt. Den mit warmem Wasser gut ausgewaschenen Niederschlag vermischt man hierauf noch feucht mit 1 Thl. Jod. und rührt die anfangs breiartige Masse häufig um. Nach einigen Tagen hat sich das Ganze in Jodblei und eine reine Lösung von tetrathionsaurem Bleioxyd verwandelt. Das Bleioxyd wird mittelst Schwefelsäure ausgefällt und der Ueberschuss des letzteren durch etwas kohlen-sauren Baryt entfernt. Die nun vollkommen reine Tetrathionsäure kann im Wasserbade bis zu einem ziemlich geringen Volumen eingedampft werden (Kessler). Zur Entfernung des Bleies darf man nicht Schwefelwasserstoff anstatt der Schwefelsäure anwenden, weil das entstehende Schwefelblei aus der Tetrathionsäure schweflige Säure entwickelt, und man daher die Säure mit Pentathionsäure verunreinigt, oder vielleicht letztere allein erhält (Kessler).

Die Tetrathionsäure ist eine farb- und geruchlose sehr saure Flüssigkeit und ungefähr ebenso beständig als die Unterschwefelsäure. In verdünnter Lösung kann sie gekocht werden, ohne Zersetzung zu erleiden; im concentrirten Zustande aber zersetzt sie sich in Schwefelsäure, schweflige Säure und Schwefel. Chlorwasserstoffsäure und Schwefelsäure verändern die Tetrathionsäure in der Kälte nicht, erwärmt man aber eine mässig verdünnte Lösung derselben mit Chlorwasserstoffsäure, so findet eine Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt. Beim Erwärmen mit Salpetersäure scheidet sich unter plötzlicher Entwicklung von rothen Dämpfen Schwefel ab. Chlor ändert die verdünnte Säure in Schwefelsäure um.

Tetrathionsaure Salze. Formel: $\text{RO} \cdot \text{S}_4\text{O}_5$. Die Verbindungen der Tetrathionsäure mit Basen sind alle leicht löslich in Wasser, aber unlöslich in Alkohol und werden aus der wässerigen Lösung durch Al-

kohol gefällt. In den Auflösungen derselben wird die Tetrathionsäure durch andere Säuren nicht zersetzt. Die Lösungen der tetrathionsauren Salze erhält man entweder durch Sättigen der Säure mit der betreffenden Base, oder durch Zersetzung des Bleisalzes mittelst passender Salze anderer Basen. Diese Lösungen lassen sich jedoch meistens nicht unzersetzt eindampfen; gehört die Base zu den stärkeren, so veranlasst sie die Bildung schwefelärmerer Säuren; bei den Salzen derjenigen Basen, welche leicht Sauerstoff abgeben, entsteht schwefelsaures Salz und Schwefelmetall.

Die Tetrathionsäure und deren Salze zeigen folgendes Verhalten gegen Reagentien: Salpetersaures Silberoxyd erzeugt einen gelben Niederschlag, welcher in der Kälte allmählig, beim Kochen sogleich schwarz wird. Salpetersaures Quecksilberoxydul im Ueberschusse bewirkt sogleich eine gelbe Fällung, die sich in der Kälte nicht verändert und beim Kochen nur langsam schwarz wird. Der Niederschlag besteht wahrscheinlich aus einer Verbindung von Quecksilbersulfid mit schwefelsaurem Quecksilberoxydul. Quecksilberchlorid bewirkt, im Ueberschusse zugefügt, einen gelblichen Niederschlag von Quecksilbersulfid mit Quecksilberchlorid nebst etwas freiem Schwefel, der sich beim Kochen nicht verändert. Quecksilbercyanid im Ueberschusse erzeugt einen weissen Niederschlag, der nach längerem Stehen schwarz wird. Bei einem Ueberschusse der Tetrathionsäure entsteht ein gelblicher, beim Kochen schwarz werdender Niederschlag. In den Lösungen der neutral reagirenden Salze bringt Quecksilbercyanid keine Veränderung hervor; erst nach einigen Tagen, beim Kochen aber sogleich, scheidet sich ein schwarzer Niederschlag aus. Schwefelsaures Kupferoxyd bewirkt erst nach längerem Kochen die Entstehung eines weissen Niederschlages. — Kocht man die Tetrathionsäure oder deren Salze mit Aetzkali, so entsteht, nach Kessler, ausser schwefelsaurem und unterschwefligsaurem Kali, auch Schwefelkalium; nach Fordos und Gélis werden nur schwefligsaures und unterschwefligsaures Kali gebildet, und das schwefelsaure Salz und Schwefelkalium treten nur dann auf, wenn das Tetrathionsäuresalz schon vorher eine Veränderung erlitten hat.

Tetrathionsaurer Baryt, $\text{BaO} \cdot \text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$. Ausser nach der oben angegebenen Bereitungsweise erhält man, nach Kessler, das Salz in grossen, tafelförmigen Krystallen, wenn man zu der wässrigen Tetrathionsäure von bestimmtem Gehalte die wässrige Lösung einer äquivalenten Menge von essigsaurem Baryt setzt und absoluten Alkohol hinzufügt.

Tetrathionsaures Bleioxyd, $\text{PbO} \cdot \text{S}_4\text{O}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$, kann durch Verdampfen der wässrigen Lösung nicht krystallisirt erhalten werden, dagegen wird es in gemischten concentrirten Lösungen von essigsaurem Bleioxyd und Tetrathionsäure durch Zusatz von Alkohol in glänzenden Krystallen abgeschieden (Kessler).

Tetrathionsaures Eisenoxydul, $\text{FeO} \cdot \text{S}_4\text{O}_6$, entsteht bei der Einwirkung eines Eisenoxydsalzes auf unterschwefligsaures Eisenoxydul; es zerfällt beim Verdampfen in schwefelsaures Eisenoxydul, schweflige Säure und Schwefel (Fordos und Gélis).

Tetrathionsaures Kadmiumoxyd wird durch doppelte Zersetzung der Lösungen von schwefelsaurem Kadmiumoxyd und tetrathionsaurem

Bleioxyd erhalten, und scheidet sich beim Verdampfen der Lösung im Vacuum als eine leicht zerfliessliche Krystallmasse aus (Kessler).

Tetrathionsaures Kali, $\text{KO} \cdot \text{S}_4\text{O}_5$, wird erhalten, wenn man zu einer concentrirten Auflösung von unterschwefligsaurem Kali, welches völlig frei von schwefligsaurem oder kohlenisaurem Kali sein muss so lange Jod setzt, bis die jedesmal entstehende rothbraune Färbung nicht mehr verschwindet. Fügt man das Jod so allmählig hinzu, dass die Flüssigkeit sich nicht freiwillig zu stark erwärmt, so zersetzt sich nur ein sehr geringer Theil des tetrathionsauren Kalis in Schwefel und trithionsaures Salz. Das Salz scheidet sich während der Operation fast vollständig ab; das Jodkalium bleibt in Lösung und wird mit absolutem Alkohol ausgezogen. Hierauf löst man das tetrathionsaure Kali in warmen Wasser, filtrirt von dem ausgeschiedenen Schwefel ab, und versetzt die Lösung so lange mit Alkohol, bis der jedesmal dadurch entstandene Niederschlag sich nur noch langsam wieder auflöst. Beim Erkalten schießt das Salz in grossen Krystallen an, während das zugleich entstandene trithionsaure Kali in Lösung bleibt und erst beim weiteren Verdampfen oder Fällen mit mehr Alkohol und Aether in kleinen, concentrisch gruppirten Prismen krystallisirt erhalten wird (Kessler). Man erhält das Salz ferner als feinkörnigen Niederschlag, wenn man eine hinreichende Menge von Tetrathionsäure zu einer alkoholischen Lösung von essigsaurem Kali setzt. Als feines Pulver lässt es sich getrocknet unverändert aufbewahren; grössere Krystalle halten jedoch in ihren Höhlungen immer etwas von der Lösung des Salzes eingeschlossen, die sich nach Verlauf von einigen Wochen in Schwefel und trithionsaures Kali zerlegt. Das trockene Salz verträgt eine Temperatur von 125°C ., ohne die geringste Veränderung zu erleiden; erst bei 130°C . entwickelt sich Schwefel und schweflige Säure (Kessler).

Tetrathionsaures Kupferoxyd konnte in fester Form noch nicht erhalten werden. Versucht man die Lösung im Vacuum zu concentriren, so scheidet sich eine grosse Menge glänzender, brauner Schuppen ab, während in der Lösung Schwefelsäure und schwefelsaures Kupferoxyd zurückbleiben (Kessler).

Tetrathionsaures Natron kann aus einer wässrigen Lösung, die wie die Lösung des Kalisalzes erhalten wird, nur durch bedeutende Mengen von Alkohol niedergeschlagen werden. Das Salz schmilzt bei gelinder Wärme in seinem Krystallwasser unter Ausscheidung von Schwefel und Entwicklung von schwefliger Säure (Kessler).

Tetrathionsaures Nickeloxydul ist sehr zerfliesslich und entsteht durch Wechsellösung von schwefelsaurem Nickeloxydul mit tetrathionsaurem Bleioxyd. Es kann im Vacuum unzersetzt zur Krystallisation verdampft werden (Kessler).

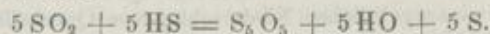
Tetrathionsaurer Strontian, $\text{SrO} \cdot \text{S}_4\text{O}_5 + 6 \text{HO}$, lässt sich wie das Barytsalz erhalten, wird aber weniger vollständig durch Alkohol ausgeschieden. Das Salz schießt beim Verdunsten seiner Lösung in dünnen Prismen an, wird aber dabei zum grossen Theile in schwefelsauren Strontian, Schwefel und schweflige Säure zerlegt (Kessler).

VII. Pentathionsäure ¹⁾.

Syn. Dreifachunterschwefelsäure, *Acide hypophosphurique trisulfurée*. Zusammensetzung: S_5O_5 ; das Hydrat ist: $\text{HO} \cdot \text{S}_5\text{O}_5$.

¹⁾ Literatur: Wackenroder, Arch. d. Pharm. Bd. XLVII, S. 272; Bd. XLVIII,

Die Pentathionsäure, im wasserfreien Zustande isomer mit der unterschweifigen Säure S_3O_2 , wurde im Jahre 1845 von Wackenroder entdeckt und untersucht; einige Jahre später wurde sie auch Gegenstand einer genaueren Untersuchung von Kessler. Sie entsteht, wenn schweflige Säure und Schwefelwasserstoff bei Gegenwart von Wasser auf einander wirken:



Schon vor Wackenroder ist die Pentathionsäure einmal von Persoz durch Zersetzung von unterschweifigsauerm Bleioxyd mittelst Schwefelwasserstoffgas dargestellt, damals aber von ihm für unterschweifige Säure gehalten worden.

Zur Darstellung der Pentathionsäure leitet man, nach Wackenroder, einen Ueberschuss von Schwefelwasserstoffgas durch eine wässrige Lösung von schwefeliger Säure, filtrirt und digerirt die milchige Flüssigkeit mit Kupferdrehspänen, welche an der Luft oberflächlich oxydirt worden sind, bis sie klar geworden ist, filtrirt abermals, fällt das aufgelöste Kupfer durch wenig Schwefelwasserstoff, und verjagt den Ueberschuss des letzteren durch gelindes Erwärmen. Die Lösung kann bis zum specif. Gewichte von 1,37 concentrirt werden (Wackenroder). — Nach Kessler leitet man, nachdem die concentrirte Lösung der schwefligen Säure mit Schwefelwasserstoffgas gesättigt ist, von neuem schweflige Säure, dann wieder Schwefelwasserstoffgas in dieselbe und fährt damit fort, bis der ausgeschiedene Schwefel eine dicke Schlamm-schicht am Boden des Gefässes bildet. Die abgegossene concentrirte, stark saure und etwas Schwefelsäure enthaltende Flüssigkeit wird so lange mit frisch gefälltem kohlen-sauren Baryt versetzt, bis die Schwefelsäure vollständig daraus entfernt ist. Nach dem Filtriren kann die klare Säure im Wasserbade unzersetzt bis zum specif. Gewichte von 1,25 bis 1,3 concentrirt werden. Die weitere Concentration muss jedoch bei gelinder Wärme, zuletzt im Vacuum vorgenommen werden. Bei einer Temperatur von 22° C. kann die Pentathionsäure bis zum specif. Gewicht von 1,6 gebracht werden (Kessler).

Die Pentathionsäure ist eine farb- und geruchlose Flüssigkeit von stark saurem etwas bitterlichem Geschmack. Sie lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur unverändert aufbewahren; versucht man aber, dieselbe bei einem specif. Gewichte von 1,3 durch Erhitzen weiter zu concentriren, so entweicht Schwefelwasserstoff und schweflige Säure, und im Rückstande bleibt Schwefelsäure, auf welcher braungelbe Schwefeltropfen schwimmen (Wackenroder). Verdünnte Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure wirken bei gewöhnlicher Temperatur nicht auf die Säure ein; concentrirte Schwefelsäure verursacht eine Ausscheidung von Schwefel. Ebenso verhält sich concentrirte Salpetersäure. Chlorgas wandelt sie ebenfalls in Schwefelsäure um. Giebt man zur Lösung der Pentathionsäure etwas frisch gefälltes Schwefelblei, so entwickelt sich sogleich der Geruch nach schwefeliger Säure und die Flüssigkeit trübt sich (Kessler).

S. 440; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LX, S. 189. — Lenoir, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXII, S. 253. — Fordos u. Gélis, Annal. de chim. et de phys. [2.] T. XXII, p. 66; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 209. — Kessler, Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. LXXIV, S. 257; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII. — Ludwig, Arch. d. Pharm. [2.] Bd. LXXXV, S. 9.

Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in wässriger Pentathionsäure sogleich einen gelben Niederschlag, welcher allmählig braun, schwarz und zuletzt metallglänzend wird. Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt sogleich einen gelben Niederschlag, der beim Kochen nur langsam schwarz wird. Bei Anwesenheit von etwas Trithionsäure entsteht zuerst ein grauer bis schwarzer Niederschlag. Quecksilberchlorid erzeugt allmählig einen gelblichen Niederschlag von Quecksilbersulfid mit Quecksilberchlorid, nebst etwas freiem Schwefel. Quecksilbercyanid veranlasst die Entstehung eines gelblichen Niederschlages, der nach einigen Tagen, beim Kochen aber sogleich schwarz wird. Schwefelsaures Kupferoxyd im Ueberschusse mit der Säure gekocht, veranlasst erst nach längerem Kochen die Ausscheidung eines braunen Niederschlages.

Fügt man zu der Pentathionsäure schnell einen Ueberschuss von Ammoniak (wobei keine Ausscheidung von Schwefel stattfindet), so entsteht auf Zusatz einer ammoniakalischen Lösung von salpetersaurem Silberoxyd schnell eine braune Färbung, welche immer dunkler wird, bis sich zuletzt Schwefelsilber absetzt. Eine ammoniakalische Lösung von Quecksilbercyanid erzeugt in jener Flüssigkeit allmählig einen schwarzen Niederschlag von Schwefelquecksilber. Auf Zusatz von Schwefelwasserstoff wird Schwefel ausgeschieden. Selbst geringe Mengen von Pentathionsäure lassen sich auf diese Weise neben Trithionsäure und Tetrathionsäure erkennen (Kessler).

Pentathionsaure Salze konnten in fester Form bis jetzt noch nicht dargestellt werden (s. unten), da die Säure durch Basen, namentlich durch die stärkeren, äusserst leicht zunächst in Tetrathionsäure unter Abscheidung von Schwefel umgewandelt wird, aus welcher dann weiter Trithionsäure und zuletzt unterschweflige Säure gebildet wird, deren Salze eine grössere Beständigkeit zeigen. Es scheint namentlich das fünfte Schwefelatom für die Basen ein vorzüglicher Angriffspunkt und loser gebunden zu sein, als die übrigen 4 At., da man beim Neutralisiren der Säure mit Kali, Natron u. s. w. immer zunächst tetrathionsaures Salz erhält. Dasselbe Resultat erhielt Kessler, als er Pentathionsäure von 1,32 specif. Gewicht zu einer alkoholischen Lösung von trockenem essigsauerm Kali setzte. Kocht man die Säure mit Kali oder Natron, so wird nur unterschwefligsaures Salz gebildet. Neutralisirt man die Säure nur zur Hälfte mit Kali, Natron oder Baryt und verdampft die Lösung, so krystallisirt ein Salz, welches auf 9 Aeq. Schwefel 10 Aeq. Sauerstoff in der Säure enthält, welches also wahrscheinlich ein Doppelsalz von Pentathionsäure- und Tetrathionsäuresalz ist. Ludwig nennt dieselben tetra-pentathionsaure Salze. Aehnliche Salze oder auch nur Tetrathionsäure-Salze resultiren, nach Kessler, wenn man eine concentrirte Lösung der Säure (von 1,47 specif. Gewicht) mit essigsauren Salzen, namentlich essigsaurem Baryt, vermischt und Alkohol hinzusetzt. In letzterem Falle erhielt Kessler ein Salz von der Zusammensetzung $\text{BaO} \cdot \text{S}_9\text{O}_{10} + 7\text{HO}$; nach ihm sind diese Salze übrigens Gemenge von tetrathionsauren und pentathionsauren Salzen, welche vielleicht in allen möglichen Verhältnissen zusammen krystallisiren können.

Reiner pentathionsaurer Baryt, $\text{BaO} \cdot \text{S}_5\text{O}_6 + 2\text{HO}$, wird nach Le noir durch Mischen der frischbereiteten Lösung des Salzes (aus wässriger Säure und kohlen-saurem Baryt) mit starkem Weingeist ausgeschie-

den; es bildet durchsichtige seidenglänzende Nadeln, die sich in der Flüssigkeit in grosse wohlausgebildete Krystalle verwandeln. Gr.

Schwefelsäure, Fabrikation der englischen. Die englische Schwefelsäure oder das englische Vitriolöl kommt in so grosser Menge zur Verwendung, dass seine Fabrikation sehr ausgedehnt ist, und eine grosse Bedeutung für die übrige chemische Industrie hat. In den Schwefelsäurefabriken lässt man den S. 490 u. folgd. ausführlich besprochenen Process der Umwandlung der schwefligen Säure in Schwefelsäure in Berührung mit Luft und Stickoxydgas unter Mitwirkung von Wasser in grossen, aus zusammengefügtten Bleiplatten erbauten Kammern, den sogenannten Bleikammern, vor sich gehen. Man benutzt Bleiplatten von 1 bis 2 Linien Dicke, die man vollkommen wasser- und dampfdicht mit einander verbindet, gewöhnlich durch Löthen; früher benutzte man ein Loth aus gleichen Theilen Zinn und Blei, und verzinnete zuerst die Verbindungsstellen; es zeigte sich hier der Nachtheil, dass das Loth in Berührung mit dem reinen Blei der Platten besonders leicht von der Säure zerfressen, die Kammer daher undicht wird; man suchte daher die Platten ohne solches Loth zu verdichten, indem man die ganz blank geschabten Endflächen mit einem heissen Eisen aufeinander presst; jetzt löthet man die Bleiplatten immer mit reinem Blei mittelst des Knallgasgebläses, welche Löthung auch desshalb dauerhafter ist, da ein fremdes Metall nicht hinzukommt. Die Bleikammern werden in einem Balkengerüst über gemauerten Pfeilern so aufgestellt, dass man überall leicht hinzukommen kann, um undichte Stellen schnell wahrzunehmen, und leicht dicht machen zu können. Der Boden der Kammer ist nach einem Ende etwas geneigt, um die Säure hier abfliessen zu machen. Es ist noch nicht gelungen ein Material aufzufinden, was das Blei hier ersetzen könnte, um dichte durch die Säure nicht angreifbare Kammern zu construiren. Das grosse Capital, was diese Kammern erfordern, macht es sehr wünschenswerth, eine Methode der Schwefelsäurefabrikation zu finden, bei welcher solche Apparate nicht erforderlich sind.

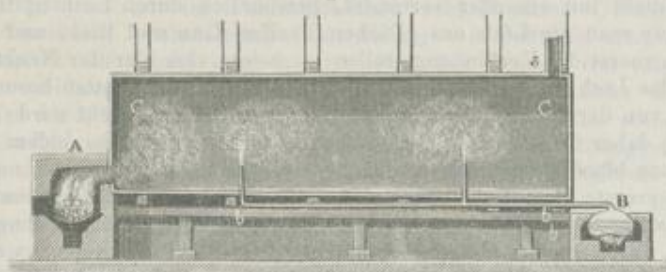
Die erste Bleikammer wurde 1774 von Roebuck in Birmingham erbaut. Seit jener Zeit hat das Fabrikationsverfahren mancherlei Abänderungen und Verbesserungen erfahren, sowohl in Rücksicht auf die Einrichtung und Grösse der Kammern, wie auf die zur Darstellung der schwefligen Säure und der Untersalpetersäure resp. des Stickoxydgases benutzten Materialien, und auch in Beziehung auf die Leitung des ganzen Processes.

Anfangs verbrannte man in den Bleikammern periodisch ein Gemenge von Schwefel und 8 bis 12 Proc. Salpeter, indem man dasselbe, nachdem es angezündet war, in einer grossen Kapsel aus Eisenblech mittelst eines Wagens auf einer Eisenbahn in die Mitte der Kammer schob. Bei dieser Verbrennung bildet sich schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Stickoxyd: $\text{KO} \cdot \text{NO}_3 + (x+1)\text{S} + 2x\text{O} = \text{KO} \cdot \text{SO}_3 + \text{NO}_2 + x\text{SO}_2$. Das schwefelsaure Kali blieb dann in den Schalen zurück, während schweflige Säure, Stickoxyd und Luft sich in der Kammer mit einander mengten, und nach dem Einströmen der nöthigen Menge Wasserdampf aus einem Dampfkessel auf erwähnte Weise in Wechselwirkung traten. Nach erfolgter jedesmaliger Condensation der Schwefelsäure wurde die Luft dieser Kammern durch Oeffnen von Thüren und Klappen vollständig erneuert und dann der Process wieder ein-

geleitet. Da bei dem Verbrennen des Gemisches aus Salpeter und Schwefel, sowie durch die rasche Condensation der Gase in Folge der Bildung der Schwefelsäure eine sehr heftige Reaction erfolgte, so musste man besondere Klappen und Ventile, sogenannte Wasserventile, anbringen, um im ersten Falle ein Zersprengen, im andern Falle ein Zusammengedrücktwerden der Kammern zu verhüten.

Dieser Process der periodischen oder unterbrochenen Bildung der Schwefelsäure in den Kammern machte sehr bald einem ununterbrochenen oder continuirlichen Verfahren Platz, indem man das Gemenge aus Schwefel und Salpeter nicht, mehr in der Kammer selbst, sondern in einem eigens dazu erbauten kleinen gewölbten Ofen, dem Brenner *A*, Fig. 53, verbrannte, und von hier aus die Gase, mit

Fig. 53.



atmosphärischer Luft gemengt, durch ein weites Rohr in die Kammer *CC* leitete, während man am entgegengesetzten Ende der Kammer, bei *a*, das Stickgas mit dem Stickoxydgase durch eine Art Schornstein ausströmen liess. *B* ist der Dampfkessel, durch welchen die Kammer mit dem nöthigen Wasserdampfe, mittelst der Röhre *bb'* gespeist wird.

Später verbrannte man den Schwefel allein auf dem Herde oder in dem Kessel des kleinen Ofens, und liess zu der erzeugten schwefligen Säure in der Kammer salpetrige Dämpfe und Stickoxydgas treten, welche durch Erhitzen von Zucker oder Stärkmehl mit Salpetersäure in Retorten erzeugt wurden. Die hierbei als Nebenproduct auftretende Oxalsäure sollte zum Theil die Kosten der Salpetersäure decken. Allein man kehrte alsbald wieder zu der ersteren Methode zurück, weil die Salpetersäure damals noch sehr hoch im Preise stand, und die Oxalsäure, wegen des geringen Verbrauchs, doch nur wenig Werth hatte. Indessen modificirte man die ältere Methode doch in der Weise, dass man nicht mehr den Schwefel und Salpeter zusammenmengte und abbrannte, — da hierbei immer nur ein Theil der Salpetersäure in Stickoxydgas verwandelt, ein anderer Theil aber seines ganzen Sauerstoffs beraubt und in Stickgas übergeführt wird —, sondern ein Gefäss mit Salpeter oder mit Salpeter und Schwefelsäure auf einem Dreifusse mitten in den Behälter stellte, in welchem der Schwefel verbrannt wurde.

Jetzt erzeugt man meistens die Untersalpetersäure in den Kammern durch Einwirkung der schwefligen Säure auf flüssige Salpetersäure, und lässt dieselbe, um ihr eine möglichst grosse Oberfläche zu geben, entweder über Terrassen von Steingut fließen oder terrassenförmig über einander gestellte flache Schalen von Porcellan oder Steinzeug durchlaufen, während gleichzeitig die durch Verbrennen von Schwefel er-

zeugte schweflige Säure eintritt. Auch wendet man jetzt statt einer einzigen Kammer ein ganzes System von Kammern an, welche abwechselnd oben und unten durch weite Röhren communiciren, damit die Gase einen möglichst langen Weg zu machen und dadurch Gelegenheit haben, sich recht innig mit einander zu mischen. Zugleich hat man dafür Sorge getragen, dass der aus den Kammern entweichenden ihres Sauerstoffs beraubten Luft die beigemengte Untersalpetersäure entzogen wird um wieder benutzt zu werden, wodurch die Menge der anzuwendenden Salpetersäure bedeutend verringert worden ist. Während man also früher den Schwefel nur periodisch verbrennen konnte, dann aber nach dem jedesmaligen Verbrennen für Lüftung der Kammern u. s. w. sorgen musste, lässt man die Verbrennung des Schwefels jetzt ununterbrochen fort dauern, wobei man fortwährend für Zutritt frischer Luft sorgen muss, damit es nie an hinreichend Sauerstoff fehlt.

Schwefelsäurekammern. Fig. 54 (s. f. S.) zeigt den verticalen Durchschnitt eines Schwefelsäure-Apparats der neuesten und zweckmässigsten Construction, nach Payen.

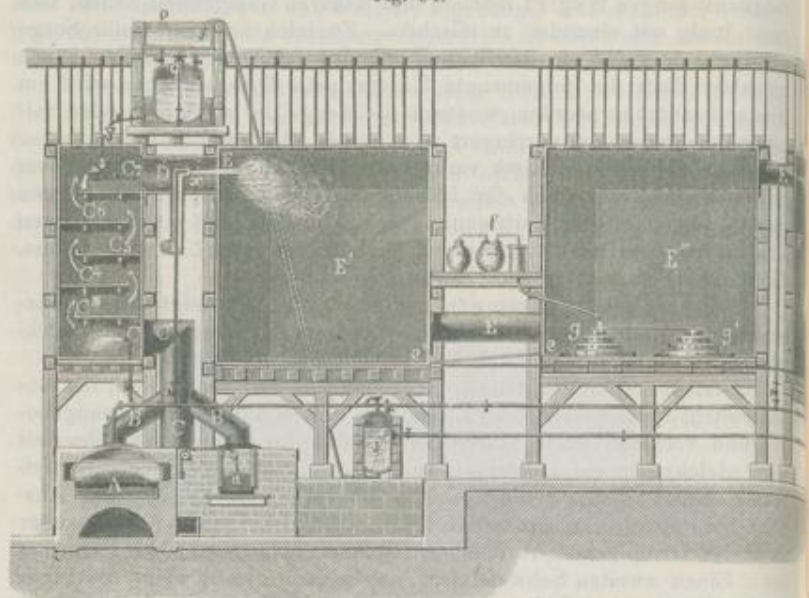
A ist der zum Verbrennen des Schwefels bestimmte Ofen; der Boden besteht aus Gusseisen oder Eisenblech, dessen Ränder zusammengebogen und vernietet sind. Durch die Flamme des brennenden Schwefels wird gleichzeitig ein kleiner, über diesem Raume befindlicher Dampfkessel erhitzt, welcher die nöthigen Wasserdämpfe liefert. Zur Aushülfe bei Reparaturen, grosser Kälte u. s. w. ist jedoch noch ein zweiter ähnlicher Dampfkessel vorhanden, welcher eine besondere Feuerung hat. Einen zweiten Schwefelofen, neben dem ersten, zeigt die Figur im Aufriss; durch die hier angegebene Schieberthür *a*, wird der Luftzutritt regulirt, und nach jeder Stunde der Rückstand herausgezogen und eine neue Ladung von Schwefel eingeführt.

Aus jedem der beiden Oefen führt ein weites Rohr *B* von Eisenblech die Gase in ein gemeinschaftliches Kamin *C*, dessen Querschnitt gleich ist der Summe der Querschnitte der beiden Röhren *BB*; von da gelangen dieselben mittelst *C¹* in die kleine Kammer *C²*..... *C⁷*, und aus dieser durch das Rohr *ED* in die erste Bleikammer *E¹*. Hierbei wird der Luftzug theils dadurch hervorgebracht, dass man dem Rohre *C¹* eine Höhe von 20 bis 30 Fuss giebt, theils dadurch, dass man einen Strom von Wasserdampf in der Richtung des Gasstroms in die Kammer eintreten lässt, gleichzeitig wird aber auch hierdurch die Reaction zwischen den Gasen und der auf dem Boden dieser Kammer befindlichen salpetersäurehaltigen Flüssigkeit befördert. Aus der ersten Kammer ziehen die Gase dann durch das Rohr *E¹* in die zweite, der ersten ähnliche Kammer *E²*. Hier fliesst fortwährend oder innerhalb gewisser Zeiträume Salpetersäure aus dem Gefässe *f* über die Terrassen von Steingut *gg'*, und bietet auf diese Weise der gasförmigen schwefligen Säure eine recht grosse Berührungsfläche dar. In dieser Kammer bildet sich dann auch durch vielfältige Berührung der verschiedenen gasförmigen Producte Schwefelsäure und Untersalpetersäure und Stickoxydgas, so dass hier eigentlich die fernere Schwefelsäurebildung veranlasst wird.

In manchen Fabriken wendet man statt der flüssigen Salpetersäure Gemenge von salpetersaurem Natron und Schwefelsäure an, aus welchen sich in der Wärme Dämpfe von Salpetersäure entwickeln. Dieses Gemenge wird in einem Gefässe von Gusseisen, oder in Gefässen von

Eisenblech, welche eine Art Schubfächer bilden, über dem brennenden Schwefel so angebracht, dass man dieselben leicht in den Ofen hinein-

Fig. 54.



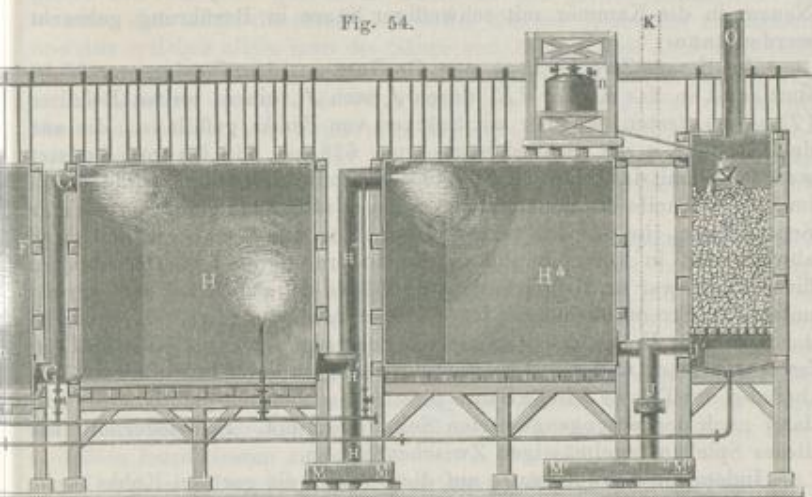
bringen und wieder herausziehen kann. Die Hitze des brennenden Schwefels wie die des Ofens selbst ist hinreichend zur Zersetzung des salpetersauren Salzes. Sobald dasselbe vollständig zersetzt ist, wird das Gefäss herausgezogen, durch Umkehren entleert, wieder gefüllt und in den Ofen gebracht. Diese Manipulation ist sehr einfach und billiger als die Anwendung der flüssigen Salpetersäure.

Die in E'' gebildete Schwefelsäure, welche noch Salpetersäure und Untersalpetersäure enthält, fließt durch das Bleirohr ee' in die Kammer E' zurück, wo jene beiden Stickstoffverbindungen durch die im Ueberschusse vorhandene schweflige Säure mit Hülfe von Wasserdampf zu Stickoxydgas desoxydirt werden, wie dies bereits mehrfach erklärt wurde. Letzteres oxydirt sich sofort durch den atmosphärischen Sauerstoff zu Untersalpetersäure, tritt mit den übrigen Gasen gemengt wieder in die Kammer E'' , wo sich ein Theil desselben in Form von Schwefelsäure condensirt. Was jedoch hier noch gasförmig oder dampfförmig bleibt, gelangt weiter durch E^1 in die »grosse Kammer« F — in der Figur nur abgebrochen gezeichnet —, in welche auch von unten durch drei Röhren hh Wasserdampf einströmt, wodurch einestheils der Luftzug befördert, andertheils aber auch eine recht innige Mischung der Gase erzielt wird, so dass die Zersetzung derselben, besonders unter der Mitwirkung der Wärme und Feuchtigkeit, möglichst rasch von Statten geht. Hier in dieser »grossen Kammer« erfolgt vorzugsweise die Bildung der Schwefelsäure auf Kosten des Sauerstoffs der Luft durch Vermittelung des Stickoxydgases.

Die noch nicht verdichteten Gase gelangen durch das Rohr GG' oben in die kleinere Kammer H , worin sich der Process in derselben

Weise fortsetzt, und was hier noch gasförmig geblieben ist, tritt endlich durch das Rohr H'''' in das geschlossene Reservoir MM , in welchem

Fig. 54.



die Gase durch verschiedene Abtheilungen circuliren und am Ende desselben durch H'''' in den oberen Theil der Kammer H'' eintreten, aus welcher die noch unverdichteten Gase nochmals in ein dem ersten gleiches Reservoir MM gelangen, von wo aus man dieselben dann, bis vor nicht langer Zeit, in das Kamin JK treten und von da in die Atmosphäre entweichen liess. Das Abzugsrohr JK ist in der Figur durch punktirte Linien angedeutet.

Die kleine kastenförmige Erweiterung des Bleirohrs J dient zur Regulirung des Zuges; dieselbe ist nämlich durch eine horizontale Zwischenwand, in welcher sich 50 bis 100 Löcher befinden, in zwei Theile getheilt, so zwar, dass jedes Loch etwa 3 Centimeter Durchmesser hat, und sämtliche Löcher zusammen mindestens denselben Querschnitt haben, wie das Bleirohr an der nicht erweiterten Stelle. Auf diese Weise tritt keine Hemmung des Zuges ein, wenn alle Löcher geöffnet sind, sondern derselbe findet ebenso ungehindert statt, als wenn das Rohr gleichmässig ohne Erweiterung und ohne Zwischenwand sich fortsetzte. Durch Bedecken eines grösseren oder kleineren Theils dieser Löcher mittelst aufgedeckter Bleistücke kann der Zug entsprechend verlangsamt werden. Diese kastenförmige Erweiterung ist nach Aussen durch eine hölzerne mit Blei ausgeschlagene Thüre zugänglich und verschliessbar.

In neuester Zeit lässt man die Gase nicht mehr so unmittelbar aus den Kaminen entweichen, sondern entzieht denselben vorher, nach der Verbesserung von Gay-Lussac, das Stickoxyd und die Untersalpetersäure, deren nicht unbeträchtliche Mengen nach dem früheren Verfahren ganz verloren gingen. Dieses wird dadurch erreicht, dass

man die Gase zuletzt noch mit Schwefelsäure von 62° oder 64° B. in Berührung bringt, welche, während sie die Untersalpetersäure absorbiert, Stickstoff und Sauerstoff entweichen lässt, worauf jene wieder von Neuem in die Kammer mit schwefliger Säure in Berührung gebracht werden kann.

Zu diesem Zwecke lässt man die Gase aus dem Condensator *M' M'* statt sonst in das Kamin *JK*, durch *J* nach *J'*, einem weiten Behälter (*Tambour*), treten, welcher mit Stücken von Kohks gefüllt ist, die aus dem Gefässe *n* mit Schwefelsäure von 62° bis 64° Baumé benetzt werden. Damit das Benetzen möglichst gleichförmig erfolge, befindet sich im oberen Theile des Behälters bei *i* ein in zwei Abtheilungen getheilter Schankeltrog, in den die Schwefelsäure aus dem Gefässe *n*, und zwar abwechselnd in die eine und in die andere der beiden Abtheilungen fliesst, und zwar so, dass jedesmal der höher liegende Theil sich gerade unter dem Strome befindet. Ist die eine Abtheilung gefüllt, so kippt der Trog in Folge des veränderten Schwerpunktes um, stösst auf ein festes Querstück und giesst so die Säure aus, während in die zweite Abtheilung des Troges frische Säure fliesst, diese dadurch gefüllt wird, und dann nach der entgegengesetzten Seite überkippt. So wiederholt sich dieses Spiel in regelmässigen Zwischenräumen.

Indem die Schwefelsäure auf diese Weise die porösen Kohks recht innig durchdringt, bietet sie den durchziehenden Gasen eine sehr grosse Oberfläche, so dass die Untersalpetersäure vollständig absorbiert wird, und fast nur Stickgas (der Luft) durch das Rohr *O* ins Freie abzieht. Man versteht leicht, dass es von grosser Wichtigkeit ist, einen Ueberschuss von atmosphärischer Luft anzuwenden, damit es nicht an Sauerstoff zur Bildung von Schwefelsäure fehlt; aber weiter ist überall in den Kammern überschüssiger Sauerstoff auch nothwendig, damit das Stickoxydgas in der letzten Kammer noch so viel Sauerstoff vorfindet, als zur Oxydation in Untersalpetersäure erforderlich ist. Wäre nämlich die daselbst befindliche Luft vollständig ihres Sauerstoffs beraubt so würde ein Gemenge von Stickgas (aus der Luft) und Stickoxydgas in den Kohksbehälter gelangen und, da letzteres von der Schwefelsäure nicht absorbiert wird, unverändert hindurchgehen. Man könnte auch mit den in *J'* eintretenden Gasen gleichzeitig etwas atmosphärische Luft eintreten lassen, um noch hier die Bildung von Untersalpetersäure zu bewerkstelligen, oder man müsste, was in allen Fällen zu empfehlen ist, der über die Kohks fließenden Schwefelsäure etwas Salpetersäure zusetzen, weil eine salpetersäurehaltige Schwefelsäure das Stickoxydgas absorbiert.

Die so mit Untersalpetersäure geschwängerte Schwefelsäure fliesst unten aus *J'* ab, sammelt sich in dem Behälter *J''* und wird aus diesem zur weiteren Nutzbarmachung durch Dampfdruck, indem man nämlich aus dem Dampfkessel eine hinreichende Menge Dampf in das Reservoir treten lässt, in den Behälter *p* hinaufgetrieben. Letzterer steht in Verbindung mit dem Gefässe *q*, aus welchem man die Säure mittelst eines Hahns in den oberhalb *C'* befindlichen Schankeltrog fließen lässt, um dieselbe über die horizontalen bleiernen Scheidewände *C^o C^o* u. s. w. zu verbreiten. Indem dieselbe so mit möglichst grosser Oberfläche herabfliesst, begegnet sie den durch *C* eintretenden Dämpfen der schwefligen Säure, sowie dem durch *C'* einströmenden Wasserdampf, welche beide Factoren, unterstützt durch die hohe Temperatur, die vollständige Zersetzung der Untersalpetersäure bewirken, so dass unter Freiwerden von

Stickoxydgas reine Schwefelsäure sich bildet, welche durch ein Bleirohr in die Kammer *E'* fliesst. Aus dieser gelangt sie schliesslich zugleich mit der hier gebildeten Säure in die grosse Kammer *F*, in welcher sich auch die Säure aus allen übrigen Kammern ansammelt und aus welcher allein man die Säure von Zeit zu Zeit abzieht, sobald sie ein specif. Gewicht von 1,5 erreicht hat (50° bis 52° Baumé), was einem Gehalte von 66 bis 70 Proc. Schwefelsäurehydrat entspricht. Man weiss nämlich aus Erfahrung, dass eine Säure von dieser Concentration am wenigsten geneigt ist, schweflige Säure oder Stickoxydgas zu absorbiren, während eine stärkere Säure leicht Stickoxydgas, eine schwächere aber schweflige Säure aufnimmt.

Zur Verdichtung und Zugutmachung der Untersalpetersäure findet man die Kohksylinder auch bisweilen durch Ballons von Steinzeug ersetzt, welche durch Tubulaturen und Knieröhren so mit einander in Verbindung stehen, dass sie eine Art liegenden Zellencanal bilden. Sie sind etwa bis zu $\frac{1}{3}$ mit Schwefelsäure von 60° B. gefüllt. Ebenso wendet man häufig anstatt der horizontalen Scheidewände von Blei *C'* *C''* u. s. w. Terrassen von Steinzeug an, ähnlich denen in *E'''*, um die untersalpetersäurehaltige Schwefelsäure mit grosser Oberfläche über dieselben herabfliessen zu lassen.

Durch eine zweckmässige Einrichtung hat man es in der Schwefelsäurefabrik von Dr. Kunheim ¹⁾ in Berlin dahin gebracht, dass sich der Verlust an Salpetersäure so weit reducirt, dass nur 6 Proc. des angewandten Schwefels an Salpetersäure gebraucht werden. Es werden jede Stunde 120 Pfund Schwefel im Ofen auf einer eisernen Platte verbrannt; auf dem Ofen liegt eine gusseiserne Blase, welche zum Vorwärmen und zugleich zum Speisen des Dampfkessels dient. Durch diesen Vorwärmer geht das eiserne Rohr, welches in die erste kleine Kammer (*Tambour*) führt. Der Zug wird, wie gewöhnlich, durch einen Dampfstrahl verstärkt. Aus dem ersten Tambour geht die schweflige Säure in den zweiten, wo die Salpetersäure auf eine Terrasse von Steinzeug fällt. Von hier gehen die Gase und Dämpfe in die grosse Bleikammer, welche eine Länge von 100', eine Höhe von 20' und eine Breite von 30' hat, und in welche von verschiedenen Seiten Dampfstrahlen eintreten. Die der grossen Kammer zunächst liegende Kammer ist mit Kohks angefüllt, damit die noch unzersetzten Gasarten sich möglichst vollständig mischen können. Hierauf treten die Gase in die fünfte Kammer und werden von hier aus mittelst eines Bleirohres durch ein System von Steinzeugapparaten geleitet, in welchen concentrirte Schwefelsäure das entweichende Stickoxydgas aufnimmt, worauf die damit gesättigte Säure in den zweiten Tambour zurückfliesst. Diese Steinzeugapparate bestehen aus grossen Schüsseln, mit Glocken überstülpt, oben durch Röhren, welche die Gase, und unten durch Ausflusstüllen verbunden, welche die Säure leiten. Die zur Speisung dieses Apparates bestimmte concentrirte Schwefelsäure wird durch Dampfdruck in ein hochstehendes Gefäss geleitet. Das Concentriren geschieht wie gewöhnlich in Bleipfannen und zuletzt im Platinapparat.

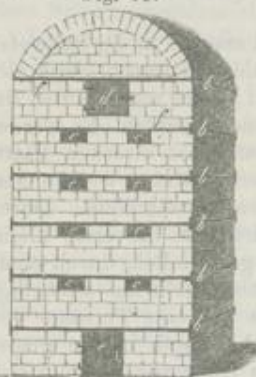
Die zur Fabrikation der englischen Schwefelsäure erforderliche schweflige Säure kann, anstatt unmittelbar durch Verbrennen von

¹⁾ Verhandl. des Vereins zur Beförd. des Gewerbfl. in Preussen, 1856, S. 174; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 339.

Schwefel, auch durch Verbrennen oder Rösten von kiesigen Erzen, wie Schwefelkies, Kupferkies und dergleichen, (bei der Verhüttung der letzteren als Nebenproduct) gewonnen werden. Dieses Verfahren wurde zuerst im Jahre 1837 in Oesterreich von Wehrle und Braun eingeführt und verbreitete sich innerhalb weniger Jahre auch in Deutschland und England, hier namentlich auch wegen damaliger Zolldifferenzen mit Neapel. Natürlich kann man dieses Verfahren nur dort anwenden, wo solche Kiese hinreichend wohlfeil zu haben sind; also namentlich in der Nähe der Fundorte, wie z. B. auf der Okerhütte bei Goslar am Harz, denn da die gewöhnlich benutzten Schwefelkiese nur etwa 30 Proc. Schwefel enthalten, so stellt sich der Transport verhältnissmäßig theurer als der des Schwefels; dazu kommt, dass die Schwefelkiese häufig Arsen enthalten, und die daraus dargestellte Schwefelsäure so arsenhaltig wird, dass sie ohne besondere Reinigung für viele Zwecke nicht anwendbar ist.

In England geschieht die Verbrennung des Schwefelkieses meistens in Schachtöfen von etwa 12 Fuss Höhe; Fig. 55 *d* und *e* sind Thüren, durch die obere wird das zerleinerte Erz aufgeschüttet und durch die

Fig. 55.



untere zieht man die todtgebrannten Kiese, zumest aus unreinem Eisenoxyd bestehend, heraus. Die gleichfalls durch Thüren verschliessbaren Oeffnungen *cc*..... dienen dazu, um mittelst eiserner Stangen dem Niedergehen des Kieses in dem Schachte zu Hülfe zu kommen. Von dem oberen gewölbten Theile gehen zwei Röhren ab, die eine nach einem Schornstein oder ins Freie, die andere nach der Bleikammer, um die gebildete schweflige Säure dahin zu führen. Die erstere ist für das Anheizen des Ofens erforderlich. Zuerst lässt man in dem Ofen mehrere Gichten von Steinkohlen oder Holz so lange niedergehen, bis die Wände rothglühend geworden sind, entfernt alsdann das Brennmaterial und füllt durch *d* die Schwefelkiese ein, welche sich entzünden und zu Eisenoxyd verbrennen. In dem Maasse als die Beschickung niedersinkt und man den Rückstand aus *c* herauszieht, wird durch *d* wieder Schwefelkies nachgefüllt. Zu beiden Seiten des Ofens befinden sich dicht unter dem Gewölbe zwei Oeffnungen zum Einschieben von Kästen mit Salpeter (Chilialpeter) oder Salpeter und Schwefelsäure, um das Stickoxydgas oder die Salpetersäure zu liefern, wenn man nicht etwa direct Salpetersäure in den Kammern anwendet.

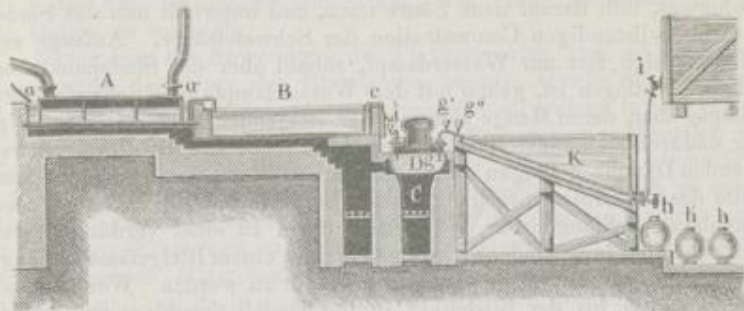
Zuweilen wird das Verbrennen der Kiesen in Öfen mit Treppenrösten vorgenommen. Auf der Okerhütte bei Goslar geschieht das Verbrennen auf erhitzten Steinplatten, deren mehrere über einander in einem viereckigen Ofen eingemauert sind. Die abziehenden Gase streichen über Kästen, welche mit Chilialpeter gefüllt sind, und gelangen zuörderst in eine kleine Kammer, in welcher sich die mechanisch übergerissenen und die in Folge der Abkühlung leichter condensirbaren flüchtigen Körper (Selen, Quecksilber, ein Theil der arsenigen Säure u. s. w.) ablagern. Eine solche Vorkammer ist bei der Anwendung von Kiesen zur Schwefelsäurefabrikation fast unbedingt nöthig. — Jedenfalls muss die so dargestellte Schwefelsäure durch Behandlung

mit Schwefelwasserstoffgas oder Schwefelbarium von dem Arsengehalte befreit werden (s. S. 502).

Concentriren der wässerigen Schwefelsäure. Wie bereits früher erwähnt wurde, darf die Schwefelsäure in den Bleikammern einen gewissen Concentrationspunkt nicht überschreiten, um nicht durch Absorption von Untersalpetersäure die Bildung der Bleikammerkrystalle zu veranlassen. Man muss deshalb den Wasserdampf in solcher Menge einströmen lassen, dass eine Säure von 1,50 specif. Gewicht (50° B.; 60 Proe. Schwefelsäurehydrat) entsteht, da bei dieser Concentration erfahrungsmässig das in jeder Beziehung vortheilhafteste Resultat erzielt wird. Zu diesem Ende nimmt man auf 100 Thle. Schwefel 200 bis 220 Thle. Wasser. Hierdurch wird gerade der Punkt erreicht, wobei einestheils die Bildung der Bleikammerkrystalle nicht mehr stattfindet, und anderentheils noch keine Absorption von Schwefligsäuregas durch die Schwefelsäure zu fürchten ist, was bei einer verdünnteren Säure der Fall sein würde, abgesehen davon, dass bei einer Vermehrung des Wasserdampfes über diesen Punkt hinaus die Kammern sehr stark erwärmt werden, und dass die so entstehende verdünntere Säure einen grössern Aufwand an Brennmaterial erfordern würde, um auf die übliche Concentration der Säure des Handels von 1,83 specif. Gewicht gebracht zu werden.

Das Concentriren der Kammersäure geschieht zuerst in flachen Bleipfannen und wird in einer Destillirblase von Platin zu Ende gebracht. Fig. 56 zeigt den jetzt allgemein gebräuchlichen Concentrirungsapparat nebst der Vorrichtung, die Kammersäure von den letzten Antheilen an Untersalpetersäure und Salpetersäure zu befreien. Er besteht aus den zwei Bleipfannen *A* und *B*, welche durch Platten aus Gusseisen

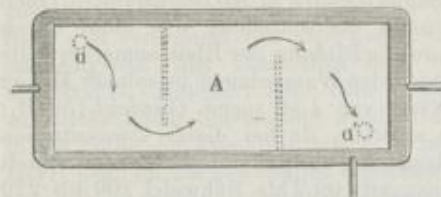
Fig. 56.



unterstützt sind, und durch die von der Blase *D* abziehende Flamme mit erhitzt werden. Zuerst gelangt die Säure aus der grossen Kammer *F* bei *a* in die Pfanne *A*, welche mit einem Deckel versehen ist, dessen Seitenwände in die Flüssigkeit tauchen und an welchen sich verticale, der schmälern Seite parallele Scheidewände befinden, welche abwechselnd von der einen und der anderen Längenseite etwas entfernt bleiben, wie es die Ansicht von oben, Fig. 57 (s. f. S.), veranschaulicht. Zwischen den Deckel und die Oberfläche der Säure lässt man nun durch das Rohr *a* aus dem Schwefelofen Schwefligsäuregas eintreten, welches, indem dasselbe auf dem durch die Scheidewände gebildeten verlängerten Wege über die Schwefelsäure hinstreicht, dieselbe vollständig von den letzten Antheilen der Untersalpetersäure und Salpetersäure reinigt.

Das Rohr *a* Fig. 57 gestattet dem freiwerdenden Stickoxydgase sowie der überschüssigen schwefligen Säure einen Abzug in ein weites Querrohr.

Fig. 57.



Um den zur Circulation der schwefligen Säure in der Pfanne *A* nöthigen Zug hervorzubringen, ist in der Axe des Rohres *a* ein dünnes Dampfrohr angebracht, aus welchem der Dampf unter erhöhtem Druck ausströmt. Die auf diese Weise gereinigte, erwärmte und etwas concen-

trirte Säure fließt nun aus der Pfanne *A* durch ein heberförmiges Rohr in mehrere (in der Zeichnung nicht angedeutete) terrassenförmig über einander aufgestellte Pfannen, zuletzt in die Pfanne *B*, welche eine unmittelbare Feuerung hat, und daher stärker erhitzt wird als die anderen Pfannen. Hier concentrirt man die Säure bis sie im höchsten Falle ein specif. Gewicht von 1,75 zeigt oder bis zu 62° Baumé (82 Proc. Säurehydrat, Siedpunkt 210° C.) steigt. Bei weiterer Concentration steigt der Siedepunkt sehr rasch, es verflüchtigt sich mit den Wasserdämpfen eine nicht unbedeutende Menge Schwefelsäure und die zu concentrirte Säure greift ausserdem die Bleipfanne sehr an, so dass eine sehr bleihaltige Säure resultiren würde.

Man lässt nun die auf 60° B. concentrirte Schwefelsäure mittelst einer einfachen Hebevorrichtung aus der Bleipfanne in die Platinblase *D* fließen, welche zu drei Viertel damit angefüllt wird, was an dem Schwimmer beobachtet werden kann, verdampft dann etwa ein Fünftel des Volumens, füllt darauf neue Säure nach, und unterhält nun das Sieden bis zur vollständigen Concentration der Schwefelsäure. Anfangs verflüchtigt sich fast nur Wasserdampf, sobald aber der Siedepunkt über 200° C. gestiegen ist, gehen mit dem Wasserdampfe auch Schwefelsäuredämpfe über, deren Menge sich mit der steigenden Temperatur in Folge der dadurch steigenden Tension vermehrt. Die aus der Blase entweichenden Dämpfe gelangen durch das Helmrohr, auf der der abgebildeten Seite des Apparates entgegengesetzten Seite, in ein von kaltem Wasser umgebenes Schlangenrohr und werden darin zu einer verdünnten reinen Schwefelsäure condensirt, welche man in einem Bleigefässe auffängt, um nachher wieder in die Kammer gebracht zu werden. Wenn so weit erhitzt würde, bis der Siedepunkt in der Destillationsblase auf 326° C. gestiegen wäre, so verdampfte nun das Monohydrat der Schwefelsäure, $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_3$, von 67° B. oder 1,842 specif. Gewicht, und würde sich in dem Schlangenrohr verdichten.

In den Fabriken wird die Concentration nie so weit fortgesetzt, nur selten so weit, um eine Säure von 97 bis 98 Proc. zu erhalten, z. B. zum Auflösen von Indigo, welche aber einen ungleich höheren Preis hat, einmal weil man etwas weniger Säure erhält bei einem bedeutend grösseren Aufwand an Brennmaterial, dann aber auch weil die höhere Temperatur der Blase leicht nachtheilig ist, indem die stärkere Abkühlung beim Füllen mit frischer Säure ein starkes Zusammenziehen des Metalls bewirkt, wodurch nach einer Reihe von Operationen nothwendig Risse entstehen. Daher wird das Concentriren gewöhnlich beendigt, wenn das Destillat 45° B. zeigt; alsdann hat die in der Blase

befindliche Säure die übliche Concentration der als „englische Schwefelsäure“ oder „englisches Vitriolöl“ in den Handel kommenden Säure. An richtig graduirten Aräometern zeigt sie etwa 64° B., an den gewöhnlichen aber 66° B., weil bei diesen der Punkt gerade mit Hülfe einer solchen käuflichen, nicht besonders concentrirten Säure bestimmt ist. Diese Säure zeigt dann ein specif. Gewicht von 1,82, ihr Siedpunkt liegt bei etwa 260° C.

Nach beendigter Concentration wird die Destillirblase mittelst des Platinhebers *g'g'h* entleert, dessen Röhren in einem mit Blei ausgeschlagenen hölzernen Wasserbehälter liegen, worin das Wasser, in dem Maasse als es sich erwärmt, mittelst eines Hahnes *i* aus einem Reservoir erneuert werden kann. Um nun die Entleerung der Säure mittelst des Hebers einzuleiten, öffnet man zuerst, während der Hahn *h* geschlossen bleibt, die beiden Trichter *g'g'* und füllt durch einen derselben den längeren Schenkel des Hebers vollständig mit concentrirter Säure, wobei gleichzeitig die Luft aus demselben entweicht; verschliesst man hierauf beide Trichter und öffnet den Hahn *h*, so fliesst die in dem Heber befindliche Säure aus und veranlasst zu gleicher Zeit durch Ansaugung die Säure aus der Blase in den Heber zu steigen und auszufließen. Man fängt die Schwefelsäure in grossen Krügen auf, aus welchen sie in die bekannten grossen Glasballons gegossen wird, welche in Stroh und Körbe gepackt zur Versendung bestimmt sind, oder man füllt letztere durch Unterstellen unter *h* unmittelbar. In diesem Falle bringt man in den Hals des Ballons einen Schwimmer von Glas oder Platin in der Weise, dass sich derselbe hebt, sobald die Säure noch 4 bis 5 Centimeter unterhalb des Halses steht, und dadurch den Arbeiter aufmerksam macht, den Hahn zu schliessen und den Ballon zu wechseln.

Bevor man die Anwendung der Platinapparate zum schliesslichen Concentriren der Säure der Bleipfannen kannte, wurde diese Operation allgemein nur in Glasretorten vorgenommen, welche in einem Galereenofen zu je 10, 12 oder mehr in zwei Reihen in Sandcapellen erhitzt wurden. Dadurch dass man später die Retorten mit einem Gemenge von kalkfreiem Thon und Pferdemit beschlug, wodurch es möglich ward, dieselben unmittelbar dem Feuer auszusetzen, wurde eine beträchtliche Ersparniss an Brennmaterial bewirkt. In neuerer Zeit kommen jedoch Glasretorten nur ausnahmsweise noch in kleineren Fabriken, und nur da in Anwendung, wo Glas und Brennmaterial billig sind, also besonders in der Nähe von Glashütten, wo der Preis einer grossen Retorte nicht zu hoch kommt, so dass die Kosten der Concentration sich nicht höher belaufen, als bei Anwendung von Platinretorten. Hierbei ist noch in Anschlag zu bringen, dass eine Glasretorte im Durchschnitt fünf Mal gebraucht wird, dass ferner beim Zerbrechen der Retorten oft ein beträchtlicher Verlust an Säure stattfindet, dass die Arbeiter leicht beschädigt werden und dass im Allgemeinen auch wohl mehr Brennmaterial dabei verbraucht wird. Eine Platinretorte dagegen kann, wenn man sie vor unreiner Schwefelsäure und besonders vor nachtheiligen mechanischen Einwirkungen bewahrt, eine lange Reihe von Jahren benutzt und schliesslich als altes Platin wieder gut verwerthet werden.

Bei der ältesten Einrichtung von Schwefelsäurefabriken erhielt man von 100 Thln. Schwefel 150 bis höchstens 200 Thle. concentrirte Säure; durch spätere Verbesserungen steigerte sich der Ertrag auf

258, während man jetzt angeblich 300 bis 310 Thle. Schwefelsäure gewinnt. Die Säure des Handels enthält ungefähr 93 Proc. des Hydrats HO.SO_3 , daher entsprechen also 300 bis 310 Thle. käuflicher Säure etwa 280 bis 288 Theilen dieses Hydrats; der Theorie nach müssten jedoch von 100 Thln. Schwefel 306 Thle. Monohydrat erhalten werden, woraus sich ein Verlust von mindestens 20 Proc. Hydrat oder 7 Proc. Schwefel berechnet. Zur Umwandlung der aus 100 Thln. Schwefel resultirenden 200 Thle. schwefeliger Säure in Schwefelsäure sind 50 Thle. Sauerstoff erforderlich; man bewirkt die Oxydation, wenn keine Vorrichtung vorhanden ist, um der aus der Kammer abziehenden Luft die Untersalpetersäure zu entziehen, durch etwa 10 Thle. concentrirte Salpetersäure, worin ungefähr $5\frac{1}{2}$ Thle. wasserfreie Salpetersäure enthalten sind. Wenn die Reduction zu Stickoxydgas stattfindet, so werden $2\frac{1}{2}$ Thle. Sauerstoff zur Oxydation der schwefeligen Säure in Schwefelsäure verwendet, und es bleiben 3 Thle. Stickoxydgas zurück, welche das vermittelnde Agens bilden, um die noch fehlenden $47\frac{1}{2}$ Thle. Sauerstoff der schwefeligen Säure aus der Luft zuzuführen. Dadurch dass man den aus den Bleikammern entweichenden gasförmigen Producten durch die mit Schwefelsäure getränkten Kohls die Untersalpetersäure entzieht und wieder zu Gute macht, ist der Verbrauch an Salpetersäure über die Hälfte vermindert worden, indem man auf diese Weise nur noch 4 Proc. vom Gewichte des Schwefels an Salpetersäure nöthig hat. — Eine der grössten Schwefelsäurefabriken ist die von Tennant zu St. Rollox bei Glasgow; sie producirt jährlich in 20 Kammern 160000 Ctr. Schwefelsäure.

Nach einem neuern Verfahren von Tennant ¹⁾ wird in dessen Fabrik zur Oxydation der schwefeligen Säure gar keine Salpetersäure mehr, sondern nur salpetrige Säure verwendet, welche in concentrirter Schwefelsäure von 1,75 specif. Gewicht absorbirt enthalten ist. Die Anwendbarkeit einer solchen Flüssigkeit beruht auf der Eigenschaft derselben, bei Verdünnung mit Wasser die salpetrige Säure in Gasform wieder abzuscheiden. Zur Darstellung der salpetrigen Säure zersetzt man, nach Tennant, ein Gemenge von Kochsalz und Chilisalpeter durch concentrirte Schwefelsäure. Die beiden sich hierbei entwickelnden Gase, die salpetrige Säure und das Chlor, leitet man durch concentrirte Schwefelsäure, welche sämtliche salpetrige Säure absorbirt, während das reine Chlorgas entweicht und direct nach den Chlorkalkkammern geführt wird. Die Zersetzung erfolgt nach der Gleichung: $\text{NaO.NO}_3 + 2\text{NaCl} + 3\text{HO.SO}_3 = \text{NO}_3 + 2\text{Cl} + 3\text{NaO.SO}_3 + 3\text{HO}$. Die Zersetzung wird in grossen gusseisernen Cylindern vorgenommen, welche horizontal in Oefen so eingemauert sind, dass die beiden Stirnflächen derselben frei liegen, und bei einer Länge von 6 bis 7' einen Durchmesser von 7' bis 8' besitzen. Ein auf der vorderen Seite befindliches Mannloch dient zum Einfüllen des Gemisches von Chilisalpeter und Kochsalz. Nachdem dasselbe luftdicht verschlossen ist, wird durch ein Rohr von oben die nöthige Schwefelsäure zugelassen. Ein starkes Feuer, welches die Seitenwände des Cylinders unspielt, bewirkt die vollständige Zersetzung der Masse. Die entweichenden Gase werden durch ein auf der hintern Seite befindliches thönernes Rohr nach einem Systeme von mit concentrirter Schwefelsäure gefüllten Bleigefässen geführt, wo die salpetrige

¹⁾ Schweizerische Polytech. Zeitschrift, Bd. IV, 1859, S. 34.

Säure absorbiert wird, während das Chlorgas in die nahe dabei befindliche Steinkammer zur Chlorkalkbereitung tritt. Alle Theile dieses Apparates müssen durchaus dicht sein, um den bedeutenden Druck aushalten zu können, welchen die Gase bei ihrem Durchgange durch die Schwefelsäure zu überwinden haben. Die Einwirkung der schwefligen Säure und der salpetrigen Säure auf einander wird nun auf folgende Art bewerkstelligt. In der ersten Kammer befinden sich zwei grosse bleierne Kübel, von denen der eine die Lösung der salpetrigen Säure in der concentrirten Schwefelsäure, der andere aber Wasser enthält. Jedes der beiden Gefässe communicirt mittelst eines Rohres mit dem Innern der Kammer, woselbst auch beide Rohre sich in ein einziges vereinigen, und in Folge der Vermischung ihres Inhaltes die Entbindung der salpetrigen Säure erfolgt. Diese giebt dann an die schweflige Säure 1 Aeq. Sauerstoff ab, oxydirt sich aber sofort wieder auf Kosten des Sauerstoffs der in der Kammer befindlichen atmosphärischen Luft, um von Neuem den kaum aufgenommenen Sauerstoff an die schweflige Säure abzugeben. Da nun aber mit dem fortwährend durch das Kammer-system streichenden Luftstromen immer ein Theil der salpetrigen Säure mit fortgerissen und durch den Schornstein weggeführt wird, so muss man dieselbe von Zeit zu Zeit durch Entwicklung aus dem obigen Gemische ergänzen. Jedenfalls aber ergibt sich nach diesem Verfahren eine beträchtliche Ersparniss an Salpeter. Während man nach dem bisherigen Verfahren auf 100 Thle. Schwefel meistens bis zu 8 Thle. Chilisalpeter nöthig hat, indem der Oxydations- und Desoxydationsprocess sich ungefähr 57mal wiederholen muss, ehe das Stickoxydgas verloren geht, braucht man nach diesem Verfahren auf 100 Thle. Schwefel nur 4 Thle. Chilisalpeter, da sich, nach der Berechnung, der Oxydations- und Desoxydationsprocess etwa 132mal wiederholen muss, bis die salpetrige Säure schliesslich verloren geht.

Seckendorff ¹⁾ hat ein Verfahren angegeben zur Gewinnung der Schwefelsäure aus dem natürlich vorkommenden Gypse, welches darauf beruht, die Schwefelsäure desselben durch Behandlung mit Chlorblei an Bleioxyd zu binden und das entstandene schwefelsaure Bleioxyd durch concentrirte Chlorwasserstoffsäure in Chlorblei und Schwefelsäure zu verwandeln. Zu diesem Zwecke bringt man in ein hölzernes, mit Blei ausgelegtes Gefäss, welches durch Bleiröhren mittelst Wasserdampf geheizt werden kann, eine bestimmte Menge schwefelsaures Bleioxyd, welches dann mit einem Gemische von Schwefelsäure und Chlorwasserstoffsäure oder Schwefelsäure von 18° B. allein so lange übergossen wird, bis das Salz damit gesättigt oder getränkt ist. Diese schwache Säure wird dann im Laufe der Arbeit stets wiedergewonnen. Sie hat den Zweck, das Bleisalz mit einer Flüssigkeit zu tränken, welche dasselbe nicht verändert, und es dadurch ermöglicht, dieselbe Quantität Säure abzuziehen, welche man aufgiebt. Hierauf setzt man unter fleisigem Umrühren und Erwärmen auf 62° bis 75° C. eine der Quantität des schwefelsauren Bleioxydes entsprechende Menge Chlorwasserstoffsäure von 21° B. zu. Nachdem sich das Chlorblei vollständig abgesetzt hat, kann man gerade so viel schwache Schwefelsäure abziehen, als das Volumen der zugesetzten Chlorwasserstoffsäure betrug. Als-

¹⁾ Mittheil. des hannov. Gewerbevereins, 1855, S. 306; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 283.

dann giesst man zum zweiten Male ungefähr die Hälfte der vorher angewandten Chlorwasserstoffsäure auf und verfährt wie zum ersten Male, wodurch sämmtliches schwefelsaures Bleioxyd in Chlorblei verwandelt wird. Nachdem man auch diese Säure abgezogen hat, dampft man sie mit der ersten in überwölbten Bleipfannen bis zu 60° B. ein, wobei alle Chlorwasserstoffsäure entweicht und wieder aufgefangen werden kann. Auf diese Weise erhält man in der Regel 75 Proc. der in dem Bleisalze enthaltenen Schwefelsäure, welche sofort concentrirt werden kann. Wenn man dem Chlorblei die richtige Menge Wasser zusetzt, so erhält man dadurch diejenige Quantität schwache Säure zurück, welche bei der ersten Operation hergestellt werden musste. Man pumpt dieselbe, nachdem sich das Chlorblei abgesetzt hat, auf ein höher stehendes Gefäss, woselbst sie bis zum weiteren Gebrauche aufbewahrt wird. Nachdem das Chlorblei vollständig ausgewaschen ist, setzt man die berechnete Menge des sehr fein gemahlten Gypses nebst so viel Wasser hinzu, dass die resultirende Lauge höchstens 2 $\frac{1}{2}$ bis 3° B. zeigt, und erwärmt das Ganze bis zu 75° C., wobei sich das Chlorblei in kurzer Zeit vollständig in schwefelsaures Bleioxyd umwandelt. Letzteres wird mehrmals ausgewaschen und ist dann zu einer neuen Zersetzung fertig (v. Seckendorff).

Zur Concentrirung der Schwefelsäure auf 66° B. bedient sich v. Seckendorff einer gusseisernen Retorte mit flachem Boden, welche so eingemauert ist, dass das Feuer sowohl den oberen als den unteren Theil bestreicht. Nur die beiden Enden derselben sind frei, ganz in der Art, wie bei der Salpetersäurefabrikation. Dieser Cylinder wird zur Hälfte mit schwefelsaurem Bleioxyd, Sand oder fein gemahltem Gypse oder irgend einem Körper gefüllt, welcher die Schwefelsäure in der Hitze nicht zersetzt (Seckendorff zieht jedenfalls schwefelsaures Bleioxyd vor). Hierauf giebt man in die Retorte so viel verdünnte Schwefelsäure, dass der Inhalt einen dicken Brei bildet, und beginnt nun schwach zu feuern unter allmäliger Steigerung der Temperatur. Die Apparate sind so eingerichtet, dass die anfänglich entweichenden Wasserdämpfe und Gase durch ein Bleirohr der Kammer zugeführt werden, die später erscheinende concentrirte Säure aber in Glas- oder Thongefässen aufgefangen werden kann. Am besten bedient man sich eines von Wasser umgebenen Platinrohres zur Ableitung der destillirenden Schwefelsäure. Das Absperrren der Wasserdämpfe und der concentrirten Säure wird mittelst Hähnen von Thon bewirkt. Während der Destillation muss das Feuer sehr gleichmässig unterhalten werden. Sobald die Säure concentrirter wird, unterbricht man die Operation, lässt die Retorte soweit abkühlen, dass dieselbe wieder frisch mit Kammerensäure gefüllt werden kann, und beginnt die Arbeit aufs Neue. Auf diese Weise erhält man eine sehr reine, eisenfreie und concentrirte Schwefelsäure. Die Retorte wird hierbei nur sehr wenig angegriffen und kann Jahre lang halten, zumal wenn die Arbeit Tag und Nacht gleichmässig fortbetrieben wird (v. Seckendorff).

Ein anderes, schon früher vorgeschlagenes, zuletzt von Köhse¹⁾ neuerdings angegebene, aber bereits früher bekanntes Verfahren zur Gewinnung der Schwefelsäure aus dem Gypse besteht darin, dass man ein

¹⁾ Mittheil. des hannov. Gewerbev. 1856, S. 135; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXII, S. 238.

Gemenge von fein gemahlenem Gyps und Kohlenstaub in Cylindern glüht, wobei Kohlensäure entwickelt wird und Schwefelcalcium im Rückstande bleibt. Die Kohlensäure lässt man durch eine Reihe von luftdicht verschlossenen Kesseln streichen, worin sich das bei früheren Operationen gewonnene Schwefelcalcium nebst einer hinreichenden Menge Wasser befindet, und welche durch die abfallende Hitze des Glühofens geheizt werden. Das Schwefelcalcium erleidet hier eine derartige Zersetzung, dass kohlenaurer Kalk entsteht und Schwefelwasserstoffgas entweicht, welches letztere sofort verbrannt wird. Das hierdurch entstehende Gemenge von gasförmiger schwefliger Säure und Wasserdampf wird unmittelbar in Bleikammern geleitet und hier nach der gewöhnlichen Methode in Schwefelsäure verwandelt. Man hat auch den Gyps durch Glühen mit Kieselsäure zersetzen, und das dabei erhaltene Gemenge von schwefliger Säure und Sauerstoff durch erhitzten Platinschwamm zu Schwefelsäure verwandeln wollen.

Von so grosser Bedeutung die wohlfeile Gewinnung der Schwefelsäure aus Gyps wäre, so ist doch das Problem noch zu lösen.

Eine andere wichtige Aufgabe ist die Wiedergewinnung der bei der Sodafabrikation verlorengehenden Schwefelsäure; die Versuche von Kopp u. A., werden unter Soda (Fabrikation der künstlichen) besprochen worden.

Persoz¹⁾ hat zwei Methoden der Schwefelsäurefabrikation mitgetheilt, wodurch die Anwendung der Bleikammern überflüssig wird. Nach der einen Methode wird das erzeugte Schwefligsäuregas durch Salpetersäure oxydirt, nach der anderen dagegen durch feuchtes Schwefelwasserstoffgas zersetzt. Die Eigenthümlichkeit der ersten Methode besteht darin, dass man die schweflige Säure entweder in Salpetersäure, welche auf ungefähr 100° C. erhitzt ist und die zuvor mit ihrem vier- bis sechsfachen Volumen Wasser verdünnt worden ist, oder in eine Mischung von Salpetersäure und Chlorwasserstoffsäure leitet. Letztere Mischung verursacht immer die Bildung einer gewissen Menge Königswasser, welche mit der Quantität derjenigen Säure im Verhältniss steht, die den schwächeren Theil der Mischung bildet. Das Oxydiren des Untersalpetersäuredampfes oder Chloruntersalpetersäuredampfes gründet sich darauf, dass sich nach einer Reihe aufeinanderfolgender bei Gegenwart von Wasser oder Wasserdampf stattfindender Wirkungen 1 Aeq. Untersalpetersäure und 1 Aeq. Sauerstoff zu Salpetersäure verbindet. Auf diese Weise gelingt es, die Salpetersäure in demselben Augenblicke, wo ihre Zersetzung stattgefunden hat, wieder zu bilden, und zwar geschieht dies nach Belieben entweder in demselben Gefässe, worin die Oxydation der schwefligen Säure erfolgt, damit sich darin die grösstmögliche Menge Schwefelsäure ansammelt, oder in einem Nebengefässe, mit welchem das erste in Verbindung steht, wenn das Oxydiren nicht mehr mit Vortheil in dem ersten Gefässe stattfinden kann. Hierdurch wird eine continuirliche Schwefelsäurebildung bedingt, da die Salpetersäure bald auf dem einen, bald auf dem andern Punkte wirkt.

Diese Methode der Oxydirung der schwefligen Säure bietet, nach Persoz, ausser dem Wegfallen der Bleikammern, noch folgende Vortheile. Man kann hierbei die schweflige Säure sowohl im reinen Zu-

¹⁾ Mittheilungen des hannov. Gewerbev. 1856, S. 1; Dingler's polyt. Journ. Bd. CXXXIX, S. 427.

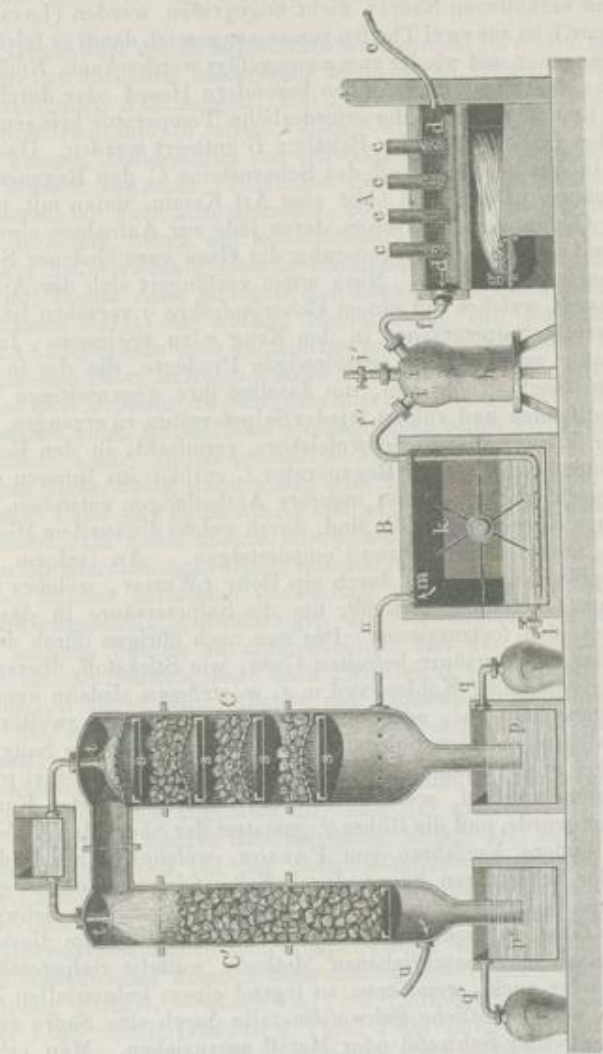
stande durch Verbrennung des Schwefels erhalten, als auch mit andern Gasen, z. B. mit Stickstoff, Kohlensäure, Kohlenoxyd, Wasserstoff oder Kohlenwasserstoff vermischt gebrauchen, wie man dieselbe bei irgend einer chemischen Reaction erhält. Die schweflige Säure kann z. B. erzeugt werden durch Rösten aller schwefelhaltigen Erze, wobei man, ehe dieselbe in die Salpetersäure tritt, die condensirbaren Dämpfe, wie z. B. arsenige Säure, in dazu geeigneten Gefässen verdichtet; sie kann ferner erhalten werden durch Einwirkung der Schwefelsäure oder der sauren schwefelsauren Alkalien auf gewisse Metalle oder auf natürliche Sulfide oder Arsensulfide; ferner durch Einwirkung der schwefelsauren Salze des Eisenoxyduls, Eisenoxyds, Zink- und Kupferoxyds auf die entsprechenden Schwefelverbindungen derselben Metalle bei einer dazu geeigneten Temperatur und in irdenen oder gusseisernen Destillirgefässen. Auch die durch Zersetzung des schwefelsauren Eisenoxyduls, Eisenoxydes, Zink- und Kupferoxydes mittelst Kohle oder Wasserstoff oder Kohlenoxyd oder mittelst Kohlenwasserstoff erhaltene schweflige Säure ist sehr wohl geeignet, sowie die durch Zersetzung von schwefelsaurem Kalk durch Chlorwasserstoffsäure erhaltene schweflige Säure u. s. w.

Diese Methode bietet ferner den Vortheil, dass man eine und dieselbe Menge Salpetersäure fast bis ins Unendliche benutzen kann. Auch werden hiernach die salpetersauren Salze sowie die Chloride, namentlich die der Alkalimetalle, in schwefelsaure Salze übergeführt. Zu diesem Zwecke löst man jene Salze zuvor in Wasser, welches (für die salpetersauren Salze) eine gewisse Menge Chlorwasserstoffsäure oder (für die Chloride) eine gewisse Quantität Salpetersäure enthält, damit in beiden Fällen Königswasser gebildet wird, um die zur vollständigen Sättigung der ganzen Menge der vorhandenen Salzbasen erforderliche Quantität Schwefelsäure zu erzeugen. Hierauf dampft man die Flüssigkeit einfach in Destillationsapparaten ein, um die überschüssige Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure auszutreiben.

Der Apparat, dessen sich Persoz bedient, besteht aus den drei Haupttheilen *A*, *B* u. *C*, Fig. 58. *A* dient zur Erzeugung der schwefligen Säure, und kann in Form und Einrichtung sehr verschieden sein, je nach der Art der zu verwendenden Materialien. Wenn es sich um Verbrennung des Schwefels handelt, welche nicht, wie bisher, in der freien Luft stattfinden kann, so wendet man sehr zweckmässig gusseiserne Cylinder oder, noch besser, irdene Retorten *dan*, ähnlich denjenigen, welche man zur Fabrikation des Steinkohlengases benutzt. Sie werden durch den Heerd *g* geheizt. Das Rohr *e* am hinteren Ende der Retorte dient zum Einführen der Luft mittelst einer Blasesmaschine oder eines Ventilators, während die schweflige Säure durch das Rohr *f* zu der Salpetersäure gelangt. Um bei der Verbrennung eine Verflüchtigung des Schwefels zu verhindern, ist in dem oberen Theile der Retorte eine Anzahl von Röhren *cccc* eingelassen, welche aus porösem Thon bestehen und an ihrem unteren Ende im Inneren der Retorte verschlossen sind, während das obere Ende offen ist und 1 bis $1\frac{1}{2}$ Fuss über der Retorte hervorragt. Nachdem diese Röhren oder Cylinder in die Oeffnungen der Retorte gut eingesetzt worden sind, füllt man sie mit Schwefel. Wird nun die Retorte an ihrer unteren Fläche geheizt, so schmilzt der Schwefel, schwitzt durch die porösen Röhren und entzündet sich endlich, so dass jede der kleinen Röhren nur im Inneren

der Retorte mit einer Flamme bedeckt ist, welche durch die hereingeblassene Luft und das Durchschwitzen des Schwefels regelmässig unterhalten wird. Das Rohr *f* steht mit einer der Tubulaturen *i* des Zwi-

Fig. 68.



schongefässes *h* in Verbindung; letzteres besteht aus Thon oder Glas. Das Rohr *i* ist mit einem Hahne versehen, um eine solche Quantität Luft in das Gefäss einzuführen, dass das Volumen des darin enthaltenen Sauerstoffes halb so gross ist, als das der schwefligen Säure, welche von *A* geliefert wird. Die dritte Tubulatur endlich ist mit dem Rohre *f* verbunden, welches die schweflige Säure nebst der atmosphärischen Luft in den Mischungsapparat *B* führt. Der untere, horizontale Theil des Rohres ist mit einer Reihe kleiner Löcher versehen, damit sich das Gasgemenge in der ganzen Flüssigkeit vertheilt. Die in dem Gefässe

B enthaltene Flüssigkeit, bestehend aus Salpetersäure und Wasser, wird durch die Flügel des Rades *k* fortwährend in Bewegung erhalten. Der Behälter *B*, welcher aus solchen Substanzen bestehen muss, die von den darin enthaltenen Säuren nicht angegriffen werden (Lava, Granit, Glas u. s. w.), ist aus zwei Theilen zusammengesetzt, damit er leicht auseinandergenommen und wieder zusammengefügt werden kann. Nöthigenfalls muss man denselben durch einen besondern Heerd oder durch Dampf, erhitzte Luft u. s. w. auf die erforderliche Temperatur bringen können. Durch den Hahn *l* kann der Behälter *B* entleert werden. Das Rohr *n* mündet in den unteren Theil des Schornsteins *C*, den Regenerator der Salpetersäure. Der Theil *C* ist eine Art Kamin, unten mit mehreren gleichen Oeffnungen *o* versehen, deren jede zur Aufnahme einer Röhre *n* bestimmt ist, um dem Regenerator die Gase verschiedener Schwefelsäureapparate zuzuführen. Nach unten verlängert sich der Apparat in das Gefäss *p*, welches mit einem Ueberlaufrohre *q* versehen ist, um die überfließende Salpetersäure in den Krug *r* zu ergießen. In diesen Regenerator gelangen alle gasförmigen Producte, die der in *B* stattfindenden Reaction entgehen, um daselbst ihre gegenseitigen Wirkungen zu vollenden und zuletzt wieder Salpetersäure zu erzeugen, welche, mit einer kleinen Menge Schwefelsäure vermischt, in den Behälter *p* aufgenommen wird. Der Regenerator *C* enthält im Inneren durchlöchernte Querbleche *s*, so dass mehrere Abtheilungen entstehen, welche mit porösen Körpern angefüllt sind, durch welche die aus dem Mischungsapparate kommenden Säuren emporsteigen. An seinem oberen Ende empfängt das Kamin durch ein Rohr *t* Wasser, welches sich auf der ganzen Oberfläche vertheilt, um die Salpetersäure in das untere Gefäss mit sich fortzureissen. Die nun noch übrigen durch das Wasser von der Salpetersäure befreiten Gase, wie Stickstoff, überschüssige atmosphärische Luft, Kohlenoxyd u. s. w. strömen alsdann unmittelbar in die Atmosphäre aus, oder man lässt sie durch ein zweites Kamin *C*, ebenfalls mit porösen Substanzen gefüllt, mittelst eines Saugapparates, welcher mit *u* verbunden ist, heruntersteigen. Das Gefäss *p'* nimmt die Salpetersäure auf, welche noch etwa aus dem ersten Kamin mit fortgerissen wurde, und die Röhre *q'* gestattet der Säure den Abfluss in *r'*.

Das andere Verfahren von Persoz, welches sich auf die Zersetzung der schwefligen Säure durch Schwefelwasserstoffgas gründet, kommt dann in Anwendung, wenn die durch das Rösten der Schwefelerze erzeugten Gase zu wenig schweflige Säure enthalten, um dieselbe mit Vortheil nach der beschriebenen Methode mittelst Salpetersäure zu oxydiren, oder auch, wenn man zu irgend einem industriellen Zwecke natürliche oder künstliche Schwefelmetalle durch eine Säure zersetzen will, um entweder Schwefel oder Metall auszuziehen. Man erhält bei dieser Zersetzung einen Niederschlag von Schwefel, etwas Schwefelsäure und eine beträchtliche Menge unterschweflige Säure. Letztere zerlegt sich in der Hitze in Schwefel, schweflige Säure und Schwefelsäure; behandelt man dieselbe aber mit Untersalpetersäure, so erhält man nur Schwefel und Schwefelsäure. Gr.

Schwefelsäuren, Erkennung und Bestimmung derselben¹⁾. Die einzelnen Säuren zeichnen sich durch ihr Ver-

¹⁾ Literatur: H. Rose, Ausführliches Handbuch der Analytischen Chemie.

halten, namentlich durch ihre Zersetzungsprodukte aus; sie lassen sich alle mehr oder weniger vollständig in Schwefelsäure verwandeln.

I. Schwefelsäure.

Die Gegenwart der Schwefelsäure wird sowohl im freien Zustande, als auch in den löslichen Salzen sehr leicht daran erkannt, dass selbst in sehr verdünnten Auflösungen, bei Zusatz der Lösung eines Barytsalzes, wozu sich fast in allen Fällen Chlorbarium am besten eignet, ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entsteht, welcher in Wasser sowie in verdünnten Säuren, Chlorwasserstoffsäure und Salpetersäure nicht ausgenommen, nicht merkbar löslich ist. Enthält die Auflösung neben der Schwefelsäure oder dem schwefelsauren Salze nicht zu verdünnte Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure, so kann auf Zusatz einer concentrirten Lösung von Chlorbarium oder salpetersaurem Baryt ein weisser Niederschlag von schwefelsaurem Baryt und Chlorbarium oder salpetersaurem Baryt entstehen, da diese beiden letzteren Salze in freien Säuren weit schwerlöslicher sind, als in Wasser, so dass concentrirte Salzsäure oder Salpetersäure mit Barytsalzlösung versetzt einen starken Niederschlag geben selbst wenn sie frei von Schwefelsäure sind. In einem solchen Falle verschwindet daher der entstandene Niederschlag wenn wenig oder keine Schwefelsäure vorhanden ist, zum Theil oder ganz, sobald man eine hinreichende Menge Wasser hinzusetzt. Da keine andere Säure, ausser der Selensäure, dieses Verhalten der Schwefelsäure theilt, mit Baryt eine in Wasser und allen verdünnten Säuren unlösliche Verbindung einzugehen, so hat es gar keine Schwierigkeiten, in Auflösungen die Schwefelsäure zu entdecken und von anderen Säuren zu unterscheiden. Mit der Selensäure lässt sich übrigens die Schwefelsäure auch nicht leicht verwechseln, da sich der selensaure Baryt beim Kochen mit Chlorwasserstoffsäure auflöst, während der schwefelsaure Baryt ungelöst bleibt, und da ferner die selensauren Salze vor dem Löthrohr eine sehr charakteristische, von der schwefelsauren Salze leicht zu unterscheidende Reaction zeigen.

Man nahm bisher allgemein an, dass der gefällte schwefelsaure Baryt in verdünnten Säuren durchaus nicht löslich sei; neuere Untersuchungen haben jedoch auf das unzweifelhafteste dargethan, dass er darin nicht absolut unlöslich ist. Schon Piria¹⁾ hatte die Beobachtung gemacht, dass das beim Anwaschen des schwefelsauren Baryts mit durch Chlorwasserstoffsäure oder Salpetersäure angesäuertem Wasser erhaltene Waschwasser durch Schwefelsäure, sowie durch Chlorbarium eine Trübung erleidet. — Nach Calvert²⁾ lösen 1000 Thle. Salpetersäure von 1,067 specif. Gewicht 2 Thle., 1000 Thle. derselben Säure von 1,032 specif. Gewicht 0,062 Thle. schwefelsauren Baryt. Seine Versuche zeigen, dass auch die Chlorwasserstoffsäure die Löslichkeit des schwefelsauren Baryts in Wasser erhöht. Eine weitere Bestätigung dieser Thatsache liefern auch die Resultate der Untersuchungen von

— Kessler, Annal. der Phys. u. Chem. Bd. LXXIV, S. 249 ff. — Fordos u. Gélis, Annal. de chem. et de phys. [3], T. IX, p. 105; daselbst T. XXVIII, p. 210; Journ. f. prakt. Chem. Bd. XXIX, S. 283.

¹⁾ Jahresber. von Liebig und Kopp f. 1856, S. 334. — ²⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 305; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1856, S. 334.

Nicholson und Price ¹⁾, sowie die von Moad ²⁾ und H. Rose ³⁾. — Die Untersuchungen von E. Siegel ⁴⁾ endlich zeigen, dass der schwefelsaure Baryt sich in verdünnten Säuren in Mengen löst, welche erheblich genug sind, um bei genauen analytischen Bestimmungen berücksichtigt werden zu müssen. Die Essigsäure verdient unter allen Säuren beim Auswaschen des schwefelsauren Baryts den Vorzug, da sich der letztere hierin am wenigsten auflöst. Siegel fand ferner, dass der mittelst Schwefelsäure aus einer Chlorbariumlösung gefällte Niederschlag auch selbst dann stets etwa 0,2 Proc. Chlorbarium enthält, wenn die Fällung in der Wärme und mit überschüssiger Säure vorgenommen wurde. Dieser Antheil des Chlorbariums kann aber nur durch Säuren weggenommen werden. — Nach Scheerer ⁵⁾ wird die Fällung der Schwefelsäure mittelst Barytsalze durch die Gegenwart von Metaphosphorsäure beeinträchtigt. Wenn man nämlich zu einer Auflösung von metaphosphorsaurem Natron eine grössere Menge verdünnter Chlorwasserstoffsäure und hierauf tropfenweise und unter Umrühren Chlorbariumlösung zusetzt, so erzeugt stark verdünnte Schwefelsäure in der Kälte keinen Niederschlag; beim Kochen jedoch entsteht derselbe sogleich, der Niederschlag enthält aber nicht allen Baryt. Lässt man die Flüssigkeit in der Kälte stehen, so trübt sich dieselbe nach einigen Stunden, oft erst nach einigen Tagen. Nach Versuchen von Rube waren in 320 CC. Flüssigkeit 24 Stunden nach dem Vermischen noch bis zu 0,55 Grm. schwefelsaurer Baryt gelöst. Der sich allmählig abscheidende Niederschlag enthält neben schwefelsaurem auch stets wechselnde Mengen von phosphorsaurem Baryt. — Strontian und Kalk zeigen, nach Rube, ein ähnliches Verhalten.

Bei Anwendung von phosphorsaurem oder phosphorsaurem Natron wird der Baryt vollständig gefällt.

Der schwefelsaure Baryt löst sich ferner in beträchtlicher Menge in salpetersaurem Ammoniak ⁶⁾, und zwar dann am meisten, wenn man siedende Lösungen eines schwefelsauren Salzes und eines Barytsalzes, die man vorher mit etwas salpetersaurem Ammoniak versetzt hat, abwechselnd in eine siedende Lösung von salpetersaurem Ammoniak eintröpfelt. Bei Anwendung von schwefelsaurem Natron, Chlorbarium und einer kalt gesättigten Lösung von salpetersaurem Ammoniak blieben in 235 CC. dieser Flüssigkeit 0,28 Grm. schwefelsaurer Baryt gelöst. Wenn man das salpetersaure Ammoniak mit etwas Chlorwasserstoffsäure versetzt, so wird die Löslichkeit in dem Grade erhöht, dass in 500 CC. gesättigter Lösung von salpetersaurem Ammoniak, welche mit 50 CC. Chlorwasserstoffsäure versetzt sind, 2 Grm. schwefelsaurer Baryt bei der Siedehitze gelöst bleiben können. Diese bedeutend erhöhte Löslichkeit ist durch das Auftreten freien Chlors in diesem Falle und nicht etwa durch die Bildung von Chlorammonium bedingt, indem eine concentrirte Lösung des letzteren Salzes nach 24 Stunden höchstens $\frac{1}{220000}$ ihres Gewichtes an schwefelsaurem Baryt gelöst hält. (Mittentzwei.)

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXVIII, S. 302; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1856, S. 334. — ²⁾ Chem. Soc. Quart. T. IX, p. 15; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1856, S. 334. — ³⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCIV, S. 481. — ⁴⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXIX, S. 142; Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1856, S. 334. — ⁵⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 113. — ⁶⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXV, S. 214.

Da der Schwefel sämmtlicher Schwefelverbindungen in Schwefelsäure übergeführt werden kann, entweder durch Behandlung mit concentrirter Salpetersäure, oder bei Gegenwart von Wasser mit Chlorgas, oder auch endlich durch Schmelzen mit Salpeter, so eignet sich die angeführte Reaction mit Barytsalzlösungen ganz vorzüglich dazu, um den Schwefel in den Schwefelverbindungen überhaupt zu erkennen. — Auch die Auflösungen der Bleioxydsalze bewirken in schwefelsäurehaltigen Lösungen einen weissen Niederschlag von schwefelsaurem Bleioxyd, der sich von anderen weissen Bleioxydsalzen dadurch unterscheidet, dass er in verdünnter Salpetersäure unlöslich ist. Diese Reaction ist indessen, namentlich zur Erkennung geringer Mengen von Schwefelsäure, nicht so gut geeignet, als die Barytreaction, weil das schwefelsaure Bleioxyd in reinem Wasser durchaus nicht unlöslich ist.

Handelt es sich darum, die Schwefelsäure in den in Wasser und Säuren unlöslichen oder wenigstens sehr schwerlöslichen Salzen, wie z. B. im schwefelsauren Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd, nachzuweisen, so muss man die fein gepulverte Substanz mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron längere Zeit anhaltend kochen, oder die trocknen Salze zusammen schmelzen, und die Masse dann mit Wasser kochen. In diesem Falle macht sich die grössere Verwandtschaft der stärkeren Säure (Schwefelsäure) zur stärkeren Base (Kali oder Natron) geltend, so dass sich lösliches schwefelsaures Alkali und ungelöst bleibendes kohlensaures Salz (kohlensaures Bleioxyd, kohlensaurer Baryt, kohlensaurer Strontian und kohlensaurer Kalk) bildet. Man filtrirt das Gelöste ab, übersättigt das Filtrat mit Chlorwasserstoffsäure, und weist durch Chlorbarium die Schwefelsäure nach. Da jedoch nach H. Rose ¹⁾ die Zerlegung des schwefelsauren Baryts durch Kochen mit kohlensauren Alkalien nur äusserst unvollständig ist, so schmilzt man in jedem Falle die Masse am besten mit einer hinreichenden Menge von kohlensaurem Alkali und zieht durch Behandlung der geschmolzenen Masse mit Wasser das gebildete schwefelsaure Alkali aus. Der schwefelsaure Strontian und schwefelsaure Kalk dagegen werden, nach H. Rose, schon bei gewöhnlicher Temperatur durch die Lösungen der einfach- und zweifachsauren kohlensauren Alkalien, sowie auch durch kohlensaures Ammoniak, vollständig zerlegt; durch Kochen wird diese Zersetzung noch beschleunigt. Ebenso vollständig ist auch die Zerlegung des schwefelsauren Bleioxyds bei Behandlung mit einfach- wie mit doppelt-kohlensauren Alkalien schon bei gewöhnlicher Temperatur, schneller beim Erhitzen; die einfach-kohlensauren Alkalien lösen dabei etwas Bleioxyd auf. Gelöste schwefelsaure Alkalien zersetzen weder bei gewöhnlicher noch bei erhöhter Temperatur kohlensauren Kalk, Strontian oder Bleioxyd; gelöstes schwefelsaures Ammoniak bewirkt die Zersetzung von kohlensaurem Kalk und Strontian, aber nur beim Kochen damit, nicht bei gewöhnlicher Temperatur.

Durch das Löthrohr entdeckt man die Schwefelsäure in ihren Salzen, wenn diese kein eigentliches Metalloxyd enthalten, welches in Glasflüssen eine Färbung hervorbringt, auf folgende Weise: Man bläst eine farblose, klare Perle aus Soda und Kieselsäure auf Kohle, setzt hierzu etwas von dem schwefelsauren Salze und erhitzt in der inneren

¹⁾ Annal. d. Phys. u. Chem. Bd. XCIV, S. 481; Bd. XCV, S. 96 u. 284; Jahresber. von Liebig u. Kopp für 1855, S. 273 ff.

Löthrohrflamme. Die Perle nimmt dadurch eine gelbe, oder braune, oder dunkelrothe Farbe an, je nach dem geringeren oder grösseren Gehalt an Schwefelsäure. Sicherer und besser ist jedoch in den meisten Fällen folgende Methode: Man schmilzt etwas von dem schwefelsauren Salze mit Soda auf Kohle zusammen, wobei das schwefelsaure Salz durch Reduction Schwefelnatrium bildet, man legt die geglühte Masse mit dem herausgeschnittenen Theile der Kohle, in welchen die geschmolzene Masse eingedrungen ist, auf ein Silberblech oder auf eine blanke Silbermünze und befeuchtet dieselbe mit etwas Wasser. Das Silber wird dann an der Stelle, wo es mit der geglühten Masse in Berührung ist, durch die darin enthaltene Schwefelleber in Schwefelsilber verwandelt, und daher geschwärzt oder gebräunt (Berzelius). Da indessen die Kohle selbst manchmal geringe Mengen von schwefelsauren Salzen enthalten kann, so mengt man bei sehr genauen Prüfungen die Substanz mit gleichen Theilen reiner Weinsteinsäure und glüht die Masse in einem kleinen Platinlöffelchen in der Löthrohrflamme so lange, bis die Kohle grösstentheils verbrannt ist. Giesst man alsdann einen Tropfen Wasser in das Löffelchen und rührt mit einem blanken Silberdrahte um, so färbt sich dieser schwarz oder braun.

In diesem Verhalten stimmen die Schwefelmetalle, die schwefelsauren Salze, sowie die Salze der sogenannten Polythionsäuren mit der Schwefelsäure überein. Da nun in mehreren Verbindungen, namentlich in mehreren Mineralien, Schwefel entweder allein oder mit schwefelsauren Salzen vorkommt, so kann man, nach v. Kobell, den Schwefelgehalt auf folgende Weise darin nachweisen: Man kocht die feingepulverte Substanz mit concentrirter Kalilauge und erhitzt bis zum beginnenden Schmelzen des Kalihydrats, oder man schmilzt geradezu die Probe mit Kalihydrat in einem Platinlöffel vor dem Löthrohr. Die Masse wird hierauf in wenig Wasser gelöst und filtrirt. Enthielt die Verbindung ein Schwefelmetall, so tritt sogleich oder nach einiger Zeit eine Schwärzung oder Bräunung eines in das Filtrat gestellten blanken Silberbleches ein. Die schwefelsauren Salze geben bei dieser Behandlung keine Reaction auf Silber. — Die entsprechenden Selenverbindungen zeigen übrigens ein ganz ähnliches Verhalten sowohl gegen die Perle aus Soda und Kieselsäure, als auch gegen Soda und Silberblech. — Schwefelsaures Kali, Natron und Lithion ziehen sich beim Glühen in der inneren Löthrohrflamme auf Kohle ganz in diese hinein und reduciren sich zu Schwefelmetallen, von denen das gebildete Schwefelkalium, als das flüchtigere, bei seiner Verflüchtigung einen weissen Beschlag von schwefelsaurem Kali zurücklässt, während die beiden anderen als die schwerer flüchtigen einen weit geringeren Beschlag geben. Behandelt man diese Beschläge mit der Reductionsflamme, so verschwindet der vom schwefelsauren Kali mit einem violetten, der vom schwefelsauren Natron mit einem röthlichgelben und der vom schwefelsauren Lithion mit einem carminrothen Scheine (Plattner). Ist die Schwefelsäure an ein schweres Metalloxyd gebunden (Bleioxyd ausgenommen), so wird dieselbe schon durch blosses Glühen des Salzes auf Kohle vor dem Löthrohr an dem sich entwickelnden Geruch nach schwefeliger Säure erkannt. Am besten glüht man eine kleine Menge des Salzes zur Entfernung des Krystallisationswassers auf Kohle, mengt die hierauf gepulverte Masse mit etwas Kohlenpulver und erhitzt das Gemenge in einer kleinen an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre

durch die Löthrohrflamme, wobei die sich in bedeutender Menge entwickelnde schweflige Säure leicht an ihrem charakteristischen Geruche erkannt wird.

Um in den »gepaarten Schwefelsäuren« und namentlich in den Salzen derselben, deren Lösungen durch Chlorbarium nicht gefällt werden, die Schwefelsäure nachzuweisen, verkohlt man die trockene Verbindung gemengt mit kohlensaurem Alkali durch Glühen in einer an einem Ende zugeschmolzenen Glasröhre. In dem Rückstande ist dann gewöhnlich die Base mit Schwefel verbunden enthalten. Ist die Base kein Alkali, so mengt man das wasserfreie Salz vor dem Glühen mit kohlensaurem Alkali, wodurch man ein alkalisches Schwefelmetall erhält, welches in der wässerigen Lösung leicht erkannt wird. Man kann auch das trockene Salz mit Kalihydrat mit der Vorsicht bis zur anfangenden Verkohlung erhitzen, dass es nicht zum Glühen kommt; in diesem Falle erhält man hauptsächlich schwefelsaures, häufig aber etwas schwefligsaures Alkali, welches beim Uebergiessen mit Chlorwasserstoffsäure schweflige Säure entwickelt.

Die quantitative Bestimmung der Schwefelsäure wird fast in allen Fällen so ausgeführt, dass man die schwefelsäurehaltige Lösung, wenn sie nicht schon freie Chlorwasserstoffsäure enthält, mit dieser Säure übersättigt, zum Sieden erhitzt und durch Chlorbarium fällt. Aus dem gefundenen Gewichte des schwefelsauren Baryts wird die darin befindliche Menge der Schwefelsäure berechnet. Da der schwefelsaure Baryt beim Filtriren leicht durch die Poren des Filters geht, so muss man einige Vorsichtsmaassregeln beobachten. Das Füllen muss aus einer möglichst heissen, am besten nahezu kochenden Lösung geschehen, worauf man den Niederschlag an einem warmen Orte sich gut absetzen lässt, um die klare, über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit ohne den Niederschlag vorsichtig auf das Filter zu giessen. Hierauf übergiesst man denselben mehrmals mit siedendem Wasser, giesst nach dem Absetzen die fast klare Flüssigkeit auf das Filter und stellt, bevor man zuletzt den Niederschlag selbst auf das Filter bringt, ein anderes reines Becherglas unter, um, wenn das Filtrat etwa trüb abläuft, nicht die ganze Menge der Flüssigkeit noch einmal filtriren zu müssen. Der Niederschlag muss längere Zeit mit heissem Wasser ausgesüsst werden, da derselbe fast immer etwas von dem zur Fällung angewandten Barytsalze hartnäckig zurückhält, oder man muss ihn nach dem Glühen nochmals mit Chlorwasserstoffsäure ausziehen und mit Wasser auswaschen.

Befindet sich neben der zu bestimmenden Schwefelsäure auch Salpetersäure in Lösung, wie dies bei den Analysen der Schwefelmetalle in der Regel der Fall ist, wo man die Oxydation des Schwefels durch Salpetersäure oder Königswasser bewerkstelligt hat, so muss dieselbe durch Eindampfen der Lösung und Zusatz von concentrirter Chlorwasserstoffsäure verjagt werden, weil der im andern Falle leicht sich mit dem schwefelsauren Baryt niederschlagende salpetersaure Baryt sich selbst durch das sorgfältigste Auswaschen des Niederschlags mit siedendem Wasser nur äusserst schwierig entfernen lässt. Lässt sich jedoch die Salpetersäure gar nicht vermeiden, so muss man den gut ausgewaschenen, getrockneten und stark geglühten Niederschlag nochmals mit Wasser auskochen, abermals filtriren und so lange auswaschen, bis der durch das Glühen aus dem salpetersauren Baryt entstandene Aetz-

baryt vollständig ausgezogen ist, und das Filtrat auf Platinblech keinen Rückstand mehr hinterlässt. — Auch mit Chlorbarium bildet der schwefelsaure Baryt ein schwerlösliches Doppelsalz, namentlich in concentrirten Lösungen, weshalb es rathsam ist, immer mit gehörig verdünnten Lösungen zu arbeiten.

Hat man schwefelsaure Salze in Untersuchung, welche in Wasser und Säuren unlöslich oder wenigstens sehr schwerlöslich sind, wie die schwefelsauren Salze von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd, so muss man einen andern Weg zur Bestimmung der Säure einschlagen. Was den schwefelsauren Kalk betrifft, so wird dieser vollständig zersetzt, wenn er im fein gepulverten Zustande mit überschüssiger concentrirter Lösung von kohlensaurem Kali oder Natron erhitzt wird. Der unlösliche kohlen-saure Kalk wird abfiltrirt, gut ausgesüsst und nach dem Trocknen dem Gewichte nach bestimmt. Das Filtrat, welches neben dem schwefelsauren Alkali noch das überschüssig zugesetzte kohlen-saure Alkali enthält, wird vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure neutralisirt und etwas angesäuert, worauf man die Schwefelsäure durch Chlorbarium ausfällt. — Der schwefelsaure Baryt kann nur durch Zusammenschmelzen mit kohlen-saurem Alkali vollständig zerlegt werden; zu diesem Zwecke mengt man die fein gepulverte Substanz mit 3 bis 4 Thln. kohlen-saurem Kali oder Natron und erhitzt zum Schmelzen. Beim Schmelzen von schwefelsaurem Bleioxyd mit kohlen-saurem Alkali dürfte man nicht zu starke und lange anhaltende Hitze geben, weil sich in diesem Falle leicht etwas Blei regulinisch ausscheiden könnte und den Platintiegel angreifen würde; man lässt am besten alsdann die Masse eben zusammensintern. Die geschmolzene resp. zusammengesinterte Masse wird hierauf mit Wasser aufgeweicht; bei Abwesenheit von Bleioxyd bleiben die entstandenen Kohlensäure-Salze (kohlen-saurer Baryt und Strontian) vollkommen ungelöst zurück, und man verfährt dann ebenso, wie oben bei der Analyse des schwefelsauren Kalkes angegeben wurde. Enthält jedoch die schwefelsaure Verbindung Bleioxyd, so bleibt zwar bei der Behandlung der mit kohlen-saurem Alkali geglühten Masse mit Wasser das hierbei gebildete Bleioxyd grösstentheils ungelöst zurück, allein eine geringe Spur desselben geht auch in Lösung, so dass man die Fällung der Schwefelsäure durch Chlorbarium nicht anwenden kann. Man übersättigt in diesem Falle das Filtrat mit Salpetersäure, und fällt die Schwefelsäure durch eine Lösung von salpetersaurem Baryt. Hierbei muss das nachherige Decantiren und Auswaschen des Niederschlages mit kochendem Wasser sehr lange fortgesetzt und das oben angegebene Verfahren eingehalten werden.

Zur quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure auf maassanalytischem Wege sind in neuester Zeit drei verschiedene Methoden von Schwarz, Mohr und Kieffer angegeben worden. Schon früher hatte Gay-Lussac zur Fällung der Schwefelsäure eine titrirte Lösung von Chlorbarium angewandt, allein wegen der äusserst langsamen Klärung der Flüssigkeit ist es schwierig und langwierig, den Punkt genau zu treffen, wo auf weiteren Zusatz von Chlorbarium kein Niederschlag mehr erfolgt.

Die Methode von Schwarz¹⁾ beruht auf folgenden Principien: Ver-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXIV, S. 100; Jahresber. v. Liebig u. Kopp 1852, S. 739.

mischt man die Lösung eines schwefelsauren Salzes mit einer überschüssigen Menge einer Lösung von salpetersaurem Bleioxyd von bekanntem Gehalte, filtrirt von dem entstandenen Niederschlage des schwefelsauren Bleioxydes ab, und versetzt hierauf das Filtrat mit einer titrirten Lösung von saurem chromsaurem Kali, deren Chromsäuregehalt gerade hinreichend gewesen wäre, die ganze Menge des Bleioxyds in dem salpetersauren Bleioxyde auszufällen, so bleibt, da durch die Schwefelsäure schon ein Theil des Bleioxyds entfernt ist, eine der vorhanden gewesenen Schwefelsäure genau äquivalente Menge Chromsäure in Lösung. Ermittelt man nun die Menge der letzteren mittelst einer titrirten Lösung von Eisenchlorür und übermangansaurem Kali, so lässt sich die Menge der Schwefelsäure aus diesen Daten berechnen. Bei diesem Verfahren sind folgende Titrirflüssigkeiten nöthig:

1. Die Normal-Eisenlösung; 5,600 Grm. Eisen im Liter, oder 0,280 Grm. hier = 1 Aeq. in 50 C. C.

2. Die Normallösung des chromsauren Kalis; 4,926 Grm. zweifach-chromsaurer Kali im Liter, oder 0,2463 Grm. = $\frac{1}{6}$ Aeq. in 50 C. C.

3. Die Normal-Bleilösung; 11,056 Grm. salpetersaures Blei im Liter, oder 0,5533 Grm. = $\frac{1}{3}$ Aeq. in 50 C. C.

Da $6 \text{FeO} + 2 \text{CrO}_3 = \text{Cr}_2\text{O}_3 + 3 \text{Fe}_2\text{O}_3$ und
 $2(\text{PbO} \cdot \text{NO}_2) + \text{KO} \cdot 2 \text{CrO}_3 = 2(\text{PbO} \cdot \text{CrO}_3) + \text{KO} \cdot \text{NO}_2 + \text{NO}_2$,
 so entspricht 1 Aeq. Eisen $\frac{1}{6}$ Aeq. saurem chromsaurem Kali, oder $\frac{1}{3}$ Aeq. salpetersaurem Bleioxyd, oder $\frac{1}{3}$ Aeq. Schwefelsäure = 0,1333 Grm. Wenn nun 50 C. C. der Normal-Eisenlösung zu ihrer Oxydation 17,3 C. C. einer Lösung von übermangansaurem Kali bedürfen, so sind von letzterer nach partieller Oxydation der ersteren durch freigebliene Chromsäure natürlich weniger erforderlich, so dass die Differenz A der zuletzt gefundenen Zahl mit 17,3 multiplicirt äquivalent ist der freigeblienen Chromsäure und folglich auch gleich der ursprünglich vorhandenen Schwefelsäure. Man hat alsdann die Proportion: 17,3 : (17,3 — A) = 0,1333 Grm. SO_3 : x.

Bei der praktischen Ausführung vermischt man die schwach mit Salpetersäure angesäuerte Lösung des weniger als 0,13333 Grm. Schwefelsäure enthaltenden Salzes mit 50 C. C. der Normal-Bleilösung und fügt nach dem Filtriren und Erwärmen 50 C. C. der Lösung des chromsauren Kalis hinzu. Hierauf wird abermals filtrirt, ausgewaschen, und endlich fügt man noch 50 C. C. der Eisenlösung hinzu nebst etwas Chlorwasserstoffsäure. Die Menge des noch übrigen Eisenoxyduls wird schliesslich mittelst übermangansauren Kalis ermittelt. — Diese Methode ist jedoch weder einfach noch sicher genug, um Anwendung zu finden.

Die Methode von Mohr, die gebundene Schwefelsäure volumetrisch zu bestimmen, schliesst sich unmittelbar an die bereits bekannte Methode der Kohlensäurebestimmung an, wonach die Kohlensäure unter allen Umständen an Baryt gebunden, und dieser nach dem Auswaschen mit einer Normalsalpetersäure (1 Aeq. in Grammen aufs Liter) und einer Natronlauge von gleicher Stärke in der Weise titirt wird, dass man den mit Lackmustinctur gefärbten Niederschlag mit einem Ueberschuss der Probesäure bis zur Verjagung der Kohlensäure erhitzt, und darauf mit der Normalnatronlauge rückwärts titirt. Wenn man nun einer abgewogenen bestimmten Menge des Barytsalzes, bevor dieselbe durch kohlensaures Ammoniumoxyd oder Natron gefällt wird, eine un-

bekannte Menge irgend eines löslichen schwefelsauren Salzes zusetzt, so wird in diesem Falle eine dem schwefelsauren Salze entsprechende Menge des Barytsalzes niedergeschlagen, und man erhält nach dem Fällen mit kohlensauren Alkalien eine kleinere Menge kohlensauren Baryts. Aus dem fehlenden kohlensauren Baryt lässt sich nun die Menge der Schwefelsäure mit derselben Bestimmtheit berechnen, womit sich der kohlensaure Baryt ermitteln lässt. Anstatt einer gewogenen Menge des Barytsalzes nimmt man ein bestimmtes Volumen einer titrirten Lösung von krystallisirtem Chlorbarium, welche 1 Aeq. = 122,1 Grm. im Liter enthält.

Das praktische Verfahren besteht in Folgendem: Das trockene schwefelsaure Salz, dessen Menge = x sei, wird in viel Wasser gelöst, und dieser Lösung a C. C. der Normal-Chlorbariumlösung zugesetzt, bis kein Niederschlag mehr erfolgt. Wenn sich der schwefelsaure Baryt abgeschieden hat, wird der Rest des Barytsalzes mit kohlensaurem Ammoniumoxyd kochend gefällt. Man hat nicht nöthig, vorher von dem schwefelsauren Baryt abzufiltriren, indem derselbe in dieser Verbindung durch das kohlensaure Alkali nicht zersetzt wird. Den aus einem Gemenge von kohlensaurem und schwefelsaurem Baryt bestehenden Niederschlag bringt man auf ein Filter, wäscht das trübe Glas, welches Niederschlag sammt Filtrat enthielt, nebst dem Filter mit heissem Wasser aus, bringt das Filter mit dem Niederschlage wieder in dasselbe Gefäss zurück, worin die Fällung vorgenommen wurde, und setzt alsdann Lackmüstinctur hinzu. Der schwefelsaure Baryt stört die Erkennung der Sättigung durch Salpetersäure gar nicht, indem die rothe und blaue Farbe auf dem weissen Untergrunde sehr deutlich erscheinen. Das Filter wird durch Schütteln in Fetzen aufgelöst, wodurch man das Reinigen der Fällungsflasche von dem anhaftenden Niederschlage vermeidet, weil die titrirende Säure in dieselbe Flasche kommt; ausserdem ist das Abspritzen des Niederschlags vom Filter weniger sicher und leicht, als das Zerreißen desselben. In das Gefäss bringt man alsdann soviel der Normalsalpetersäure (b C. C.), bis die Lackmüstinctur hellroth gefärbt ist, und findet den Ueberschuss der zugesetzten Säure durch Rücktitrirung mit einer Normalnatronlösung, bis zu dem Punkte, wo die blaue Farbe eben wieder eintritt. Ist die zugefügte Menge der Natronlösung = c C. C., so wurden also von dem kohlensauren Baryt $b - c$ C. C. Normal-Salpetersäure gesättigt. Da alle Normalflüssigkeiten den äquivalenten Gehalt haben, nämlich 1 Aeq. in Grammen aufs Liter, so stellt jeder Cubikcentimeter der Probestflüssigkeiten $\frac{1}{1000}$ Aeq. vor, und man hat in allen Fällen die beobachteten Cubikcentimeter mit dem tausendsten Theil des Aequivalentgewichts desjenigen Körpers zu multipliciren, den man in Untersuchung hat, um diesen in Grammen ausgedrückt zu erhalten.

Bezeichnet man die Anzahl der Cubikcentimeter der zugesetzten Chlorbariumlösung mit a , die der Normalsalpetersäure mit b , die der zur Rücktitrirung bis zum Eintritt der blauen Farbe der Lackmüstinctur erforderliche Menge Natronlösung mit c und den tausendsten Theil des Aequivalents des zu untersuchenden schwefelsauren Salzes mit A , so ist die Menge desselben in Grammen = $x = [a - (b + c)] \cdot A$, woraus sich die Menge der Schwefelsäure leicht berechnen lässt. — Mittelst dieser Methode lässt sich bei technischen Untersuchungen der Schwefelsäuregehalt, z. B. in der Soda und Potasche, bestimmen;

Schwefelsäuren, Erkennung u. Bestimmung derselben. 661

man muss dann nur vorher die kohlen-sauren Salze vorsichtig mit reiner Chlorwasserstoffsäure sättigen.

Zur Bestimmung der Schwefelsäure nach dieser Methode in solchen Salzen, deren Basen mit Kohlensäure unlösliche Verbindungen bilden, muss die Basis vorher mit kohlen-saurem Natron ausgefällt werden, worauf, wenn diese Zersetzung vollständig ist, das Filtrat die ganze Menge der Schwefelsäure, an Natron gebunden, neben dem überschüssigen kohlen-sauren Natron enthält. Man sättigt dann zunächst wieder mit Chlorwasserstoffsäure und verfährt darauf wie oben.

Um freie Schwefelsäure von jeder Verdünnung, sowie freie Schwefelsäure neben sauer reagirenden Metallsalzen, z. B. in galvanischen Batterien, in sehr kurzer Zeit ihrem Procentgehalte nach volumetrisch zu bestimmen, empfiehlt Kieffer folgendes Verfahren: Zuvörderst bereitet man sich eine Probesäure durch Verdünnung ganz reinen Schwefelsäurehydrats von 1,85 specif. Gewicht mit Wasser, wobei die höheren Verdünnungsgrade zu nehmen sind, wo keine Raumverminderung eintritt und ebenso wenig eine Verdunstung von Wasser durch Erwärmung stattfindet. Zu diesem Zwecke misst man genau 5 C. C. Schwefelsäurehydrat und verdünnt dasselbe auf die geeignete Art, z. B. mit 75 C. C. Wasser, wodurch man nach dem Erkalten eine Säure von 1,053 specif. Gewicht mit 11,56 Gewichtsprocenten erhält. Diese wird in einem durch einen Glasstöpsel wohl verschlossenen Gefässe aufbewahrt. Hierauf bereitet man sich die acidimetrische Flüssigkeit von Kupferoxyd-Ammoniak, indem man eine wässrige Lösung von Kupfervitriol mit wässrigem Ammoniak (gewöhnlichem Salmiakgeist der Officinen) niederschlägt und gerade so viel Ammoniak weiter zugiebt, als zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlags nöthig ist. Das Titriren dieser Flüssigkeit geschieht auf folgende Art: Man misst genau 5 C. C. Probesäure mit der Bürette, giebt dieselbe in ein Probeglas und spült mit Wasser nach, füllt hierauf die Bürette mit dem Kupferoxyd-Ammoniak, welches man in der Regel noch mit Wasser verdünnen kann, bis zum Nullpunkte, verschliesst die Eingussmündung mit einem Korkstöpsel, welcher durchbohrt und mit einer kurzen Glasröhre versehen ist, welche, durch einen Kautschukschlauch mit einer zweiten kurzen Glasröhre verbunden, ein bewegliches Mundstück zu bilden bestimmt ist, und bewirkt das Ausströmen der Flüssigkeit in einem dünnen Strahl in die Normalsäure des Proberöhrchens durch Einblasen von Luft in die offene Glasröhre. Die Probesäure färbt sich hierbei zuerst grünlich, dann bläulich von wiedergebildetem schwefelsaurem Kupferoxyd, und endlich erscheinen einige grüne Wölkchen, welche indessen durch Umrühren wieder verschwinden. Von diesem Zeitpunkte an setzt man das Kupferoxyd-Ammoniak nur noch tropfenweise und mit der äussersten Vorsicht so lange zu, bis eine geringe bleibende Trübung entstanden ist, zum Beweise, dass die Säure neutralisirt und ausserdem schon ein geringer Ueberschuss des Fällungsmittels zugesetzt ist, für welchen man ungefähr 0,05 C. C. in Abrechnung bringen kann. Da der Procentgehalt der Probesäure bekannt ist, so müsste man, im Falle der richtige Titer sogleich getroffen wäre, 11,56 C. C. der Probeflüssigkeit verbraucht haben. Hat man indessen weniger, z. B. nur 7 verbraucht, so wird man auf je 7 Raumtheile der Kupferoxyd-Ammoniaklösung 4,6 Raumtheile reines Wasser zusetzen müssen, um eine Probeflüssig-

keit zu erhalten, von welcher 1 C. C. ein Gewichtsprocent Schwefelsäurehydrat anzeigt.

Bei der Analyse misst man ebenfalls 5 C. C. von der zu untersuchenden Flüssigkeit ab, und verfährt mit der Normal-Kupferoxydammoniaklösung wie oben. Grössere Genauigkeit wird erzielt, wenn man gegen das Ende der Operation eine Zehntellösung anwendet. — Diese Methode ist rein maassanalytisch; will man jedoch die Wägung mit der Messung verbinden, so wägt man sich 1 Aeq. Schwefelsäurehydrat ab, verdünnt zu einem bestimmten Volumen, titrirt mit einem aliquoten Theile desselben das Kupferoxyd-Ammoniak, und kann alsdann mit der so titrirten Flüssigkeit jede andere in Lösung befindliche freie Säure in kürzester Zeit auf ihren Gewichtsprocentgehalt prüfen, wenn man eine ihrem Aequivalente entsprechende abgewogene Menge derselben anwendet.

Die Trennung der Schwefelsäure sowohl von anderen Säuren, als auch von Basen bietet im Allgemeinen keine besondere Schwierigkeiten, indem dieselbe fast immer auf die Weise bewerkstelligt werden kann, dass man die Schwefelsäure aus einer chlorwasserstoffsaurer Lösung durch Chlorbarium fällt.

Trennung der schwefelsauren Salze von Schwefelmetallen. Da mehrere in Wasser lösliche Schwefelmetalle, wie z. B. die alkalischen, in Alkohol auch auflöslich sind, während die meisten schwefelsauren Salze sich darin nicht lösen, so lässt sich in vielen Fällen die Trennung beider durch Alkohol bewirken, wenn die Verbindung im festen Zustande untersucht werden kann. Dies ist der Fall bei den Gemengen der schwefelsauren Alkalien mit den entsprechenden Schwefelmetallen, welche durch Schmelzen von kohlen-sauren Alkalien mit Schwefel erhalten werden. Zu diesem Zwecke digerirt man die Verbindung in einer durch einen Glasstöpsel wohl verschliessbaren Flasche mit Alkohol, süsst das schwefelsaure Salz darin mit Alkohol aus, trocknet, glüht und bestimmt dasselbe dem Gewichte nach. Unzersetztes in der Verbindung etwa noch enthaltenes kohlen-saures Alkali bleibt bei dem schwefelsauren Salze ungelöst zurück. Die Bestimmung des Schwefels aus der alkoholischen Lösung des Schwefelmetalls kann in der Weise geschehen, dass man dieselbe mit der alkoholischen Lösung eines Metallsalzes versetzt, etwa mit Kupferchlorid, dessen Metall mit Schwefel ein unlösliches Schwefelmetall bildet. Bei dieser immer schwierigen Fällung muss sorgfältig die Einwirkung der atmosphärischen Luft vermieden werden. Das erhaltene Schwefelkupfer wird, ohne dasselbe auszuwaschen, durch rauchende Salpetersäure vollständig oxydirt, und die Schwefelsäure, nach Verjagung der überschüssigen Salpetersäure, auf gewöhnliche Weise bestimmt, um daraus die Menge des Schwefels zu berechnen. Will man die Fällung mit Kupferchlorid umgehen, so kann man, anstatt aus der Auflösung des Schwefelmetalls die Menge des Schwefels direct zu finden, auch die Menge des alkalischen Metalls bestimmen und daraus den Schwefelgehalt berechnen. — Die Trennung des Schwefelbariums von schwefelsaurem Baryt kann schon durch blosses heisses luftfreies Wasser unter Luftabschluss geschehen. Da indessen das Schwefelbarium sich nicht unzersetzt in Wasser löst, sondern in Schwefelwasserstoff-Schwefelbarium und Barythydrat zerfällt, so muss das Auswaschen so lange fortgesetzt werden, bis auch das letztere vollständig entfernt ist. — Die Trennung

von schwefelsaurem Strontian und Schwefelstrontium wird ebenso bewerkstelligt.

Kann die Untersuchung des Gemenges des schwefelsauren Salzes mit Schwefelmetall nur mit einer wässrigen Lösung vorgenommen werden, so bestimmt man in einem Theile derselben die Menge des aufgelösten Schwefelmetalls durch Fällen mit Kupferchlorid oder essigsaurem Bleioxyd, wie oben gezeigt wurde; in dem andern Theile aber die Menge der Schwefelsäure durch Fällen mit Chlorbarium. Enthält die Auflösung ausserdem noch kohlen-saures Alkali, so hat man den Niederschlag nach dem Filtriren und Auswaschen mit Chlorwasserstoffsäure zu behandeln. Mit dem schwefelsauren Baryt etwa mit niedergeschlagener Schwefel schadet nichts, da derselbe beim nachherigen Glühen verflüchtigt wird.

Trennung der Schwefelsäure von der selenigen Säure.
Beide können in Auflösung neben einander nach Zusatz von Chlorwasserstoffsäure durch Chlorbarium getrennt werden, da der selenigsaure Baryt in der freien Säure gelöst bleibt. Aus dem Filtrate schlägt man die selenige Säure durch schwefligsaures Kali als Selen nieder.

Die Trennung der Schwefelsäure von der Selensäure beruht in manchen Fällen bloss darauf, die Selensäure zu seleniger Säure zu reduciren, indem man die concentrirte Auflösung beider Säuren oder deren Salze so lange vorsichtig mit Chlorwasserstoffsäure kocht, bis man keinen Geruch von Chlor mehr wahrnimmt, als Beweis dass die Reduction vollendet ist. Alsdann hat man die oben beschriebene Trennung der Schwefelsäure von seleniger Säure auszuführen. — Diese Reduction ist jedoch in manchen Fällen, namentlich wenn die Selensäure mit Basen verbunden ist, mit welchen sie in Säuren unlösliche Verbindungen bildet, sehr schwierig, wesshalb folgende von Berzelius vorgeschlagene und in allen Fällen anwendbare Methode vorzuziehen ist. Sind beide Säuren in Auflösung, so fällt man sie daraus durch Chlorbarium, nachdem man die Lösung nöthigenfalls vorher mit Wasser verdünnt hat; denn im verdünnten Zustande wirkt die Chlorwasserstoffsäure nicht reducirend auf die Selensäure. Hat man eine Auflösung der neutralen Salze beider Säuren, so verdünnt man dieselbe und fällt nach vorherigem Zusatze von verdünnter Chlorwasserstoffsäure mit Chlorbarium. Das Gemenge von selensaurem und schwefelsaurem Baryt wird nach dem Auswaschen und Trocknen schwach geglüht und gewogen. Hierauf erhitzt man eine abgewogene Menge des Gemisches in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas, wobei sich der selensaure Baryt unter Feuererscheinung zu Selenbarium reducirt, ohne dass sich jedoch das Ansehen der Masse wesentlich verändert. Wenn kein Wasser mehr gebildet wird, unterbricht man das Erhitzen und behandelt die Masse mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, welche das Selenbarium, unter Entwicklung von Selenwasserstoffgas, auflöst. Diese Operation muss wegen der Giftigkeit und heftigen Wirkung dieses Gases auf die Schleimhäute unter einem Rauchfange vorgenommen werden. Der zurückbleibende schwefelsaure Baryt wird dem Gewichte nach bestimmt. — Zur Controle kann man im Filtrate vom schwefelsauren Baryt den aufgelösten Baryt durch Schwefelsäure fällen, und aus dem Gewichte des resultirenden schwefelsauren Baryts die Menge der damit verbunden gewesenen Selensäure berechnen (Berzelius).

Die Unlöslichkeit des schwefelsauren Baryts in verdünnten Säuren

dient weiter zur Trennung der Schwefelsäure von den Halogensäuren, Chlorwasserstoff u. s. w., sowie von Borsäure, den Säuren des Arsens, des Phosphors und Salpetersäure u. a. m.

Die Trennung der Schwefelsäure von Chromsäure, Vanadinsäure und Molybdänsäure wird gleichfalls durch Chlorbarium ausgeführt. Die Chromsäure muss auf ähnliche Weise wie die Selenensäure vorher zu Chromoxyd reducirt werden, indem man eine möglichst concentrirte Lösung beider Säuren resp. ihrer Salze nach einem hinlänglichen Zusatze von Chlorwasserstoffsäure vorsichtig bis zum Verschwinden des Chlorgeruchs kocht, oder noch besser, indem man geradezu die gepulverte feste Substanz mit starker Chlorwasserstoffsäure digerirt, bis die Chromsäure vollständig in Chromoxyd übergegangen ist. Nachdem letzteres durch Ammoniak ausgefällt ist, kann die Schwefelsäure durch Chlorbarium niedergeschlagen werden. Ein Zusatz von Alkohol zur Beschleunigung dieser Reduction muss vermieden werden, weil man in diesem Falle nicht sicher ist, dass die ganze Menge der Schwefelsäure durch Chlorbarium ausgefällt wird. — Bei der Trennung der Schwefelsäure von Vanadinsäure und Vanadinoxyd muss der erhaltene und gewogene schwefelsaure Baryt, da er in der Regel noch etwas Vanadinoxyd beigemengt enthält, mit zweifach-schwefelsaurem Kali geschmolzen werden. Die geschmolzene Masse wird mit Wasser behandelt, der zurückbleibende schwefelsaure Baryt gegläht und abermals gewogen. Aus dem Verlust ergibt sich die Menge des Vanadins, welche mit dem schwefelsauren Baryt niedergefallen war.

Die Trennung der Schwefelsäure vom Zinnoxid geschieht am besten so, dass man aus der chlorwasserstoffsäuren Lösung der Verbindung das Zinn durch Schwefelwasserstoffgas niederschlägt, und aus dem Filtrate vom Schwefelzinn die Schwefelsäure fällt.

II. Schweflige Säure.

Die Erkennung der schwefligen Säure im freien Zustande sowohl als auch in wässriger Lösung oder in ihren Salzen bietet wegen ihres charakteristischen Geruches und der Leichtigkeit, womit dieselbe durch stärkere Säuren aus ihren Verbindungen ausgetrieben wird, keine besonderen Schwierigkeiten. Ausserdem erkennt man dieselbe noch an folgenden Reactionen. Eine Lösung von Chlorbarium oder Chlorcalcium wird durch wässrige schweflige Säure nur dann gefällt, wenn sich ein Theil derselben schon zu Schwefelsäure oxydirt hat; setzt man aber der Mischung beider Lösungen etwas Ammoniak hinzu, so entsteht sofort ein Niederschlag von schwefligsaurem Baryt oder Kalk, welcher sich in Chlorwasserstoffsäure leicht unter Entwicklung von schwefliger Säure löst. Essigsaures Bleioxyd fällt im Ueberschuss der schwefligen Säure unlösliches, in verdünnter Salpetersäure lösliches schwefligsaures Bleioxyd; beim Kochen aber bildet sich unlösliches schwefelsaures Bleioxyd. Quecksilberchlorid bewirkt in wässriger schwefliger Säure in der Kälte keine Veränderung, oder es findet doch wenigstens erst nach sehr langer Zeit eine unbedeutende Abscheidung von Quecksilberchlorür statt. Dieser Niederschlag wird indessen durch Kochen in bedeutender Menge ausgeschieden, ohne dass dabei metallisches Quecksilber gebildet würde. Salpetersaures Queck-

silberoxydul erzeugt sogleich einen schwarzen Niederschlag, sowohl in den Auflösungen der schwefligen Säure, als auch der schwefligsauren Alkalien. Salpetersaures Silberoxyd fällt aus der wässerigen schwefligen Säure schwefligsaures Silberoxyd, unlöslich im Ueberschuss der Säure; wird der Niederschlag mit der Flüssigkeit gekocht, so scheidet sich reducirtes metallisches Silber aus. Das schwefligsaure Silberoxyd ist aber in einem Ueberschusse von schwefligsaurem Alkali vollkommen löslich. Ebenso wird auch aus Goldchloridlösung, und zwar schon in der Kälte, durch schweflige Säure metallisches Gold reducirt; schwefligsaure Alkalien bewirken diese Reduction selbst beim langen Kochen nicht.

Um sehr geringe Mengen von schwefliger Säure nachzuweisen, setzt man der zu prüfenden Lösung eine Auflösung von Zinnchlorür in Chlorwasserstoffsäure oder reine Chlorwasserstoffsäure und dann reine Krystalle von Zinnchlorür hinzu. Wenn man das Gefäß mit einer Glasplatte bedeckt, auf deren unterer Seite ein Stückchen Fliesspapier mit Bleizuckerlösung getränkt befindet, so wird dasselbe bei Gegenwart von schwefliger Säure oder einer der Polythionsäuren in Folge der Bildung von Schwefelwasserstoffgas geschwärzt (Wackendorfer). Auch schon ohne die Anwendung des Bleipapiers lässt sich, wiewohl nicht so rasch und sicher, die Gegenwart des durch Zersetzung der schwefligen Säure gebildeten Schwefelwasserstoffs nachweisen, indem sich nach einiger Zeit die Lösung gelb, dann braun färbt, und nach längerer Zeit einen braunen Niederschlag von Schwefelzinn absetzt, oder der braune Niederschlag bildet eine Zone um die angewandten ganzen Krystalle des Zinnchlorürs (Pelletier und Girardin). Erhitzen befördert die Bildung des Niederschlages. Bei sehr geringen Mengen schwefliger Säure entsteht gar kein Niederschlag, oder er ist gelb (Zinnpersulfid, SnS_2). Hering¹⁾. Erhitzt man eine Flüssigkeit, in der die geringsten Spuren von schwefliger Säure enthalten sind, mit Zinnchlorür, Chlorwasserstoffsäure und einigen Tropfen Kupfervitriollösung, so entsteht augenblicklich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer (Heintz)²⁾.

Eine sehr schöne und sichere Reaction ist die von Persoz³⁾ angegebene, wonach man Papierstreifen, welche mit Stärkekleister bestrichen sind, dem etwas Jodsäure oder jodsaures Kali zugesetzt ist, in einen Stöpselcylinder aufhängt. Die kleinste Spur von freier schwefliger Säure reducirt eine äquivalente Menge Jod aus der Jodsäure, wodurch dann die bekannte intensiv blaue Färbung hervorgerufen wird. Nach Schönbein⁴⁾ wird ein mit Jodkaliumkleister bestrichener Papierstreifen, welcher durch Einwirkung einer chlorhaltigen Atmosphäre schwach gebläut ist, durch schweflige Säure wieder entfärbt.

Sehr geringe Mengen schwefliger Säure lassen sich in wässriger Lösung auch dadurch nachweisen, dass beim Hinzubringen von reinem Zink und reiner verdünnter Schwefelsäure sich neben Wasserstoffgas auch Schwefelwasserstoffgas entwickelt.

Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure in ihren Salzen geschieht am besten in der Weise, dass man dieselben durch

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIX, S. 90. — ²⁾ Pogg. Annal. Bd. LXVI, S. 160. — ³⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXIV, S. 408. — ⁴⁾ Pogg. Annal. Bd. LXX, S. 88.

Oxydation in schwefelsaure Salze verwandelt, und aus der Menge der gefundenen Schwefelsäure die der schwefligen Säure berechnet. Das Oxydiren kann auf verschiedene Arten bewerkstelligt werden. Hat man eine concentrirte Lösung eines schwefligsauren Salzes, so digerirt man dieselbe längere Zeit bei mässiger Temperatur mit starker, am besten rauchender Salpetersäure, oder Königswasser, oder auch mit chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure. Hierbei ist jedoch rathsam, um jedes Entweichen von Schwefligsäuregas zu vermeiden, die zu oxydierende Auflösung vor dem Zusatz jener Oxydationsmittel etwas zu erwärmen.

In einer verdünnten Auflösung eines schwefligsauren Salzes, oder wenn man schweflige Säure im freien Zustande in Lösung hat, bewirkt man die Oxydation durch einen Strom von Chlorgas, indem man die Lösung zuerst in der Kälte vollkommen damit sättigt, hierauf erwärmt und dann noch einige Zeit mit dem Einleiten des Chlors fortfährt. Die gebildete Schwefelsäure wird mit Chlorbarium in der oben beschriebenen Weise ausgefällt, und aus der gefundenen Menge derselben die der schwefligen Säure berechnet. Sind jedoch schon schwefelsaure Salze vorhanden, so kann man zur Bestimmung der schwefligen Säure mit Vortheil ein anderes Moment benutzen, indem man, nach Dulong, die Menge des zur Oxydation der schwefligen Säure in Schwefelsäure nöthigen Chlors bestimmt. Zu dem Ende sättigt man die sehr verdünnte Auflösung des Salzes mit einem Strome von Chlorgas, welches man vorher zur Befreiung von aller anhängenden Chlorwasserstoffsäure durch eine Waschflasche mit Wasser gehen lässt. Sobald die Flüssigkeit mit Chlor gesättigt ist, was man leicht an der gelblich grünen Farbe derselben erkennt, schüttelt man dieselbe bei gewöhnlicher Temperatur so lange mit metallischem Quecksilber, bis der Geruch nach Chlor vollständig verschwunden ist. Das überschüssige Quecksilber, sowie das entstandene Quecksilberchlorür werden abfiltrirt, und aus dem Filtrate die gebildete Chlorwasserstoffsäure durch salpetersaures Silberoxyd niedergeschlagen. Ein Aequivalent Chlorsilber entspricht alsdann einem Aequivalent in Schwefelsäure verwandelter schwefliger Säure.

Die schwefligsauren Salze können auch im trockenen Zustande mittelst rauchender Salpetersäure oxydirt werden; man bringt zu dem Ende in eine ziemlich geräumige, durch einen Glasstöpsel verschliessbare Flasche die zur Oxydation hinreichende Menge rauchender Salpetersäure, giebt hierzu eine abgewogene Menge der schwefligsauren Verbindung und verschliesst dann rasch. Ist die Basis nicht flüchtig und das gebildete Salz ein neutrales, so verwandelt man die ganze Masse durch Glühen in einer Platinschale in neutrales schwefelsaures Salz, und wägt als solches.

Auch durch Glühen mit Salpeter kann die Oxydation bewirkt werden; besser noch ist es, diesen mit seiner gleichen Menge kohlen-sauren Kalis oder Natrons zu mischen, weil dann die Operation im Platintiegel ausgeführt werden kann. Man schmilzt die gewogene und gepulverte schwefligsaure Verbindung in inniger Mischung mit der vier- bis fünffachen Menge salpetersauren Kalis, dem eine gleiche Menge kohlen-sauren Alkalis beigemischt ist, in einem Platintiegel über der Weingeistlampe. Die erkaltete Masse wird mit Wasser übergossen, worin sie sich auflöst, wenn nicht etwa Basen zugegen sind, welche mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden, und aus der mit Chlorwasser-

Schwefelsäuren, Erkennung u. Bestimmung derselben. 667

stoffsäure übersättigten Lösung die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium ausgefällt. — Statt des Salpeters kann man sich auch des chlorsauren Kalis bedienen; man muss aber alsdann noch mehr kohlen-saures Alkali hinzufügen, damit die Einwirkung nicht zu heftig wird.

Wenn neben der schwefligen Säure noch andere Säuren des Schwefels vorhanden sind, so ist die Methode von Fordos und Gélis auch zu empfehlen, die schweflige Säure im freien wie auch im gebundenen Zustande durch Jod zu bestimmen. Man versetzt die Flüssigkeit mit etwas kohlen-saurer Magnesia, um die sich bildende Jodwasserstoffsäure zu binden, und sättigt dieselbe darauf vollständig mit einer genau bekannten Menge Jod, bis die Flüssigkeit eben anfängt gelb zu werden. Da diese Farbenveränderung sehr plötzlich und bestimmt eintritt, so ist ein Zusatz von Stärkelösung gar nicht einmal nöthig. Ein Aequivalent schweflige Säure bedarf zur Ueberführung in Schwefelsäure ein Aequivalent Jod. Sobald nun diese Oxydation, wobei sich Jodwasserstoffsäure bildet, vollständig stattgefunden hat, muss ein weiterer Zusatz von Jod, da dasselbe nicht mehr in Jodwasserstoffsäure verwandelt wird, der Lösung eine gelbe Farbe ertheilen, und man kann demnach aus der Menge des bis zum Eintreten der Farbenveränderung zugesetzten Jodes die Menge der schwefligen Säure leicht berechnen. Um das Jod in sehr kleinen Mengen zusetzen zu können, bereitet man sich eine titrirte alkoholische Lösung desselben, füllt damit eine Bürette bis zum Nullpunkte und liest nach dem ersten Erscheinen der Jodreaction die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter ab. Die Stärke der Jodlösung ist jedoch, wie von selbst einleuchtet, sehr veränderlich in Folge der raschen Verdampfung des Alkohols. Bunsen bedient sich deshalb statt derselben einer Lösung von Jod in concentrirter Jodkaliumlösung, und macht ferner darauf aufmerksam, dass die schweflige Säure nur dann genau durch Jod bestimmt werden kann, wenn ihre Menge in einer wässerigen Lösung 0,04 Proc. nicht übersteigt (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 918). Ist daher eine concentrirtere Säure zu untersuchen, so verdünnt man dieselbe in einem graduirten Maassgefäße soweit mit ausgekochtem und bei Luftabschluss erkaltetem Wasser, bis sie bei dem Gesamtvolumen P die nöthige Verdünnung erreicht hat. Von diesem sorgfältig gemischten Gesamtvolumen P werden p Volumtheile abgemessen, mit Stärkelösung versetzt, und die zur Oxydation nöthige Jodmenge at volumetrisch bestimmt. Alsdann ist die gesuchte in dem Volumen P enthaltene wasserfreie schweflige Säure:

$$x = \frac{P \cdot SO_2}{pI} at$$

Streng¹⁾ versetzt zur Titrirung der schwefligen Säure eine bekannte Menge der zu untersuchenden Substanz mit Chlorwasserstoffsäure, Stärke und Jodkaliumlösung, und fügt solange eine titrirte Lösung von zweifach-chromsaurem Kali hinzu, bis eine Bläuung eintritt. Bezeichnet man mit C die Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter der Chromsalzlösung, mit c den Gehalt an festem Chromsalz in 1 Cubikcentimeter der Lösung, ferner mit A die angewandte Menge der die

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCII, S. 411.

schweflige Säure enthaltenden Substanz, und mit x die gesuchte Menge der wasserfreien schwefligen Säure in Procenten, so ist:

$$x = \frac{3 \text{SO}_2 \cdot c \cdot C \cdot 100}{(\text{KO} \cdot 2 \text{CrO}_3) \cdot A}$$

Die Trennung der schwefligen Säure von anderen Säuren wird so bewerkstelligt, dass man erstere auf die eine oder andere Art in Schwefelsäure überführt. Die Trennung der schwefligen Säure von der Schwefelsäure bietet auch keine Schwierigkeit, da erstere aus einer chlorwasserstoffsäuren Lösung durch Chlorbarium nicht gefällt wird. Man theilt die zu untersuchende Substanz in zwei Theile, oxydirt in dem einen Theile die schweflige Säure vollständig zu Schwefelsäure und bestimmt die ganze Menge derselben durch Fällen mit Chlorbarium. Den andern Theil versetzt man erst nach dem Uebersättigen mittelst Chlorwasserstoffsäure mit Chlorbarium, so dass nur die in der Substanz enthaltene Schwefelsäure niedergeschlagen wird, bestimmt die Menge derselben, und berechnet die schweflige Säure aus dem Ueberschusse der Gesammtmenge der Schwefelsäure, welche durch die Untersuchung des ersten Theils erhalten wurde. Es versteht sich von selbst, dass bei dieser zweiten Bestimmung jeder Luftzutritt sorgfältig zu vermeiden ist, um nicht einen Theil der freien schwefligen Säure zu oxydiren.

Man kann auch recht gut die vorhin (S. 666) beschriebene Methode von Dulong zur Oxydation der vorhandenen schwefligen Säure anwenden, indem man die Lösung mit reinem Chlorgase sättigt, nach Entfernung des überschüssigen Chlors mit salpetersaurem Baryt die gesammte Menge der Schwefelsäure ausfällt und darauf durch Silberlösung die Chlorwasserstoffsäure entfernt. Für ein Aequivalent Chlorsilber berechnet man alsdann ein Aequivalent schweflige Säure und zieht, um die Menge der Schwefelsäure zu finden, von der Gesammtmenge derselben die der gefundenen schwefligen Säure entsprechende Menge Schwefelsäure ab.

Aus Gasgemengen entfernt man das Schwefligsäuregas durch Bleisuperoxyd oder Braunstein, indem man entweder, wie bei der Elementaranalyse schwefelhaltiger organischer Körper, das schwefligsäurehaltige Gas durch eine mit Bleisuperoxyd gefüllte Röhre leitet, oder indem man in das durch Quecksilber abgesperrte Gasgemenge eine an einem Platindrahte befestigte Kugel von Braunstein oder Bleisuperoxyd bringt, wie sie von Bunsen für die Gasanalysen bereitet sind. Nach Persoz lässt sich die schweflige Säure aus Gasgemengen auch vollständig durch Stärkekleister, welchem jodsaures Kali beigemischt ist, entfernen.

III. Unterschweifelsäure.

Die Unterschweifelsäure kann in ihren Salzen leicht daran erkannt werden, dass dieselben, in einer an dem einen Ende zugeschmolzenen Glasröhre erhitzt, einen starken Geruch nach schwefliger Säure entwickeln, während in der Röhre neutrales schwefelsaures Salz zurückbleibt. Ebenso werden sie in ihren Auflösungen beim Erhitzen mit Säuren in schwefelsaure Salze und freie schweflige Säure zerlegt. —

Zur quantitativen Bestimmung der Unterschweifelsäure in ihren Salzen oxydirt man dieselbe durch rauchende Salpetersäure, verdünnt

mit Wasser und berechnet aus der gefundenen Schwefelsäure ($S_2 O_6$) die Menge der Unterschweifelsäure ($S_2 O_5$). — Diese Oxydation kann auch durch Schmelzen mit Salpeter oder chlorsaurem Kali in einem Platintiegel bewirkt werden. — Man kann auch eine gewogene Menge des unterschweifelsauren Salzes glühen und das Gewicht des rückständigen neutralen schwefelsauren Salzes bestimmen. Der darin enthaltene Schwefel beträgt die Hälfte des in Form von Unterschweifelsäure in der Verbindung enthaltenen Schwefels.

Trennung derselben von der Schwefelsäure. Sind beide im freien Zustande neben einander in einer Flüssigkeit enthalten, so bestimmt man die Menge einer jeden Säure am besten dadurch, dass man die Flüssigkeit mit überschüssiger Barythydratlösung versetzt, und aus dem Gewichte des so erhaltenen schwefelsauren Baryts die Menge der darin befindlichen Schwefelsäure berechnet. Wegen der bei dem Filtriren leicht stattfindenden Bildung von kohlensaurem Baryt digerirt man den ausgewaschenen schwefelsauren Baryt mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure und wäscht nochmals aus, dieses letzte Waschwasser wird weggeschüttet. Durch das Filtrat von dem ungereinigten schwefelsauren Baryt leitet man einen Strom von Kohlensäure, damit aller freie Baryt in kohlensauren Baryt übergeführt wird, dampft das Ganze im Wasserbade vorsichtig zur Trockne ein und behandelt den trockenen Rückstand mit Wasser, welches den unterschweifelsauren Baryt auflöst, den kohlensauren Baryt aber ungelöst zurücklässt. Aus dem Filtrate fällt man mittelst Schwefelsäure den Baryt und berechnet aus dem gewogenen schwefelsauren Baryt die Menge der Unterschweifelsäure. — Sind beide Säuren an Basen gebunden, so nimmt man am besten zwei verschiedene Mengen der Verbindung in Untersuchung. In der einen bestimmt man auf gewöhnliche Weise die Menge der Schwefelsäure; in dem anderen Theile oxydirt man auf die eine oder andere Weise die Unterschweifelsäure zu Schwefelsäure. Es ergiebt sich alsdann aus dem Unterschiede der beiden Mengen von Schwefelsäure, die in den beiden Versuchen erhalten wurden, die Menge derjenigen Schwefelsäure, welche durch Oxydation der Unterschweifelsäure entstanden ist.

IV. Unterschweifige Säure.

Die unterschweifigsuren Alkalien sind in Wasser löslich, nur das Barytsalz ist schwer löslich; die in Wasser nicht löslichen Hyposulfite der schweren Metalle lösen sich meist in überschüssigem unterschweifigsurem Alkali, damit lösliche Doppelsalze bildend. Beim Glühen für sich geben die unterschweifigsuren Salze Wasser, Schwefel und Schwefelwasserstoff neben schwefelsaurem Metalloxyd; mit Wasser gekocht geben die Hyposulfite der Alkalien schwefelsaures Metalloxyd und Schwefelwasserstoffgas. Viele unterschweifigsuren Salze zerfallen schon für sich leicht in freie Schwefelsäure und Schwefelmetalle.

Man erkennt die unterschweifige Säure in den Lösungen ihrer Salze daran, dass sie durch andere Säuren aus den Salzen abgeschieden rasch zerfällt in schwefige Säure und Schwefel. Salpetersaures Silberoxyd erzeugt in den unterschweifigsuren Alkalien einen anfangs weissen Niederschlag, welcher sich sehr bald, besonders beim Erwärmen, gelblich, braun und endlich schwarz färbt, wenn die ganze Menge

des aus unterschwefligsaurem Silberoxyd bestehenden Niederschla-
ges in Schwefelsilber verwandelt ist. Hat man zu einer grossen
Menge des Silbersalzes nur sehr wenig unterschwefliges Natron ge-
geben, so wird der Niederschlag auch nach langer Zeit nur braun;
wendet man hingegen das unterschwefligsaure Salz in bedeutendem
Ueberschusse an, so wird der Niederschlag von unterschwefligsaurem
Silberoxyd, wenn er sich noch nicht zersetzt hat, vollkommen aufge-
löst, unter Bildung eines Doppelsalzes. Die Lösung des letzteren be-
sitzt einen süssen Geschmack und erleidet selbst nach längerem Kochen
keine Zersetzung. Durch eine Säure wird dieselbe jedoch zersetzt,
Chlorwasserstoffsäure scheidet aus der Lösung der Doppelverbindung
kein Chlorsilber ab; dieselbe bleibt anfangs ganz klar, allmählig aber
erfolgt die Veränderung wie durch andere Säuren. Jodsilber ist etwas
schwerer löslich in unterschwefligsaurem Natron als Chlorsilber. Durch
dieses Verhalten der unterschwefligsauren Salze gegen Silberlösung
können stets die geringsten Spuren derselben entdeckt werden.
— Salpetersaures Quecksilberoxydul bewirkt sogleich einen
schwarzen Niederschlag von Quecksilbersulfür. — Setzt man Queck-
silberchloridlösung in grossem Ueberschusse zu der Lösung eines
unterschwefligsauren Salzes, so entsteht ein weisser, lange in der Flüs-
sigkeit suspendirt bleibender Niederschlag, bestehend aus einer Doppel-
verbindung von Schwefelquecksilber mit Quecksilberchlorid, welcher
sich beim Kochen nicht verändert. Hat man dagegen einen Ueber-
schuss des unterschwefligsauren Salzes angewendet, so erhält man einen
weissen Niederschlag von unterschwefligsaurem Quecksilberoxyd, wel-
cher allmählig gelb, braun und endlich schwarz wird, in Folge der Bildung
von Schwefelquecksilber. In noch grösserem Ueberschusse des unter-
schwefligsauren Salzes löst sich der entstandene Niederschlag von unter-
schwefligsaurem Quecksilberoxyd wieder auf; diese Lösung lässt beim
Kochen schwarzes Schwefelquecksilber fallen. — Quecksilbercyanid
bewirkt keinen Niederschlag; dagegen nimmt die Flüssigkeit beim Zusam-
menbringen beider Salze eine stark alkalische Reaction an. Erhitzt man
jedoch die Flüssigkeit zum Kochen, und fügt einige Tropfen Säure
hinzu, so erhält man einen Niederschlag, der häufig anfangs gelb ist,
durch längeres Kochen aber schwarz wird. — Die Auflösung eines
Kupferoxydsalzes oder des Kupferchlorids bewirkt anfangs keine
Fällung, dagegen entfärbt sich die Flüssigkeit durch die Reduction des
Oxydes zu Oxydul, nach längerem Stehen zeigt sich ein gelber kry-
stallinischer Niederschlag; aus der Kupferchloridlösung fällt Kupfer-
chlorür. Beim Kochen der gemischten Flüssigkeit bildet sich sehr bald
ein schwarzer Niederschlag von Schwefelkupfer. — Essigsäures Blei-
oxyd erzeugt in der Kälte einen weissen Niederschlag von unterschweflig-
saurem Bleioxyd, welcher sich nach längerem Kochen in Schwefel-
blei verwandelt. Das unterschwefligsaure Bleioxyd löst sich in einem
grossen Ueberschusse des unterschwefligsauren Alkalis wieder auf. Aus
dieser Lösung scheidet sich beim Kochen kein Schwefelblei ab; auch
kann das Blei durch Zusatz eines schwefelsauren Salzes nicht darin nach-
gewiesen werden. — Neutrales Zinnchlorür bewirkt nach einiger Zeit
einen braunen (nach Vohl einen gelben) Niederschlag von Schwefelzinn.
Diese Reaction ist so empfindlich, dass man die geringsten Spuren
von unterschwefligiger Säure mittelst derselben entdecken kann. Wird
Zinnchlorür mit unterschwefligsaurem Natron bei Gegenwart von freier

Chlorwasserstoffsäure zusammengebracht, so tritt eine reichliche Ausscheidung von Schwefel neben Entwicklung von schwefliger Säure ein, ohne dass eine Spur von Zinn gefällt wird (Vohl). — Chlorbarium fällt weissen unterschwefligsauren Baryt, welcher in vielem, besonders kochendem Wasser löslich ist. — Strontiansalze erzeugen keine Niederschläge. — Befindet sich neben dem unterschwefligsauren Salze gleichzeitig ein Schwefelmetall in Auflösung, was namentlich dann der Fall ist, wenn man Schwefel in den Hydraten der Alkalien aufgelöst hat, so muss man beide durch Alkohol von einander trennen, welcher das Schwefelmetall auflöst, während das unterschweflige Salz darin unlöslich ist. Sind jedoch die wässerigen Lösungen sehr verdünnt, so zersetzt man das Schwefelmetall durch essigsäures oder salpetersaures Zinkoxyd und kann alsdann in dem Filtrate vom Schwefelzink die unterschweflige Säure leicht entdecken.

Zur quantitativen Bestimmung der unterschwefligen Säure in ihren Salzen kann man die trockene Verbindung durch Königswasser oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure vorsichtig oxydiren, die Masse mit Wasser verdünnen und den etwa abgeschiedenen Schwefel auf einem gewogenen Filter für sich bestimmen, während der übrige grössere Theil des Schwefels in Form von Schwefelsäure in dem Filtrate enthalten ist und auf die bekannte Weise bestimmt wird. — Weit sicherer vermischt man die Auflösung einer gewogenen Menge des unterschwefligsauren Salzes mit einer verdünnten Auflösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschusse und erwärmt das Ganze. Hierbei erleidet die unterschweflige Säure eine derartige Zersetzung, dass die Hälfte ihres Schwefelgehaltes sich durch den ganzen Sauerstoffgehalt der Säure und den des zersetzten Silberoxyds in Schwefelsäure verwandelt und als schwefelsaures Silberoxyd in Lösung bleibt, während sich die andere Hälfte des Schwefels in Form von Schwefelsilber abscheidet. Nach dem Filtriren und Auswaschen des Niederschlages mit heissem Wasser bestimmt man in dem Filtrate die Schwefelsäure durch eine Auflösung von salpetersaurem Baryt, welcher ganz frei von Chlorbarium sein muss, und kann aus der Menge der gefundenen Schwefelsäure die der unterschwefligen Säure berechnen, da die entstandene Schwefelsäure genau die Hälfte des Schwefels der ganzen Menge der unterschwefligen Säure enthält.

Trennung der unterschwefligsauren Salze von Schwefelmetallen und schwefelsauren Salzen. Hat man ein unterschwefligsaures Salz gleichzeitig neben Schwefelmetall in Lösung, wie dies bei manchen Darstellungsweisen der ersteren stets der Fall ist, so bringt man die Flüssigkeit in eine durch einen Glasstöpsel luftdicht verschliessbare Flasche und vermischt sie darin mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem oder essigsäurem Zinkoxyd. Nachdem sich das hierbei gefällte Schwefelzink vollständig abgesetzt hat, filtrirt man sogleich ab und wäscht den Niederschlag mit wenig Wasser aus, wobei man den Niederschlag möglichst vor dem Zutritte der Luft schützen muss. Hierauf wird derselbe durch rauchende Salpetersäure, oder Königswasser, oder durch chlorsaures Kali und Chlorwasserstoffsäure oxydirt und aus der Menge der entstandenen Schwefelsäure die des Schwefels im aufgelösten Schwefelmetall berechnet. In dem Filtrate vom Schwefelzink bestimmt man durch eine verdünnte Lösung von salpetersaurem Silberoxyd, wie bereits oben angegeben wurde, die Menge der unterschwefligen Säure. Die Menge

des Alkalis bestimmt man in dem Filtrate des Schwefelsilbers oder noch besser in einer neuen abgewogenen Menge der Verbindung. — Man kann auch die ursprüngliche Lösung der beiden Verbindungen unmittelbar mit überschüssigem salpetersaurem Silberoxyd erwärmen. Die in der gebildeten Schwefelsäure enthaltene Menge Schwefel ist dann stets die Hälfte derjenigen Quantität Schwefel, welche in Form von unterschwefliger Säure vorhanden war. Oxydirt man hierauf das erhaltene Schwefelsilber mittelst rauchender chlorfreier Salpetersäure, verdünnt die Masse hinreichend mit Wasser und fällt mit reinem salpetersaurem Baryt, so lässt sich aus der Menge der gefundenen Schwefelsäure diejenige Schwefelsäure berechnen, welche in Form von Schwefelmetall in der Verbindung enthalten war. Man zieht nämlich von dem zuerst gefundenen schwefelsauren Baryt eine gleich grosse Menge ab, wie man früher erhalten und aus welcher man die Menge der unterschwefligen Säure berechnet hat, worauf der in dem übrig bleibenden schwefelsauren Baryt enthaltene Schwefel die Menge des als Schwefelmetall vorhanden gewesenen Schwefels anzeigt. — Hat man die in Rede stehenden Verbindungen in fester Form oder wenigstens in sehr concentrirter wässriger Lösung, so trennt man sie durch starken Alkohol, welcher das Schwefelmetall auflöst, während das unterschwefligsaure Salz in Gestalt von feinen Krystallnadeln oder als eine ölartige, schwere, concentrirte wässrige Auflösung zurückbleibt. Man trennt es von der alkoholischen Lösung des Schwefelmetalles und süsst mit starkem Alkohol aus. In jener bestimmt man die Menge des Schwefelmetalles; das unterschwefligsaure Salz wird nach der bereits oben beschriebenen Methode bestimmt.

Um in einem Gemenge von unterschwefligsaurem und schwefelsaurem Salze die Säuren zu bestimmen, zersetzt man die Lösung wiederum mit salpetersaurem Silberoxyd. Der in dem Schwefelsilber enthaltene Schwefel beträgt die Hälfte der ganzen, in Form von unterschwefliger Säure vorhandenen Schwefelmenge. Das Filtrat des Schwefelsilbers enthält einmal die Schwefelsäure des ursprünglich vorhandenen schwefelsauren Salzes, sodann aber auch die durch Zersetzung der unterschwefligen Säure neu gebildete Schwefelsäure. Man braucht also nur von der Gesamtmenge der in dem Filtrate gefundenen Schwefelsäure die durch Zersetzung der unterschwefligen Säure entstandene, deren Schwefelgehalt eben so gross ist, wie der im erhaltenen Schwefelsilber, abzuziehen, um die Menge der Schwefelsäure zu finden, welche in der Verbindung als schwefelsaures Salz enthalten war.

V. Trithionsäure, Tetrathionsäure und Pentathionsäure.

Das qualitative Verhalten dieser drei Säuren ist bereits bei den betreffenden Salzen (S. 627 u. folgd.) angegeben. Sie lassen sich nur schwierig mit Bestimmtheit durch Reagentien von einander unterscheiden, da sie alle ein sehr ähnliches Verhalten zeigen und sich äusserst leicht zersetzen; bestimmt kann nur die quantitative Analyse in dieser Beziehung eine Entscheidung geben. Um die Zusammensetzung dieser Säuren in ihren Salzen zu finden, muss man das zu untersuchende Material in zwei Theile theilen. In dem einen Theile bestimmt man die Menge der feuerbeständigen Base so wie der durch Oxydation der betreffenden Säure entstehenden Schwefelsäure. Stehen hinreichende Quantitäten

Schwefelsäuren, Erkennung u. Bestimmung derselben. 673

der Verbindung zu Gebot, so ist es rathsam, einen Theil bloss zur Bestimmung der Base zu verwenden. Ist diese ein Alkali, so oxydirt man das Salz und verwandelt die oxydirte Masse durch Behandlung mit kohlsaurem Ammoniak in neutrales schwefelsaures Alkali, im anderen Theile bestimmt man die Menge der durch Oxydation entstandenen Schwefelsäure und erfährt dadurch die Menge des Schwefels der in Untersuchung befindlichen Säure.

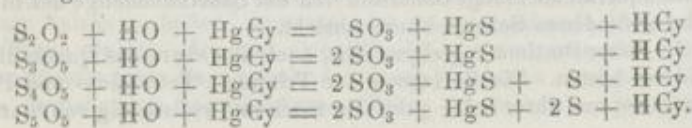
In einem anderen Theile des Salzes muss die Menge des mit dem Schwefel in der Säure verbundenen Sauerstoffs bestimmt werden. Nach Langlois verwandelt man die Säure des Schwefels durch Chlorgas in Schwefelsäure und bestimmt die dazu erforderliche Menge Chlor. Auf je 1 Aeq. des aufgenommenen Sauerstoffes ist 1 Aeq. Chlor erforderlich. Zu dem Zwecke leitet man durch die Auflösung einer gewissen Menge des zu untersuchenden Salzes so lange gewaschenes Chlorgas, bis die Flüssigkeit damit gesättigt ist und eine grünlich gelbe Farbe angenommen hat, schüttelt hierauf mit metallischem Quecksilber bis zum Verschwinden des Geruchs nach freiem Chlor und filtrirt. Aus dem Filtrate schlägt man alsdann durch salpetersaures Silberoxyd die entstandene Chlorwasserstoffsäure nieder und bestimmt das Gewicht des erhaltenen Chlorsilbers. Dieses Verfahren ist jedoch, nach Kessler, bei der Pentathionsäure nicht anwendbar, weil sich beim Einleiten des Chlorgases stets Schwefelwasserstoffgas in beträchtlicher Menge entwickelt und ausserdem eine Abscheidung von Schwefel stattfindet, welcher erst abfiltrirt werden muss, ehe man das überschüssige Chlor durch Schütteln mit Quecksilber in Quecksilberchlorür überführen kann.

Kessler hat daher zur Bestimmung des Sauerstoffs in diesen drei Säuren eine andere Methode in Anwendung gebracht, welche sich zugleich auch mit einigen Abänderungen auf die unterschweflige Säure anwenden lässt. Diese Methode gründet sich auf die Eigenschaft der Polythionsäuren, von manchen Metallsalzen, namentlich von denen des Kupferoxyds, Silberoxyds und Quecksilberoxyds, beim Kochen so zerlegt zu werden, dass weder schweflige Säure noch Unterschwefelsäure, sondern nur Schwefelsäure, Schwefelmetall und in manchen Fällen auch freier Schwefel entstehen. Bestimmt man nun die in der Lösung enthaltene Menge der Schwefelsäure und die in dem Niederschlage enthaltene Quantität von Metall und Schwefel einzeln, so sind damit drei Elemente zur Berechnung des Schwefels und des Sauerstoffs der ursprünglichen Polythionsäure gegeben. Da es für die Berechnung ganz gleichgültig ist, in welchen Aequivalentverhältnissen Metall und Schwefel in dem Niederschlage enthalten sind, so kann man das erstere, insofern es aus dem Oxyde entstanden ist, als reducirt betrachten, und annehmen, der ursprünglich mit demselben verbunden gewesene Sauerstoff sei dazu verwendet worden, einen Theil der Polythionsäure in Schwefelsäure zu oxydiren, während sich der andere Theil derselben in Schwefel und Schwefelsäure zerlegt habe. Man erhält also unmittelbar den Sauerstoff der Polythionsäure, wenn man eine dem gefundenen Metalle äquivalente Menge Sauerstoff von der Sauerstoffmenge der in der Lösung gefundenen Schwefelsäure abzieht.

Zu dieser Bestimmung eignet sich, nach Kessler, das Quecksilbercyanid am besten. Die Zerlegung der Trithion-, Tetrathion- und Pentathionsäure und ihrer Salze geht sehr rasch und vollständig von Statten,

wenn man dieselbe in einem kleinen, langhalsigen Kolben mit der hinreichenden Menge von Quecksilbercyanidlösung kocht, bis der anfangs gelbe Niederschlag schwarz, und die darüberstehende Flüssigkeit klar geworden ist. Es findet hierbei eine Entwicklung von Cyanwasserstoff, niemals aber die Bildung von Schwefelwasserstoff statt. Die unterschwefligsauren Salze, besonders die der Alkalien werden durch Kochen mit Cyanquecksilber nur langsam und höchst unvollständig zerlegt. Ihre Zerlegung in gleiche Aequivalente Schwefelquecksilber und Schwefelsäure wird jedoch auf folgende Weise vollständig bewerkstelligt: Man giebt zu der mit Cyanquecksilber versetzten Lösung des unterschwefligsauren Salzes einen Tropfen Salpetersäure von 1,2 specif. Gewicht, wodurch ein gelber Niederschlag entsteht. Hierauf kocht man, bis derselbe schwarz geworden ist, lässt erkalten, setzt abermals einen Tropfen Salpetersäure hinzu, kocht und fährt auf diese Weise so lange fort, bis auf Zusatz von Salpetersäure kein gelber Niederschlag mehr entsteht. Da die Aequivalente von schwefelsaurem Baryt (116,5) und Schwefelquecksilber (116) nahezu gleich sind, so ersieht man aus der Analyse sogleich, ob die Zersetzung richtig geleitet ist. Bei Anwendung von Essigsäure anstatt Salpetersäure erhält man auch bei einem grossen Ueberschusse derselben etwa 4 Proc. Schwefelquecksilber zuviel und 2 Proc. schwefelsauren Baryt zu wenig. Setzt man grössere Mengen von Salpetersäure auf einmal hinzu, so erhält man zu wenig Schwefelquecksilber und zu viel schwefelsauren Baryt.

Da der bei der Tetrathion- und Pentathionsäure durch Kochen mit Cyanquecksilber erhaltene schwarze Niederschlag noch freien Schwefel enthält, so muss man in demselben die Menge des Schwefels und des Quecksilbers noch besonders bestimmen. Zu diesem Ende sammelt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet denselben zuerst bei gelinder Wärme, dann in Vacuum über concentrirter Schwefelsäure, bis das Gewicht constant bleibt, übergiesst ihn alsdann sammt dem Filter in einem Kolben mit concentrirter Salpetersäure und erwärmt, bis das Filtrum zerstört ist. Hierauf giebt man Chlorwasserstoffsäure bis zur erfolgten Auflösung des Schwefelquecksilbers und endlich etwas chlorsaures Kali bis zur vollständigen Oxydation des Schwefels hinzu, und bestimmt die Menge der gebildeten Schwefelsäure. Zieht man die hieraus berechnete Schwefelmenge von dem Gesamtgewichte des schwarzen Niederschlages ab, so erhält man die Menge des darin enthaltenen Quecksilbers. — Die Mengen des in der Schwefelsäure und des in dem schwarzen Niederschlage enthaltenen Schwefels müssen sich verhalten bei der unterschwefligen Säure wie 1:1, bei der Trithionsäure wie 2:1, bei der Tetrathionsäure wie 2:2, bei der Pentathionsäure wie 2:3, während der in der Schwefelsäure enthaltene Sauerstoff in den letzten drei Fällen das Sechsfache des dem Quecksilber entsprechenden Sauerstoffs beträgt. Es entstehen immer 2 Aeq. Schwefelsäure, 1 Aeq. Schwefelquecksilber, und der noch etwa vorhandene übrige Schwefel scheidet sich als solcher aus. Folgendes Schema veranschaulicht diese Vorgänge:



Bestimmung der Schwefelsäuren, wenn mehrere derselben zusammen vorkommen. Wenn in einer Flüssigkeit ein schwefelsaures, schwefligsaures, unterschwefligsaures, unterschwefelsaures und tetrathionsaures oder statt dessen ein trithionsaures Salz enthalten sind, so kann man zur Bestimmung der einzelnen Säuren den von Fordos und Gélis angegebenen Gang der Untersuchung einschlagen. Derselbe beruht auf der verschiedenen Einwirkung des Chlors und des Jods auf diese Säuren. Schwefelsäure, sowie Unterschwefelsäure in kalter wässriger Lösung werden von beiden nicht verändert. Dagegen wird die schweflige Säure augenblicklich in Schwefelsäure verwandelt, indem für jedes Aequivalent der gebildeten Schwefelsäure 1 Aeq. Chlor oder Jod absorbiert und 1 Aeq. Chlorwasserstoff- oder Jodwasserstoffsäure erzeugt wird. Bei der Behandlung eines unterschwefligsauren Salzes mit Chlorgas ist die Einwirkung je nach dem Grade der Concentration der Flüssigkeit verschieden. Ist dieselbe sehr concentrirt, so entstehen Schwefelsäure und schweflige Säure; ausserdem scheidet sich aber auch Schwefel aus, der zum Theil in Chlorschwefel verwandelt wird. Selbst in einer verdünnten Lösung findet immer eine Ausscheidung von Schwefel statt, und es erfordert ein sehr lange fortgesetztes Durchleiten des Chlors, um denselben vollständig aufzulösen. Trithionsaure und tetrathionsaure Salze werden in sehr verdünnter Lösung vollständig in schwefelsaure Salze verwandelt. Das Jod ist ohne alle Einwirkung auf unterschwefelsaure Salze; die unterschwefligsauren Salze dagegen absorbiren auf je 2 Aeq. 1 Aeq. Jod unter Bildung eines tetrathionsauren Salzes $2(\text{NaO} \cdot \text{S}_2\text{O}_2) + \text{I} = \text{NaO} \cdot \text{S}_4\text{O}_6 + \text{NaI}$, ohne dass dabei Schwefelsäure, noch schweflige Säure gebildet, noch auch Schwefel abgeschieden wird.

Die zu untersuchende Lösung der genannten Salze theilt man in vier Theile. Der erste dient zur Bestimmung der Schwefelsäure durch Fällung mit Chlorbarium; der gefällte schwefelsaure Baryt muss möglichst bei Luftabschluss zuerst mit einer grossen Menge kochenden Wassers ausgewaschen werden, um den gleichzeitig mit niedergeschlagenen schwer löslichen unterschwefligsauren Baryt aufzulösen, und darauf mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure, um den schwefligsauren Baryt zu zersetzen. Hierauf wäscht man abermals mit Wasser aus und bestimmt das Gewicht des schwefelsauren Baryts.

In dem zweiten Theile bestimmt man die Menge der unterschwefligen und schwefligen Säure. Zu dem Ende versetzt man die Flüssigkeit mit kohlensaurer Magnesia, um einem Verluste an schwefliger Säure vorzubeugen, denn wenn durch das nachher zugesetzte Jod das schwefligsaure Salz in schwefelsaures verwandelt wird, so bildet sich gleichzeitig Jodwasserstoffsäure, welche im Augenblicke ihres Entstehens auf den noch unoxydirten Theil des schwefligsauren Salzes einwirken und die Entwicklung von schwefliger Säure veranlassen würde; durch die Gegenwart der kohlensauren Magnesia wird dieses jedoch verhindert, da sie kein Jod absorbiert und von der freiwerdenden Jodwasserstoffsäure leichter zersetzt wird als das schwefligsaure Salz. Hierauf sättigt man die Flüssigkeit genau mit einer titrirten alkoholischen Jodlösung oder auch durch allmäligen Zusatz kleiner Stücke Jod welche man aus einem Gläschen nimmt, dessen Gewicht vorher genau bestimmt war. Sobald die Flüssigkeit anfängt gelb zu werden, hört man mit dem Zusetzen des Jods auf, bemerkt ge-

nau die Menge des verbrauchten Jod, und bestimmt das Gewicht der gebildeten Schwefelsäure. Zieht man nun von dem Gewichte des so erhaltenen schwefelsauren Baryts das Gewicht des bei der Untersuchung des ersten Theiles erhaltenen schwefelsauren Baryts ab, so ist die in dem Reste enthaltene Schwefelsäure der vorhanden gewesenen schwefeligen Säure entsprechend. Bei einem Vergleiche der Menge des verbrauchten Jods mit der Quantität der erhaltenen Schwefelsäure findet man durch einfache Berechnung, wieviel schwefelige und wieviel unterschwefelige Säure vorhanden war. Denn wenn nicht auf je 1 Aeq. Jod 1 Aeq. Schwefelsäure gebildet ist, sondern mehr Jod erforderlich war, so ist dieser Ueberschuss zur Verwandlung der unterschwefeligen Säure in Tetrathionsäure verbraucht worden. Hierbei entspricht aber 1 Aeq. Jod 2 Aeq. der in der Flüssigkeit enthaltenen gewesenen unterschwefeligen Säure.

Der dritte Theil dient zur Bestimmung der Trithionsäure oder der Tetrathionsäure. Das Verfahren bleibt für beide Säuren dasselbe, allein man erhält niemals sicheren Aufschluss darüber, ob die eine oder andere dieser Säuren zugegen ist, weil man zwar die Menge des in den Säuren enthaltenen Schwefels, nicht aber die damit verbundene Sauerstoffmenge erfährt. Wie der zweite Theil wird auch dieser mit Jod gesättigt, ohne indessen die Menge des verbrauchten Jods zu bestimmen. In Folge der Einwirkung desselben geht das schwefeligsaurer Salz in Schwefelsäuresalz und das unterschwefeligsaurer in tetrathionsaures Salz über. Nachdem die Flüssigkeit mit ihrem hundertfachen Gewichte Wasser verdünnt worden ist, verwandelt man das tetrathionsaure Salz durch einen Strom von Chlorgas in schwefelsaures Salz, wobei etwa vorhandenes unterschwefelsaures Salz unverändert bleibt. Das Gewicht des jetzt durch Fällung erhaltenen schwefelsauren Baryts enthält also den Schwefel des schwefelsauren, des schwefeligsaurer, des unterschwefeligsaurer und des tetrathion- oder trithionsaurer Salzes. Was der Niederschlag demnach mehr wiegt, als bei der Untersuchung des zweiten Theiles, zeigt die Menge der durch Oxydation der Tetrathion- resp. Trithionsäure entstandenen Schwefelsäure an. Das Auswaschen des letzten schwefelsauren Barytniederschlags muss sorgfältig und mit kochendem Wasser lange fortgesetzt werden, um den bei der Einwirkung des Chlors entstandenen schwerlöslichen jodsauren Baryt vollständig zu entfernen.

Der vierte Theil endlich, worin noch die etwa vorhandene Unterschwefelsäure zu bestimmen ist, wird mit einem Zusatze von Kali- oder Natronhydrat abgedampft, die trockene Masse mit rauchender Salpetersäure oder chlorsaurem Kali und Chlorwasserstoffsäure behandelt bis zur völligen Oxydation alles Schwefels in Schwefelsäure, und letztere durch Chlorbarium niedergeschlagen. Was der erhaltene schwefelsaure Baryt mehr wiegt als der bei der Untersuchung des dritten Theiles gefundene, verdankt seine Entstehung der Unterschwefelsäure. Gr.

Schwefelsäure, flüchtige, syn. schwefelige Säure.

Schwefelsäure, phlogistisirte, phlogistisirtes Vitriolöl syn. mit schwefeliger Säure.

Schwefelsäure, unvollkommene, syn. schwefelige Säure.

Schwefelsäure, vollkommene, wird die gewöhnliche Schwefelsäure zum Unterschied von der unvollkommenen (der schwefeligen Säure) genannt.

Schwefelsalz, Stahl's, *Sal sulphuratum Stahlii* wurde das von Stahl entdeckte schweflige Kali genannt.

Schwefelsalze, Sulfosalze, nach Berzelius die Verbindungen eines basischen Sulfurets mit einem negativen Sulfid (s. Salz, S. 207).

Schwefelsalzsäure, syn. des Schwefelchlorürs, $S_2 Cl$.

Schwefelseife wurden früher wohl die Schwefellebern genannt, weil sie wie die gewöhnliche Seife alkalisch reagiren und schmecken.

Schwefelsenfsäure, syn. Sulfosinapisinsäure s. d. A. Sinapin.

Schwefelstickstoff¹⁾. Verbindungen von Stickstoff und Schwefel bilden sich bei der Einwirkung von Ammoniak auf Einfach- wie auf Halbchlorschwefel; die Producte sind mit verschiedenem Erfolg von Soubeiran, von Gregory und am genauesten wie es scheint, und am ausgedehntesten von Fordos und Gélis untersucht.

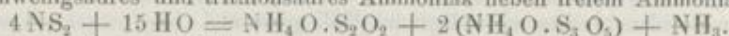
1. Der reine Schwefelstickstoff ist, nach Fordos und Gélis, $= NS_2$. Man erhält diesen Körper, wenn man das Chlorschwefel-Ammoniak (S Gl. $2 NH_3$, s. S. 459), nach ihnen ein Gemenge von verschiedenen Substanzen, zuerst mit Schwefelkohlenstoff in der Kälte auswäscht und den Rückstand dann damit auskocht, aus welcher Lösung der Schwefelstickstoff beim Erkalten krystallisirt. Oder man leitet Ammoniakgas in eine Lösung von Einfach-Chlorschwefel (S Gl) in 8 bis 10 Vol. Schwefelkohlenstoff, hierbei entsteht neben Chlorammonium zuerst eine cochenillerothe Verbindung, die bei fortgesetzter Einwirkung von Ammoniakgas dann sich in ein braunes Pulver verwandelt und später ganz verschwindet; sobald das eingetreten ist, unterbricht man die Einwirkung und filtrirt die orange gelbe Flüssigkeit, wobei Chlorammonium und Schwefelstickstoff zurückbleiben; beim Verdampfen des Filtrats krystallisirt aber auch noch Schwefelstickstoff; der gesammte Schwefelstickstoff kann durch Umkrystallisiren aus kochendem Schwefelkohlenstoff gereinigt werden.

Dieser Schwefelstickstoff ist ein krystallinischer pomeranzenfarbiger Körper, nach Nicklès bildet er gerade rhombische Prismen von $89^\circ 10'$, die durch Flächen zugespitzt sind, welche auf den Prismenflächen unter 139° aufgesetzt sind; nach dem Zerreiben bildet er ein goldgelbes Pulver von schwachem Geruch. Von Wasser wird er kaum benetzt und ist darin unlöslich, er löst sich etwas in Weingeist, Holzgeist, Aether, Schwefelkohlenstoff oder Terpentinöl. Dieser Schwe-

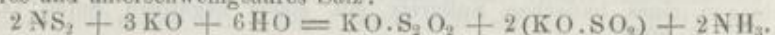
¹⁾ Literatur: Soubeiran, Journ. de pharm. [2.] T. XXIV, p. 49. Laurent, Compt. rend. T. XXIX, p. 557. Fordos u. Gélis, Compt. rend. T. XXXI, p. 702; T. XXXII, p. 381; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXII, p. 385 et 389. Gregory, Journ. de pharm. [2.] T. XXI, p. 315; T. XXII, p. 301. Nicklès Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XXXII, p. 420.

felstickstoff explodirt durch den Schlag und wenn er in einer Röhre auf 157° C. erhitzt wird; mit einem glühenden Körper berührt brennt er ohne Detonation ab.

Der Schwefelstickstoff zerfällt unter Wasser allmählig in unterschwefligsaures und trithionsaures Ammoniak neben freiem Ammoniak:



Beim Kochen mit Kalilauge bildet sich neben Ammoniak schwefligsaures und unterschwefligsaures Salz:



Die Lösung von Schwefelstickstoff in Schwefelkohlenstoff entfärbt sich allmählig unter Bildung von Rhodanwasserstoff und Abscheidung eines gelben Niederschlags vom Ansehen des Schwefelcyan.

Mit Triäthylphosphin zersetzt sich der Schwefelstickstoff unter einer bis zur Entzündung sich steigernden Wärmeentwicklung (Hofmann).

Schwefelstickstoff verbindet sich direct mit Chlorschwefel in verschiedenen Verhältnissen; diese Verbindungen bilden sich zunächst bei Einwirkung von Ammoniak auf Chlorschwefel, man erhält hier aber immer Gemenge verschiedener Verbindungen. Die reinen Verbindungen erhält man beim Mischen von in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefelstickstoff mit Chlorschwefel. Bei Anwendung von wenig überschüssigem Chlorschwefel bildet sich ein körniger oder krystallinischer goldgelber Niederschlag $\text{ClS} \cdot \text{NS}_2$, der sich beim vorsichtigen Erhitzen in orangegelben Nadeln sublimirt und sich an der Luft unter Ausstossung von Chlorschwefeldämpfen zersetzt. Diese gelbe Verbindung giebt bei Zusatz von etwas in Schwefelkohlenstoff gelöstem Schwefelstickstoff cochenillerothe Flocken, wahrscheinlich $\text{ClS} \cdot 2 \text{NS}_2$; dieser Körper zersetzt sich auch an der Luft und verliert bei 100° C. Chlorschwefel, indem sich $\text{ClS} \cdot 3 \text{NS}_2$ bildet, ein Körper, der sich auch als ein gelbes Pulver abscheidet, wenn man Chlorschwefel mit etwas mehr gelöstem Schwefelstickstoff versetzt, als bei Darstellung der früheren Verbindungen. Dieser Körper zersetzt sich nicht an der Luft, er ist wenig löslich in Schwefelkohlenstoff; durch reines Wasser wird er langsam, bei Gegenwart von Ammoniak sehr rasch unter Bildung einer blauen Substanz zersetzt; alkoholische Kalilösung färbt den Körper vorübergehend amethystroth.

Der früher von Fordos und Gélis als *Chlorosulfate sulfo-azotique* beschriebene Körper scheint ein Gemenge von $\text{ClS} \cdot 3 \text{NS}_2$ mit Chlorammonium zu sein.

Wie mit Einfach-Chlorschwefel verbindet der Schwefelstickstoff sich auch mit Halbchlorschwefel zu drei den angeführten analogen Verbindungen, von denen die mittlere braun, die beiden anderen gelb sind (Fordos und Gélis).

2. Sonbeiran erhielt einen Schwefelstickstoff, nach ihm NS_3 , durch Zersetzen von Chlorschwefel-Ammoniak ($\text{ClS} \cdot 2 \text{NH}_3$) mit kaltem Wasser, Auswaschen des Niederschlags zuerst mit Wasser, dann mit Alkohol, Abpressen zwischen Papier und Trocknen im Vacuum. Dieser Körper ist ein hellgrünes oder gelbliches Pulver, das erst beim Erhitzen einen schwachen Geruch zeigt, anfangs geschmacklos ist, hinternach aber vorübergehend einen scharfen Geschmack hat; es macht auf zarter Haut Jucken, wird beim Reiben elektrisch, löst sich nicht in Wasser, wenig in Weingeist, leichter in Aether, beim Verdunsten dieser Lösung bleibt es als ein krystallinisches Pulver zurück. Durch

Erhitzen auf 100°C , so wie durch Einwirkung von etwas Ammoniakgas oder Chlorschwefeldampf färbt der Körper sich bleibend gelb. Beim Erhitzen zersetzt er sich, unter Entwicklung von Stickgas, langsam bei 140°C ., schneller bei höherer Temperatur; durch Wasser wird er namentlich beim Erwärmen schnell zersetzt, es bildet sich unterschweflige Säure. Ammoniak und wässriges fixes Alkali bewirken diese Zersetzung rasch. Eine alkalische Lösung von Schwefelnatrium wird durch Schwefelstickstoff dunkel hyacinthroth gefärbt, doch tritt bald Zersetzung ein.

Wird die dunkelrothbraune Lösung von Schwefelstickstoff in Chlorschwefel vorsichtig in einem Strom von Kohlensäure erhitzt, so verdampft Chlorschwefel, und es sublimiren gelbe Krystalle von Chlorschwefelstickstoff, die durch Ammoniak blau werden (Soubeiran).

Nach Laurent ist der Schwefelstickstoff von Soubeiran ein Gemenge, das Wasserstoff und etwa 10 Proc. Sauerstoff (?) enthält, und dem Schwefelkohlenstoff einen gelben krystallinischen Körper entzieht, $= \text{S}_2\text{HN}$, der in Berührung mit Wasser durch Aufnahme von $3\text{H}_2\text{O}$ unterschwefligsaures Ammoniak, $= \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{S}_2\text{O}_2$, bildet.

3. Gregory stellte Schwefelstickstoff, nach ihm vielleicht NS_{12} , dar, indem er mit Schwefel gesättigten Chlorschwefel langsam in wässriges Ammoniak tröpfelte, so dass letzteres etwas überschüssig bleibt; der Niederschlag, ein Gemenge von Schwefel mit Schwefelstickstoff, ist anfangs roth, wird nach einiger Zeit gelb, bei 100°C , aber wieder roth und weich; mit viel Alkohol gekocht löst er sich, aus welcher Lösung sich beim Erkalten und Verdampfen Schwefel abscheidet; erst aus der Mutterlauge, die zuweilen auch eine ätherische, nach Pfeffermünzöl riechende Flüssigkeit enthält, krystallisirt der Schwefelstickstoff, der in 100 Theilen 92 bis 93 Schwefel 5 bis 6 Stickstoff und eine Spur Wasserstoff enthält. Dieser Körper ist farblos, er löst sich nicht in Wasser, aber leicht in Weingeist, die Lösung schmeckt zuerst nicht unangenehm, dann scharf und hepatisch. Für sich erhitzt, entwickelt er aber Stickgas und Ammoniakgas, während Schwefel zurückbleibt, beim Erhitzen mit wässrigen Alkalien bildet sich Ammoniak neben Schwefelmetall. Die weingeistige Lösung, selbst wenn sehr verdünnt, färbt sich auf Zusatz von Kali roth, die Flüssigkeit wird aber bald farblos, und setzt dann unterschwefligsaures Kali ab (Gregory).

Nach Fordos und Gélis ist dieser schwefelreiche Schwefelstickstoff chlorhaltig, und ein Gemenge von wenig Schwefelstickstoff, NS_2 , mit einer in Schwefelkohlenstoff schwer löslichen Verbindung $\text{ClS} \cdot 3\text{NS}_2$ und viel freiem Schwefel, grösstentheils in der in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modification.

Fe.

Schwefelstickstoffsäuren. *Acides sulfazotés.* Unter diesem Namen hat Fremy¹⁾ eine Reihe von Verbindungen beschrieben, welche er als die Salze verschiedener aus Schwefel, Stickstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehender Säuren betrachtet. Man erhält diese Verbindungen im Allgemeinen entweder unmittelbar durch Einwirkung von gasförmiger schwefeliger Säure auf stark alkalische Lösungen von salpétrigsaurem Kali oder Ammoniumoxyd, oder durch Zersetzung der auf diese Weise entstandenen Verbindungen mittelst Wassers oder oxy-

¹⁾ Annal. de chim. et phys. [3.] T. XV, p. 468; Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 315; Jahresber. v. Berzelius Bd. XXV, S. 221, Bd. XXVI, S. 94.

dirender Substanzen. Merkwürdiger Weise wirken nicht alle Basen hier in gleicher Weise; einige, wie Kali, bedingen die Vereinigung der Säuren in vielen Verhältnissen, andere, wie Ammoniumoxyd, Kalk u. s. w., bilden nur einige Gruppen, und mit Natron lässt sich in keinem Falle ein schwefelstickstoffsaures Salz erhalten, sondern es entsteht immer nur ein Gemenge von schwefligsaurem und salpétrigsaurem Salze. Kali ist vor allen Basen am meisten zur Bildung dieser Verbindungen geneigt; die entstehenden Kalisalze zeigen auch im Allgemeinen am meisten Beständigkeit und lassen sich durch Krystallisation rein erhalten. Die Schwefelstickstoffsäuren entstehen zum Theil einfach durch Vereinigung der Elemente von schwefliger Säure, salpétriger Säure und Wasser; zuweilen sind sie in Folge weniger einfacher Reaction entstanden; die Salze dieser Säuren zeigen ganz andere Eigenschaften als die binären Säuren und deren Verbindungen, woraus sie entstanden sind; sie weichen vollständig ab von dem Verhalten der schwefligsauren und schwefelsauren, sowie von denen der salpétrigsauren und salpétrisauren Salze, so dass man sie nicht als blosse Doppelsalze der genannten Salze ansehen kann. Da bei der Zersetzung derselben fast in allen Fällen Ammoniak auftritt, so muss man auch wohl annehmen, dass der Wasserstoff in diesen Verbindungen nicht in Form von Wasser vorhanden ist. Ueber die Constitution dieser merkwürdigen Körperklasse lässt sich bis jetzt noch keine annehmbare Hypothese aufstellen; Fremy betrachtet dieselbe einfach als eine quaternäre Gruppierung von Schwefel, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff, und hält sie für Analoga der stickstoffhaltenden organischen Verbindungen Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff.

Die Schwefelstickstoffsäuren sind, mit Ausnahme der Sulfazinsäure, nicht im freien Zustande, sondern nur in ihren Salzen bekannt; versucht man sie daraus abzuscheiden, so zerfallen sie meistens in Schwefelsäure und schwefelsaures Ammoniumoxyd; eine ganz gleiche Zersetzung erleiden die Salze durch Wasser. Hierbei treten ausserdem noch Sauerstoff oder schweflige Säure auf, je nachdem Sauerstoff oder Schwefel im Ueberschusse vorhanden ist. Die Säuren sind vielbasische, ihre beständigen Salze enthalten fast alle 3 Aeq. Basen; wie alle mehrbasischen Säuren bilden auch sie leicht Doppelsalze.

Sulfazinsäure.

Acide sulfazique. Zusammensetzung: $3\text{HO.S}_2\text{NH}_3\text{O}_{14}$; im freien Zustande noch nicht dargestellt; sie bildet sich bei Einwirkung von schwefliger Säure auf salpétrigsaures Kali in alkalischer Lösung.

Sulfazinsaures Kali, *Sulfazate de potasse*: $3\text{KO.S}_2\text{NH}_3\text{O}_{14}$. Zur Darstellung dieses Salzes löst man, nach Fremy, etwa 500 Grm. reines Kalihydrat in wenig Wasser, sättigt die Lösung fast mit salpétriger Säure (aus Salpetersäure und Stärkmehl), fügt nochmals 200 Grm. Kalihydrat hinzu und leitet alsdann gasförmige schweflige Säure durch die Lösung. Nach einiger Zeit trübt sich dieselbe und wird dick unter Abscheidung einer Menge seideglänzender Nadeln von sulfazinsaurem Kali. Zur Trennung von der Mutterlauge filtrirt man das Ganze durch feines Leinen, presst die Krystalle stark aus, zuletzt zwischen Fliesspapier, so lange bis dieses nicht mehr feucht wird, und trocknet sie im Vacuum. Die Mutterlauge liefert beim wiederholten Behandeln mit

schwefliger Säure eine neue Menge des Salzes, man muss nur von Zeit zu Zeit Kalkstücke in die Flüssigkeit werfen.

Das sulfazinsäure Kali ist ein weisses, seideglänzendes, asbestartiges Salz; leicht löslich in Wasser, wird aber dabei sogleich in zwei neue Salze, sulfazinigsäures und sulfazotinsäures Kali zerlegt. Aus einer stark alkalischen Lösung krystallisirt es in durchsichtigen oft 1 Decimeter langen Nadeln, ähnlich dem Schwefelelyankalium. Die wässrige Lösung reagirt stark alkalisch und schmeckt sehr kaustisch. In Alkohol und Aether ist das Salz unlöslich. Erhält man die stark alkalische wässrige Lösung längere Zeit im Sieden, so wird dieselbe neutral, und selbst schwach sauer; unter Entwicklung von Sauerstoff erhält man als Endproducte nur schwefelsäures Kali und schwefelsäures Ammoniumoxyd: $3 \text{KO} \cdot \text{S}_4 \text{NH}_3 \text{O}_{14} + \text{HO} = 3 (\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + (\text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{SO}_3) + \text{O}_2$. Das trockene Salz zersetzt sich beim Erhitzen rasch in zurückbleibendes schwefelsäures Kali und in schweflige Säure, Ammoniak und rothe salpetrige Dämpfe; concentrirte Säuren zerlegen das Salz in entweichende salpetrige Dämpfe und schwefelsäures Kali und Ammoniumoxyd; verdünnte Säuren dagegen scheinen wenigstens nicht augenblicklich darauf einzuwirken. Bei der Behandlung mit Weinsäure oder Kieselfluorwasserstoffsäure zur Abscheidung des Kalis treten die Elemente der Sulfazinsäure zu Schwefelsäure, Ammoniak und Stickoxydgas zusammen. Giesst man die Lösung des sulfazinsäuren Kalis in ein Barytsalz oder in ein anderes Metalloxydsalz, so werden die Oxyde gefüllt, und in der Flüssigkeit befinden sich die Zersetzungsproducte des Kalisalzes.

Sulfazinige Säure.

Acide sulfazeux. Zusammensetzung: $3 \text{HO} \cdot \text{S}_3 \text{NH}_3 \text{O}_{12}$; ist noch nicht isolirt; bildet sich durch Einwirkung von Wasser auf sulfazinsäures Kali.

Sulfazinigsäures Kali, *Sulfazite de potasse*: $3 \text{KO} \cdot \text{S}_3 \text{NH}_3 \text{O}_{12}$. Beim freiwilligen Verdunsten einer Lösung von sulfazinsäurem Kali in kaltem Wasser bilden sich zwei Salze, von denen das eine, basisch-sulfazotinsäures Kali (s. unten), in grossen rhomboëdrischen Krystallen anschießt, während das andere, sulfazinigsäures Kali, in Lösung bleibt und sich erst nach und nach in weissen warzenförmigen Krystallen abscheidet. Es reagirt stark alkalisch und löst sich weder in Alkohol noch in Aether. Durch verdünnte Säuren wird es sogleich unter Entwicklung rother Dämpfe zerlegt, und unterscheidet sich hierin von dem sulfazinsäuren Kali. Das sulfazinigsäure Kali widersteht unter allen schwefelstickstoffsäuren Salzen der zersetzenden Einwirkung des Wassers am längsten; beim Kochen seiner Lösung indessen verwandelt es sich vollständig in schwefelsäures Kali und Ammoniak, unter Entwicklung von Sauerstoff: $3 \text{KO} \cdot \text{S}_3 \text{NH}_3 \text{O}_{12} = 3 (\text{KO} \cdot \text{SO}_3) + \text{H}_3 \text{N} + \text{O}_3$; anfangs entsteht bei der Einwirkung des Wassers wahrscheinlich das Salz einer Säure = $\text{S}_2 \text{NH}_3 \text{O}_{10}$, neben dem Salz der Säure, $\text{S}_4 \text{NH}_3 \text{O}_{14}$. Beim Erhitzen des trockenen Salzes entwickeln sich rothe Dämpfe und etwas Ammoniak. Durch Metallsalze erleidet das sulfazinigsäure Kali eine ähnliche Zersetzung, wie das sulfazinsäure Kali.

Sulfazotinsäure.

Acide sulfazotique. Zusammensetzung: $3 \text{HO} \cdot \text{S}_5 \text{NH}_3 \text{O}_{16}$; noch nicht isolirt; Bildung aus sulfazinsäurem Kali.

Sulfazotinsaures Kali, sogenanntes basisches, *Sulfazotate de potasse*, $3\text{KO} \cdot \text{S}_5\text{NH}_3\text{O}_{16}$, schießt beim Verdampfen einer wässerigen Lösung von sulfazinsaurem Kali in grossen rhomboëdrischen Krystallen an. Zur Darstellung grösserer Mengen dieses Salzes leitet man in eine concentrirte, stark alkalische Lösung von salpétrigsaurem Kali soviel schweflige Säure, dass dieselbe sulfazinsaures Kali absetzt, fügt dann gerade soviel Wasser hinzu, als zur Auflösung desselben nöthig ist, und leitet von Neuem schweflige Säure ein, wobei man Sorge zu tragen hat, dass die Flüssigkeit stark alkalisch bleibt. Die Auflösung trübt sich unter starker Erhitzung, und lässt harte glänzende Krystalle des sulfazotinsauren Salzes in so reichlicher Menge fallen, dass sie erstarrt. Durch Umkrystallisiren aus einer stark alkalischen Flüssigkeit werden dieselben gereinigt.

Das basisch-sulfazotinsaure Kali ist ein weisses in Wasser lösliches, in Alkohol und Aether unlösliches Salz, von schwach ätzendem Geschmack und stark alkalischer Reaction. Die Krystalle behalten noch bei 140°C . ihre Durchsichtigkeit und verlieren nichts an Gewicht; zwischen 140° und 160°C . werden sie matt unter beginnender Zersetzung; bei 200°C . entweichen salpétrige Dämpfe, schweflige Säure und schwefligsaures Ammoniumoxyd, während schwefelsaures Kali im Rückstande bleibt. Concentrirte Säuren, in eine heisse Lösung des basischen Salzes gegossen, veranlassen augenblicklich eine Trennung der Elemente der Säure, wobei Stickoxydgas entweicht; sehr verdünnte oder schwache Säuren verwandeln es unter Entziehung eines Aequivalents Base in neutrales Salz.

Die Lösung des basischen Salzes fällt an vielen Metallsalzen das Oxyd unter Bildung von neutralem Salz (s. unten), sie fällt auch Kalk- und Barytsalze, aber nicht die Strontiansalze, so dass sie zur Unterscheidung von Strontian- und Barytsalzen angewandt werden kann.

Sulfazotinsaures Kali, sogenanntes neutrales:

$$2\text{KO} \left. \begin{array}{l} \text{HO} \end{array} \right\} \cdot \text{S}_5\text{NH}_3\text{O}_{16} + \text{HO}.$$
 Leitet man Kohlensäure in die Auflösung des basischen Salzes, so wird dieselbe langsam absorbirt und setzt nach einiger Zeit schöne Krystalle des neutralen Salzes ab. Essigsäure eignet sich am besten zur Darstellung desselben; die Auflösung des basischen Salzes lässt auf Zusatz eines geringen Ueberschusses von Essigsäure sogleich eine reichliche Menge Krystalle des neutralen Salzes fallen. Man muss hierbei die Auflösung des basischen Salzes kalt halten, und die Essigsäure darf erst zugesetzt werden, wenn erstere anfängt zu krystallisiren, da eine warme und besonders siedende Lösung durch Essigsäure sogleich unter Entwicklung von Stickoxydgas zerlegt wird. Das neutrale sulfazotinsaure Kali entsteht ferner beim Versetzen des basischen Salzes mit einigen Metalloxydsalzen, wie essigsaures Bleioxyd oder Chlorbarium; hierbei fallen Doppelsalze von Kali und Bleioxyd, oder Kali und Baryt nieder, während das neutrale Salz in Lösung bleibt. Es wird ferner noch erhalten durch Einleiten von schwefliger Säure in eine verdünnte alkalische Lösung von salpétrigsaurem Kali, sowie beim Kochen der Lösung des basischen Salzes bis dieselbe sauer reagirt.

Das neutrale sulfazotinsaure Kali krystallisirt in weissen verlängerten, regelmässigen Octaëdern, ist weniger löslich in Wasser als das basische Salz, unlöslich in Alkohol, verändert Pflanzenfarben nicht und hat einen kaum merklichen Geschmack. In Berührung mit überschüssigem Alkali verwandelt sich das neutrale Salz sehr leicht wieder

in das basische; dabei erhitzt es sich stark und wird undurchsichtig. Bei 200° C. zersetzt es sich wie alle schwefelstickstoffsauren Salze unter Bildung von schwefelsaurem Kali, schwefliger Säure und Ammoniak; beim Sieden seiner Lösung erleidet dasselbe viel rascher Zersetzung als das basische Salz, indem es sogleich saure Reaction annimmt, in Folge der Bildung von saurem schwefelsauren und von sulfazidinsaurem Kali. Das krystallisirte Salz wird selbst in gut verschlossenen Gefäßen nach einigen Tagen undurchsichtig, brüchig, mehlartig und reagirt alsdann stark sauer. —

Neutrale Bleioxyd-, Baryt- und Silberoxydsalze werden von der Lösung des neutralen Salzes nicht gefällt, wodurch sich dieses von dem basischen Salze unterscheidet. Verdampft man die mit diesen Metalloxydsalzen versetzte Auflösung, so krystallisiren beide Salze getrennt. In der Kälte wird das neutrale Salz von schwachen oder verdünnten Säuren nicht zersetzt; beim Kochen damit entwickeln sie Stickoxydgas. Salpetersäure, selbst verdünnte, sowie Chlor oxydiren den Schwefel vollständig zu Schwefelsäure.

Sulfazotinsaures Kali-Baryt: $(6 \text{BaO} \cdot 3 \text{KO}) \cdot 2 \text{S}_5 \text{NH}_3 \text{O}_{16}$. Diese Verbindung fällt beim Versetzen von basisch-sulfazotinsaurem Kali mit einem löslichen Barytsalze als ein weisses anfangs gallertartiges Salz nieder, welches beim gelinden Erwärmen der Flüssigkeit krystallinisch wird. Aus der Mutterlauge scheiden sich beim Verdampfen reichliche Mengen des neutralen Salzes in Krystallen aus. Das unlösliche Barytsalz muss rasch gewaschen und getrocknet werden, da dasselbe durch Wasser Zersetzung erleidet. —

Die entsprechenden Strontian und Kalk-Doppelsalze sind nicht bekannt.

Sulfazotinsaures Kali-Bleioxyd, $(3 \text{PbO} \cdot 6 \text{KO}) \cdot 2 \text{S}_5 \text{NH}_3 \text{O}_{16}$, wird erhalten durch vorsichtiges Zusetzen von dreibasisch-essigsäurem Bleioxyd zur Lösung des basisch-sulfazotinsauren Kalis. Es ist weiss, krystallinisch, fast unlöslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; beim Sieden mit Wasser wird dasselbe zerlegt; in höherer Temperatur entwickelt es rothe salpetrige Dämpfe und schweflige Säure, während im Rückstande schwefelsaures Kali und schwefelsaures Bleioxyd bleiben. Durch Chlor wird das Doppelsalz auch sehr rasch zerlegt.

Sulfazilinsäure.

Acide sulfazilique. Zusammensetzung: $2 \text{HO} \cdot \text{S}_4 \text{NH} \text{O}_{12}$; entsteht bei Einwirkung von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd auf sulfazotinsaures Kali; die Säure ist nicht im freiem Zustande bekannt.

Sulfazilinsaures Kali: *Sulfazilate de potasse.* $2 \text{KO} \cdot \text{S}_4 \text{NH} \text{O}_{12}$. Behandelt man Silberoxyd in der Kälte mit einer Lösung von neutralem sulfazotinsaurem Kali, so erfolgt unter schwacher Erwärmung der Flüssigkeit Reduction des Silberoxyds und die vorher farblose Lösung färbt sich prächtig violettblau, ähnlich dem gelösten übermangansauren Kali. Bleisuperoxyd wirkt ebenso. Decantirt man zur Abscheidung des reducirten Metalles die Flüssigkeit, so scheiden sich daraus unter Entfärbung derselben eine Menge gelber, dem Jodblei ähnlicher Krystalle von sulfazilinsaurem Kali ab. Die Zersetzung ist folgende: $2 \text{KO} \cdot \text{S}_5 \text{NH}_3 \text{O}_{16} + \text{AgO} = 2 \text{KO} \cdot \text{S}_4 \text{NH} \text{O}_{12} + \text{SO}_3 \cdot 2 \text{HO} + \text{Ag}$.

Das Salz krystallisirt in schönen glänzenden Nadeln, löst sich kaum in kaltem, leicht dagegen in lauwarmem Wasser, und zwar mit schön

violetter Farbe, aus welcher sich beim Erkalten wieder gelbe Nadeln absetzen. Alkohol löst dasselbe nicht. Wie das mangansaure oder eisensaure Kali ist das sulfazilinsäure Kali sehr wenig beständig. Beim Erwärmen in einer Glasröhre zersetzt es sich mit einer schwachen Explosion in saures schwefelsaures Kali, unter Entwicklung von Ammoniakdämpfen. Seine Auflösung entfärbt sich beim Sieden, wird stark sauer und verwandelt sich in schwefelsaures Kali und schwefelsaures Ammoniumoxyd unter Entwicklung von Sauerstoff; bisweilen entsteht dabei Wasserstoffhyperoxyd. Bei Gegenwart von freien Alkalien ist das Salz bei weitem beständiger; organische Materien zersetzen und entfärben es dagegen rasch. Die Lösung des Salzes erzeugt auf der Haut denselben unangenehmen und charakteristischen Geruch, welchen man auch mit mangansaurem und eisen-saurem Kali beobachtet. Das sulfazilinsäure Kali zersetzt sich von selbst in verschlossenen Gefässen unter Entwicklung von Stickoxyd-gas; unter dem Einflusse der Luft wird es sehr rasch sauer und verliert seine gelbe Farbe. Das Salz wird von allen Säuren sogleich unter Entwicklung von salpetrigen Dämpfen und Sauerstoff zerlegt. Andere Salze lassen sich durch doppelte Zersetzung daraus nicht erhalten.

Sulfazidinsäure.

Acide sulfazidique. Zusammensetzung des freien Säurehydrats: $2\text{HO} \cdot \text{S}_2\text{NH}_3\text{O}_7$. Man erhält die Säure durch Zerlegung des Barytsalzes mit der nöthigen Menge Schwefelsäure. Sie schmeckt stark sauer, röthet Lackmus, löst sich in allen Verhältnissen in Wasser und krystallisirt nicht. Beim Sieden ihrer Lösung entsteht, unter Entweichen von Sauerstoffgas, saures schwefelsaures Ammoniumoxyd: $\text{S}_2\text{NH}_3\text{O}_7 + 2\text{HO} = \text{NH}_4\text{O} \cdot \text{HO} \cdot 2\text{SO}_5 + \text{O}$. Geht diese Zersetzung in der Kälte langsam vor sich, so verbindet sich der freiwerdende Sauerstoff mit dem Wasser zu Wasserstoffhyperoxyd. Wirft man gepulverten Braunstein in die selbst sehr verdünnte Säure, so löst er sich sofort unter lebhafter Sauerstoffentwicklung auf. Die Sulfazidinsäure verhält sich also in dieser Beziehung wie Wasserstoffhyperoxyd. Dieselbe Wirkung zeigt auch das Kalisalz. —

Die löslichen sulfazidinsäuren Salze, *Sulfazidates*, werden im Allgemeinen durch Metalloxydsalze nicht gefällt. Das Natron- und Ammoniumoxydsalz krystallisiren nicht.

Sulfazidinsaurer Baryt, $2\text{BaO} \cdot \text{S}_2\text{NH}_3\text{O}_7$, ist ein weisses, krystallinisches, in Wasser kaum lösliches Salz. Es reagirt alkalisch; beim Erhitzen verzischt es rasch, unter Zurücklassung von schwefelsaurem Baryt und Entwicklung von Sauerstoff und Ammoniak.

Sulfazidinsäures Kali, $\text{KO} \cdot \text{S}_2\text{NH}_3\text{O}_7$, wird erhalten durch genaues Sättigen der Säure mit Kali. Es krystallisirt in regelmässigen sechsseitigen Blättchen, ist löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Die Krystalle zersetzen sich beim Erhitzen in saures schwefelsaures Kali unter Entwicklung von Sauerstoff und Ammoniak. Es reducirt Silber- Kupfer- und Goldsalze augenblicklich.

Metasulfazilinsäure.

Acide metasulfazilique. Zusammensetzung: $3\text{HO} \cdot \text{S}_6\text{NH}_3\text{O}_{20}$; bildet sich aus der Sulfazilinsäure durch Einwirkung von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd in der Siedhitze; ist noch nicht isolirt.

Metasulfazilinsaures Kali, *Metasulfazilate de potasse*: $3 \text{ KO} \cdot \text{S}_6 \text{NH}_3 \text{O}_{20}$. Erhitzt man eine Lösung von sulfazotinsaurem Kali mit einem Ueberschusse von Silberoxyd oder Bleisuperoxyd bis zum Sieden, so wird das anfangs sich bildende sulfazilinsaure Kali wieder zerstört; die Flüssigkeit entfärbt sich und setzt bei hinreichender Concentration weisse Krystalle des obigen Salzes ab. Das metasulfazilinsaure Kali krystallisirt in schönen sehr regelmässigen rhomboïdalen Prismen, ist leicht löslich in Wasser, besitzt fast gar keinen Geschmack und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Dieses Salz ist sehr beständig, denn von siedendem Wasser wird es nur äusserst langsam zersetzt; beim Erhitzen verwandelt es sich, wie alle schwefelstickstoffsäuren Salze, in saures schwefelsaures Kali unter Entwicklung von Ammoniak. Es ist isomorph mit dem basisch-sulfazotinsauren Kali und lässt sich nur sehr schwierig von diesem trennen; es bedarf eines anhaltenden Kochens des Salzes mit überschüssigem Bleisuperoxyd, um alles sulfazotinsaure Salz zu zersetzen. Säuren scheinen nicht auf das metasulfazilinsaure Kali einzuwirken; durch Kieselfluorwasserstoffsäure gelingt es, die Metasulfazilinsäure daraus abzuscheiden, allein sie zerfällt schon nach wenigen Augenblicken in Schwefelsäure, schwefelsaures Ammoniumoxyd und Sauerstoff.

Metasulfazotinsäure.

Acide metasulfazotique. Zusammensetzung: $6 \text{ H O} \cdot \text{S}_8 \text{N}_2 \text{H}_6 \text{O}_{28}$; bildet sich oft neben Sulfazotinsäure bei der Einwirkung von schwefeliger Säure auf salpetrinsaures Kali; ist noch nicht isolirt.

Metasulfazotinsaures Kali, *Metasulfazotate de potasse*: $6 \text{ KO} \cdot \text{S}_8 \text{N}_2 \text{H}_6 \text{O}_{28} + 2 \text{ H O}$, oder vielleicht richtiger ein Doppelsalz von sulfazininsaurem und sulfazotinsaurem Kali: $(3 \text{ KO} \cdot \text{S}_3 \text{NH}_3 \text{O}_{12} + 3 \text{ KO} \cdot \text{S}_5 \text{NH}_3 \text{O}_{16}) + 2 \text{ H O}$. Wenn man bei der Darstellung des sulfazotinsauren Kalis schweflige Säure in salpetrinsaures Kali leitet, so scheidet sich aus der Flüssigkeit sehr oft ein leicht zersetzbares Salz in Krystallschuppen ab, welches, nach Fremy, die obige Zusammensetzung besitzt. Es bildet sich ferner unmittelbar beim Vermischen der Lösungen des sulfazotinsauren und sulfazininsauren Kalis. Das Salz löst sich leicht in Wasser, reagirt stark alkalisch und hält sich nur in alkalischer Flüssigkeit unzersetzt. In rein wässriger Lösung zerfällt es in sulfazotinsaures und sulfazininsaures Kali. Von dem basisch-sulfazotinsauren Kali unterscheidet es sich dadurch, dass es selbst bei Behandlung mit sehr verdünnten Säuren schon in der Kälte unter Entwicklung von Stickoxydgas zerlegt wird, was bei dem sulfazotinsauren Kali nicht der Fall ist. Nach seiner Bildungsweise, wie nach seiner Zersetzung erscheint es richtiger, dieses Salz als ein Doppelsalz oben genannter Salze zu betrachten.

Sulfammonsäure.

Acide sulfammonique. Zusammensetzung: $4 \text{ H O} \cdot \text{S}_8 \text{NH}_3 \text{O}_{22}$; entsteht bei Einwirkung von schwefeliger Säure auf salpetrinsaures Ammoniumoxyd; ist noch nicht isolirt.

Sulfammonsäures Ammoniumoxyd, *Sulfammonate d'ammoniaque*: $4 \text{ NH}_4 \text{ O} \cdot \text{S}_8 \text{NH}_3 \text{O}_{22}$. Man erhält dasselbe durch Behandlung einer Lösung von salpetrinsaurem Ammoniumoxyd, welche viel freies Ammoniak enthält, mit Schwefligsäuregas, woraus das Salz sich

nach einiger Zeit in Krystallen abscheidet. Es ist weiss und besteht gewöhnlich aus krystallinischen aus sehr kleinen Kryställchen gebildeten Tafeln, löst sich sehr leicht in Wasser, reagirt alkalisch und hat fast gar keinen Geschmack. Das sulfammonsäure Ammoniumoxyd ist nicht flüchtig; in der Wärme zerlegt es sich in schwefelsaures Salz; bei Behandlung mit Wasser oder in feuchter Luft, wird dasselbe rasch sauer, indem es eine partielle Zersetzung in saures schwefelsaures Ammoniumoxyd und sulfamidinsaures Ammoniumoxyd erleidet. In ammoniakalischen Flüssigkeiten hält sich das Salz unzersetzt. Die Lösung des sulfammonsäuren Ammoniumoxyds wird durch Kalisalze zersetzt, indem sich sofort sulfammonsäures Kali in perlmutterglänzenden Nadeln abscheidet; durch Natronsalze wird dieselbe nicht gefällt.

Versetzt man die Lösung eines Barytsalzes mit sulfammonsäurem Ammoniumoxyd, so entsteht ein weisser, in kaltem Wasser wenig löslicher Niederschlag von der Zusammensetzung $\frac{3 \text{BaO}}{\text{NH}_4 \text{O}} \cdot \text{S}_8 \text{NH}_3 \text{O}_{22} + 6 \text{H}_2\text{O}$.

Dieses Salz zersetzt sich zuweilen beim Trocknen ganz plötzlich. — Mit dreibasisch-essigsäurem Bleioxyd entsteht sogleich ein weisser Niederschlag, eine Doppelverbindung von Bleioxyd und Ammoniumoxyd, mit 66 Proc. = 6 Aeq. Bleioxyd. — Beim Behandeln des sulfammonsäuren Ammoniumoxyds mit salpetersäurem Silberoxyd entsteht nach einiger Zeit eine krystallinische Fällung von schwefelsäurem Silberoxyd.

Sulfammonsäures Kali, *Sulfammonate de potasse*: $4 \text{KO} \cdot \text{S}_8 \text{NH}_3 \text{O}_{22} + 3 \text{H}_2\text{O}$. Dieses Salz ist das letzte Glied der durch Einwirkung von schwefliger Säure auf salpetrigsaures Kali entstehenden Salze; es scheidet sich beim Vermischen der Lösungen von schwefligsaurem und salpetrigsaurem Kali in schönen seideglänzenden Nadeln aus. Es entsteht ferner, wenn man schwefligsaures Kali mit einem der vorübergehenden schwefelstickstoffsäuren Salze, mit Ausnahme des metasulfazilinsäuren Kalis, mischt. Um grössere Mengen desselben darzustellen, verdünnt man eine Lösung von salpetrigsaurem Kali mit soviel Wasser, dass das beim Einleiten der schwefligen Säure zuerst sich bildende sulfazinsäure und sulfazotinsäure Kali in Lösung bleiben; hierbei erfüllt sich die ganze Flüssigkeit sehr bald mit einer reichlichen Menge von Krystallen des sulfammonsäuren Kalis. Da dasselbe so gut wie unlöslich in Wasser ist, so kann es wiederholt mit kaltem Wasser gewaschen werden, worauf man es zwischen Fliesspapier stark auspresst und im Vacuum trocknet.

Das sulfammonsäure Kali bildet, so dargestellt, weisse feine glänzende Krystallnadeln, ähnlich dem aus Schwefelsäure krystallisirten Gyps. Es löst sich in 50 Thln. Wasser von 23° C., ist aber in warmen Wasser viel löslicher; die Lösung ist ohne Geschmack und reagirt nicht auf Pflanzenfarben. Das Krystallwasser geht bei 140° C. weg; in höherer Temperatur zerfällt das Salz unter Entwicklung rother Dämpfe in saures schwefelsaures Kali, schweflige Säure und Ammoniak. Aus einer bei 40° bis 50° C. bereiteten wässrigen Lösung krystallisirt das sulfammonsäure Kali beim Erkalten in perlmutterglänzenden Nadeln; war das Wasser indessen heisser, oder erhitzt man die Lösung zum Sieden, so wird sie nach einiger Zeit sauer und enthält alsdann saures schwefelsaures Kali, sulfamidinsaures und metasulfamidinsaures Kali. Durch längeres Kochen verwandelt sich das Salz vollständig in saures schwefelsaures Kali, in schwefelsaures Ammoniumoxyd und schweflige

Säure. Auch bei längerer Aufbewahrung nimmt dasselbe saure Reaction an, und erleidet Zersetzung, wobei die Krystalle ihre Durchsichtigkeit verlieren. Säuren wirken im Allgemeinen nur sehr wenig darauf ein; Kieselfluorwasserstoffsäure scheidet das Kali daraus ab, allein die isolirte Sulfammonsäure zersetzt sich augenblicklich in Schwefelsäure, schweflige Säure und Ammoniak.

Durch Behandlung mit Barytsalzen erhält man eine krystallinische in kaltem Wasser wenig lösliche Verbindung, von der Formel $3 \text{BaO} \left\{ \begin{array}{l} \\ \text{KO} \end{array} \right. \cdot \text{S}_6 \text{NH}_3 \text{O}_{22} + 6 \text{H}_2\text{O}$. Bleisalze erzeugen ein ähnliches Salz.

Sulfamidinsäure.

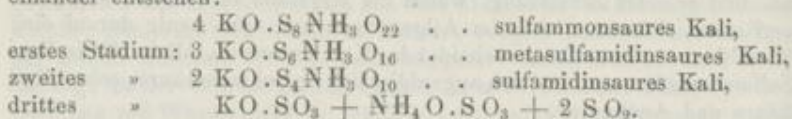
Acide sulfamidique. Zusammensetzung: $2 \text{H}_2\text{O} \cdot \text{S}_4 \text{NH}_3 \text{O}_{10}$; entsteht aus der Sulfammonsäure durch Einwirkung von Wasser; ist im freien Zustande nicht bekannt.

Sulfamidinsaures Ammoniumoxyd, *Sulfamidate d'ammoniaque*: $2 \text{NH}_4 \text{O} \cdot \text{S}_4 \text{NH}_3 \text{O}_{10}$. Behandelt man eine sich selbst überlassene wässerige Lösung von sulfammonsäurem Ammoniumoxyd mit einem Kalisalze, so lässt dieselbe, wenn sie stark sauer geworden ist, ein in kaltem Wasser fast unlösliches körniges Salz fallen, welches obige Zusammensetzung besitzt. Dieses Salz fällt Kalisalze noch leichter als das sulfammonsäure Ammoniumoxyd.

Sulfamidinsaures Kali: $2 \text{KO} \cdot \text{S}_4 \text{NH}_3 \text{O}_{10}$. Dieses Salz ist ein Zersetzungsproduct von sulfammonsäurem Kali durch kaltes oder laues Wasser. Zur Darstellung desselben lässt man das sulfammonsäure Kali 24 bis 36 Stunden mit Wasser in Berührung, wodurch es in saures schwefelsaures und sulfamidinsaures Kali verwandelt wird. Behandelt man das Gemenge dieser beiden Salze mit Wasser, so bleibt das letztere ungelöst zurück. Durch Auflösen in kochendem Wasser und rasches Erkalten der Lösung erhält man das Salz rein in kleinen glänzenden Krystallen. Das sulfammonsäure Kali geht jedoch nicht unmittelbar in diese Verbindung über, sondern als Zwischenproduct entsteht zuerst durch Austreten von saurem schwefelsaurem Kali ein nicht weiter untersuchtes Salz von der Zusammensetzung $3 \text{KO} \cdot \text{S}_6 \text{NH}_3 \text{O}_{16}$, welches Fremy metasulfamidinsaures Kali nennt.

Das sulfamidinsäure Kali besitzt eine weisse Farbe und löst sich noch viel weniger in kaltem Wasser als das sulfammonsäure Salz; 1 Thl. desselben erfordert 64 Thle. Wasser von 23°C . zur Lösung. Es ist eines der beständigsten Salze der Schwefelstickstoffsäuren, denn man kann dasselbe ohne Zersetzung wiederholt aus Wasser umkrystallisiren. Salpetersäure scheint ohne Wirkung darauf zu sein; Kieselfluorwasserstoffsäure scheidet daraus die freie Sulfamidinsäure aus, welche jedoch sogleich in Schwefelsäure, schweflige Säure und Ammoniak zerfällt. Beim Erhitzen zerfällt es unter Entwicklung von schwefliger Säure und Ammoniak; gleichzeitig verflüchtigt sich ein gelber Körper, welcher mit Wasser schwefelsaures Ammoniumoxyd bildet, und wahrscheinlich identisch ist mit H. Rose's Sulfatammon. Das sulfamidinsäure Kali hält sich an feuchter Luft unverändert; kocht man es jedoch anhaltend mit Wasser, so zerfällt es von neuem, wird sauer, entwickelt schweflige Säure und lässt einen Rückstand von schwefelsaurem Kali und schwefelsaurem Ammoniumoxyd. Nachfolgendes Schema zeigt

die Zersetzungen des sulfammonsäuren Kalis durch Wasser, wie sie nach einander entstehen:



Durch Behandlung des sulfamidinsäuren Kalis mit einem Barytsalze bildet sich ein sulfamidinsäures Doppelsalz von Baryt und Kali mit analoger Zusammensetzung, wie die sulfammonsäuren Doppelsalze. *Gr.*

Schwefelunterschwefelsäure, geschwefelte Unterschwefelsäure, s. Trithionsäure unter Schwefelsäuren, S. 627.

Schwefeluren s. Uren.

Schwefelurethan, syn. Xanthogenamid.

Schwefelvinafer nennt L. Gmelin in seinem Handbuch das Aethylsulfuret (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 316).

Schwefelvine. So bezeichnet L. Gmelin in seinem Handbuch der Chemie (4te Aufl. Bd. IV, S. 677) die Verbindungen, welche C_2H_4 auf 2, 4 und 10 Aeq. Schwefel enthalten, Schwefelätherin von Löwig und Weidmann genannt (vergl. d. Bd. S. 448).

Schwefelwasserstoff¹⁾. Man kennt bis jetzt zwei Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff, den gewöhnlichen Schwefelwasserstoff oder Wasserstoffsulfid, und den Wasserstoffschwefel oder das Wasserstoffpersulfid.

Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffgas, Hydrothionsäure, Wasserstoffsulfid, Schwefelleberluft, hepatische Luft, *Hydrogenium sulphuratum*, *Hydrogène sulfuré*, *Acidé hydro-sulfurique*, *Acide sulhydrique*, *Sulfide hydrique*. Zusammensetzung: HS. Trotzdem dass man schon sehr früh die Bereitung der Schwefelmilch aus der Schwefelleber kannte, findet man lange Zeit hindurch keine Erwähnung des dabei auftretenden übeln Geruches. Die ersten ausführlicheren Nachrichten über den Schwefelwasserstoff und seine vorzüglichsten Eigenschaften rühren von Meyer und Rouelle in der zweiten Hälfte des vorigen Jahrhunderts her. Genauer wurde diese Verbindung von Scheele und noch vollständiger von Berthollet untersucht.

Der Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in den Schwefelwässern, welche wahrscheinlich zum grossen Theile ihren Gehalt an dieser Verbindung der in der Erde erfolgten Reduction schwefelsaurer

¹⁾ Literatur: Kamp, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XVIII, S. 170. — Buchner, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXIV, S. 165. — Wöhler, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXII, S. 123; Bd. XXXIII, S. 125; Bd. LXXXV, S. 376. — Bunsen, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 278. — Faraday, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVI, S. 156; Annal. de chim. et de phys. [3.] T. XV, p. 257. — Fresenius, Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 177 — v. Baumhauer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 17.

Alkalien durch organische Materie verdanken; ferner im Meerwasser an der Mündung einiger Ströme, so namentlich in heissen Gegenden, wo sich, wie an der Westküste Afrikas, das mit organischen Stoffen beladene Flusswasser dem schwefelsauren Salze enthaltenden Meerwasser beimischt. Das Schwefelwasserstoffgas tritt ferner auf beim Faulen der schwefelhaltigen eiweissartigen Stoffe, wie in den faulen Eiern und in Kloäzen. Sainte-Claire Deville und F. Leblanc¹⁾ fanden dasselbe in Mengen von 1,62 bis 4,1 Proc. in den den Borsäure-Fumarolen Toskanas entströmenden gasförmigen Exhalationsprodukten.

Was die Bildung dieser Verbindung betrifft, so vereinigen sich beide Elemente nicht direct miteinander, selbst wenn man Schwefel in einer Atmosphäre von Wasserstoffgas erhitzt; Scheele und H. Davy dagegen geben an, dass sich Schwefelwasserstoff bilde, wenn man Schwefel längere Zeit in Wasserstoff bis zum Verdampfen erhitzt oder Wasserstoffgas durch geschmolzenen Schwefel leitet. In reichlicher Menge bildet sich der Schwefelwasserstoff beim Zusammenbringen vieler Schwefelmetalle mit verdünnten Säuren indem sich die beiden Elemente, Schwefel und Wasserstoff, hierbei im *status nascens* vereinigen. Je nachdem man zur Zersetzung des Schwefelmetalles eine Sauerstoffsäure oder Halogensäure verwendet, ist der dabei stattfindende Vorgang ein anderer; im ersteren Falle bildet sich der Schwefelwasserstoff auf Kosten des Wasserstoffs des Hydratwassers der Säure, während der Sauerstoff des zersetzten Wassers das mit dem Schwefel verbunden gewesene Metall oxydirt, und die Sauerstoffsäure verbindet sich sofort mit dem gebildeten Metalloxyde; im letzteren Falle dagegen findet die Schwefelwasserstoffentwicklung auf Kosten des Wasserstoffs der Säure statt, indem das Radical z. B. Chlor derselben unmittelbar an das Metall tritt.

Zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases in den Laboratorien bedient man sich meistens des Einfach-Schwefeleisens, wie dasselbe z. B. auf der Okerhütte am Harz in grossen Mengen als Nebenproduct bei der Schwefelsäurebereitung aus Kiesen gewonnen wird; oder man bereitet sich dasselbe durch Erhitzen von 3 Thln. Eisenfeilspänen und 2 Thln. Schwefel in einem hessischen Tiegel (s. Eisensulfurete). Dieses Schwefeleisen bringt man am besten in erbsengrossen Stücken in eine Gasentwicklungsflasche, giebt die nöthige Menge Wasser zu, setzt hierauf den Kork mit einer Trichterröhre und einem Gasleitungsrohr auf, und giesst durch die Trichterröhre etwas verdünnte oder concentrirte Schwefelsäure, unter Vermeidung eines zu grossen Ueberschusses von letzterer hinzu. Durch Umschütteln befördert man die Vermischung der Säure mit dem Wasser und dadurch auch die Gasentwicklung. Man setzt niemals zuviel Säure auf einmal hinzu, sondern giesst dieselbe in kleinen Quantitäten ein, und immer erst dann, wenn die Gasentwicklung anfängt langsamer zu werden, im Ganzen auf 1 Thl. Schwefeleisen nicht mehr als 6 bis 8 Thle. Säure. Zu sehr rascher kurz anhaltender Entwicklung, kann man das aus Eisen und Schwefelblumen durch Erhitzen mit Wasser dargestellte Schwefeleisen benutzen, wobei die stürmische Gasentwicklung aber häufig lästig ist.

Wenn man das Schwefelwasserstoffgas über Wasser in einer pneumatischen Wanne auffangen will, so wendet man warmes Wasser an, welches weniger auflöst davon als kaltes, und soll es in ein Gasometer

¹⁾ Compt. rend. T. XLVII, p. 317.

gefüllt werden, so bringt man Salzwasser in dasselbe, worin es ebenfalls weniger löslich ist als in reinem Wasser. Da in Folge einer heftigen Gasentwicklung leicht Theilchen der Flüssigkeit aus der Entwicklungsflasche mechanisch mit übergerissen werden, so ist es in den meisten Fällen nöthig, das Gas vor seiner Anwendung durch eine Waschflasche mit Wasser zu leiten. Nach Beendigung der Gasentwicklung giesst man aus der Entwicklungsflasche die Eisenvitriollösung ab, welche auf Eisenvitriol verarbeitet werden kann, spült das noch inzersetzte Schwefeleisen mit Wasser ab, und lässt dasselbe zur weiteren Benützung in der Flasche.

Das so dargestellte Schwefelwasserstoffgas ist in der Regel, in Folge eines Gehalts des Schwefeleisens an metallischem Eisen, durch freies Wasserstoffgas verunreinigt, was jedoch für die meisten Zwecke ohne allen Nachtheil ist. Anstatt der Schwefelsäure kann auch Chlorwasserstoffsäure zur Entwicklung genommen werden, in welchem Falle aber das Waschen des Gases unerlässlich ist wegen der mit übergehenden Chlorwasserstoffsäuredämpfe. Das Schwefeleisen lässt sich auch durch Schwefelmangan ersetzen, wobei man dann, wie beim Gebrauch von Schwefeleisen verfährt. Um ganz reines von Wasserstoff freies Schwefelwasserstoff darzustellen, wendet man das graue Schwefelantimon (SbS_3), *Stibium sulphuratum nigrum* oder *Antimonium crudum* an; man erhitzt 1 Thl. des gepulverten Schwefelmetalls mit 5 bis 6 Thln. concentrirter Chlorwasserstoffsäure. Das auf diese Weise entwickelte, durch Wasser geleitete und darauf getrocknete Gas kann als völlig rein betrachtet werden. — Nach Reinsch erhält man auch Schwefelwasserstoff durch Erhitzen eines Gemenges von gleichen Theilen Schwefel und Rindertalg im Glaskolben, unter geringem Aufschäumen entwickelt sich reines Schwefelwasserstoffgas.

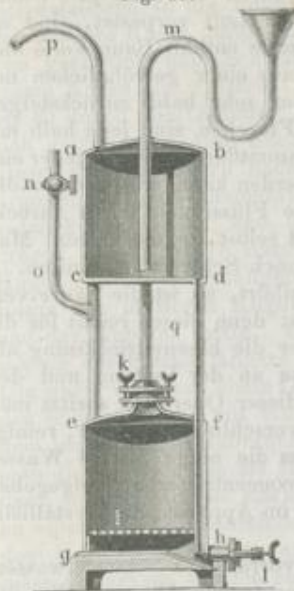
Für grössere Laboratorien sowie überhaupt für Chemiker, welche häufig mit grösseren Mengen von Schwefelwasserstoff arbeiten, eignet sich der grosse von Fresenius¹⁾ construirte Schwefelwasserstoffapparat, welcher mit einer einzigen Füllung den Bedarf an Schwefelwasserstoff auf einige Zeit liefern soll, und dann allerdings eine bedeutende Ersparung an Schwefeleisen und Säure gewährt, zugleich auch die Anwendung des Gases so bequem wie möglich macht, indem namentlich der üble Geruch auf ein Minimum reducirt wird. Die Einrichtung des Apparates ergiebt sich aus Fig. 59, welche den Durchschnitt des Entwicklungsapparates zeigt.

abcd und *efgh* sind zwei gleich grosse cylindrische Gefässe von Blei durch Hülfe eines Knallgasgebläses mit reinem Blei gelöthet, deren Durchmesser 30 Centim. und deren Höhe 33 Centim. beträgt; *i* ist ein Siebboden von Blei, welcher 4 bis 5 Centim. vom eigentlichen Boden entfernt ist und auf Bleifüssen ruht, welche ihn sowohl an den Seiten als namentlich auch in der Mitte stützen. Die zahlreichen Löcher im Siebboden haben einen Durchmesser von $1\frac{1}{2}$ Millimeter. Die bei *k* befindliche, 7 Centim. im Durchmesser haltende Oeffnung dient zum Einfüllen des Schwefeleisens; sie wird dadurch verschlossen, dass auf den breit abgedrehten Rand eine gefettete Lederscheibe und auf diese der breite Rand des platt abgedrehten Deckels mittelst

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 177; Fresenius: Anleitung zur qualitativen Analyse, Braunschweig 1856, S. 89.

dreier Flügelschrauben von Eisen oder Messing aufgepresst wird. *l* stellt die Oeffnung zum Ablassen der Eisenvitriollösung dar, und befindet sich

Fig. 59.



an einer etwas vertieften Stelle des Bodens; sie hat 3 Centim. Durchmesser. Der Verschluss wird dadurch bewirkt, dass auf ihrem glatt abgedrehten breiten Bleirand ein ebenfalls glatt abgedrehter breiter und dicker Bleideckel mittelst einer Flügelschraube aufgepresst wird. Der Bügel, in welchem deren Mutter sitzt, ist beweglich und schlägt sich so herunter, dass derselbe von dem Strome der ausfliessenden Eisenvitriollösung beim Entleeren nicht getroffen wird. Die Einrichtung des Füllrohres *m* so wie die des Rohres *dh* ergibt sich aus der Zeichnung; letzteres hat den Zweck, die Säure aus dem oberen Gefässe in das untere und aus diesem wieder in jenes zu führen, und ragt in die vertiefte Stelle des Bodens *gh*, ohne indessen auf dem Boden auf zu stehen. Das Rohr *ce* ist oben verschlossen und steht mit dem oberen Gefässe in keiner Weise in Verbindung; es ist bestimmt, das in *efgh* entwickelte Gas durchzulassen, und ist zu dem Ende mit dem durch den Hahn *n* verschliessbaren

Seitenrohre *o* versehen. Das unten und oben verschlossene Rohr *q* dient nur als Träger. Die Röhren haben sämtlich 16 Millimeter im Lichten und dürfen nicht zu dünnwandig sein.

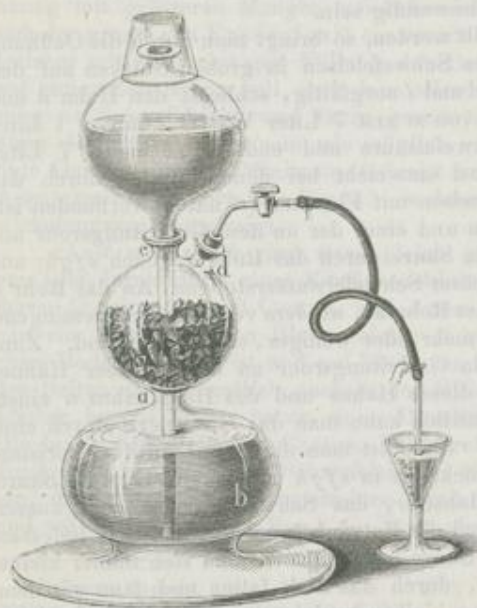
Soll der Apparat gefüllt werden, so bringt man durch die Oeffnung *k* 3,3 Kilogr. geschmolzenes Schwefeleisen in groben Stücken auf den Siebboden *i*, verschraubt *k* und *l* sorgfältig, schliesst den Hahn *n* und giesst durch den Trichter von *m* erst 7 Liter Wasser, darauf 1 Liter concentrirte englische Schwefelsäure und endlich nochmals 7 Liter Wasser. Die Luft in *abcd* entweicht bei dem Einfüllen durch das Rohr *p*, auch wenn dieses schon mit Flaschen (s. unten) verbunden ist. Beim Oeffnen des Hahnes *n* und eines der an dem Gasleitungsrohr angebrachten Hähne fliesst die Säure durch das Rohr *dh* nach *efgh*; aus *o* entweicht anfangs Luft, später Schwefelwasserstoffgas. An das Rohr *o* schliesst sich ein horizontales Rohr an, an dem verschiedene messingene Hähne, je nach Bedürfniss mehr oder weniger, angebracht sind. Zum Gebrauch befestigt man ein Gasleitungsrohr an einem dieser Hähne, und erhält nach Oeffnung dieses Hahns und des Haupthahns *n* einen anhaltenden Gasstrom; natürlich kann man das Gas zuerst durch eine Waschflasche treten lassen. Schliesst man die Hähne an dem horizontalen Gasleitungsrohr, so drückt das in *efgh* entwickelte Gas die Säure durch *dh* in den oberen Behälter, das Schwefeleisen kommt ausser Berührung mit der Säure und die Entwicklung hört auf. Da indessen das Schwefeleisen noch mit Säure befeuchtet ist, und sich immer kleine Partikeln desselben ablösen, durch das Sieb fallen und dann mit dem Reste der Säure in Berührung bleiben, welche den Boden *gh* befeuchtet, so hört die Gasentwicklung niemals momentan auf. Durch das Rohr

o kann kein Gas mehr entweichen, letzteres übt daher zuletzt einen so starken Druck auf die in dem Reservoir befindliche Flüssigkeit, dass dieselbe durch *h d* in die Höhe steigt; das Gas glückt dann durch die nun in *abcd* befindliche Säure und entweicht durch das Rohr *p*. Damit aber dieses Gas nicht verloren geht und die Luft verpestet, sind an diesem Rohr 3 Flaschen angebracht; die erste enthält Baumwolle und vertritt die Stelle einer Waschflasche, da aus einer gewöhnlichen mit Wasser gefüllten Waschflasche das Wasser sehr bald zurücksteigen würde; die zwei folgenden gleich grossen Flaschen sind jede halb mit Ammoniakflüssigkeit gefüllt, so dass die Gesamtmflüssigkeit von jeder einzelnen der Flaschen völlig aufgenommen werden kann, was nothwendig ist, weil bei dem nachlassenden Druck die Flüssigkeit leicht zurücksteigt, und dann doch nicht in den Apparat selbst kommen kann. Man gewinnt also in diesen Flaschen nebenbei noch Schwefelammonium.

Wenn endlich die Gasentwicklung aufhört, so ist die Säure verbraucht, nicht aber auch das Schwefeleisen; denn dieses reicht für die doppelte Säuremenge hin. Man lässt daher die Eisenvitriollösung ab, indem man den Hahn *n*, einen der Hähne an der Leitung und den Verschluss bei *l* öffnet; nach Beendigung dieser Operation spritzt man die Bleiränder sorgfältig mit Wasser ab, verschliesst *l* wieder, reinigt die Schraube und füllt nun wieder durch *m* die obige Menge Wasser und Säure ein. — Die Säure darf nicht concentrirter als angegeben genommen werden, damit kein Eisenvitriol im Apparate auskrystallisirt (Fresenius).

Um für kleinere Fällungen beständig vorräthiges Schwefelwasserstoffgas zu haben, wird der von Kipp construirte Apparat, Fig. 60, empfohlen. Derselbe ist aus zwei Theilen zusammengesetzt. Der

Fig. 60.



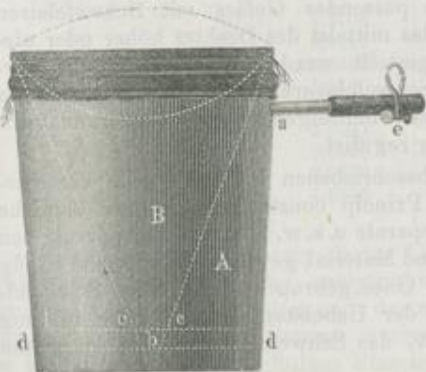
untere Theil bildet zwei durch einen engen Hals bei *a* in Verbindung stehende ungleich grosse Kugeln, von welchen die untere grössere etwas platt gedrückte zur Aufnahme der verdünnten Säure, die obere kleinere zur Aufnahme des Schwefeleisens bestimmt ist. In den Hals *c* der letzteren schliesst luftdicht eingeschliffen die herabsteigende Röhre des oberen Theiles des Apparates; in dem Tubulus *d* sitzt mit einem Korke oder eingeschliffen ein gläserner Hahn. Um den Apparat zu füllen und in Gang zu setzen, schiebt man durch den Hals *c* ein ringförmiges Stück Le-

der oder Kautschuk in die mittlere Kugel, breitet dasselbe aus und steckt die Röhre des oberen Theiles durch das genau passende Loch dieses Ringes. Letzterer hat den Zweck, den bei *a* unvermeidlichen Spielraum soweit zu verschliessen, dass keine grösseren Stückchen Schwefeleisen in die untere Kugel fallen können. Alsdann füllt man die mittlere Kugel durch den Tubulus *d* mit möglichst grossen Stücken von geschmolzenem Schwefeleisen und setzt den gläsernen Hahn mit einem Korke ein. Hierauf wird die verdünnte Schwefelsäure (1 zu 6 bis 8) durch die Oeffnung der obersten Kugel eingegossen, bis diese sich gefüllt hat. Man öffnet den Hahn, lässt die Luft entweichen, und giesst so lange Säure nach, bis diese in das Schwefeleisen hineingedrungen ist; bei nunmehrigem Schliessen des Hahns findet die Gasentwicklung statt, und da das Gas nirgends entweichen kann, so drängt es die Säure durch die mittlere lange Röhre in die obere Kugel. Nach mehrmaligem Wiederholen dieser Manipulationen ist der Raum der mittleren Kugel mit reinem Schwefelwasserstoffgas gefüllt und der Apparat fertig. Die Gasleitungsröhre verbindet man zweckmässig durch eine längere vulcanisirte Kautschukröhre mit dem Hahn. Um nicht von dem übeln Geruche belästigt zu werden, ist die Oeffnung der oberen Kugel mit einem darüber gestülpten Glase bedeckt. Bei dem jedesmaligen Gebrauche hat man nur den Hahn zu öffnen, nachdem man die Glasröhre in die zu prüfende Flüssigkeit gebracht hat. Es stürzt dann sogleich ein so starker Strom Schwefelwasserstoffgas hervor, als zu einer Reaction hinreichend ist. Will man aber eine Flüssigkeit mit dem Gase sättigen, so regulirt man den Hahn so, dass das Gas in mässig starkem Strome entweicht, und die Flüssigkeit in der oberen Kugel einen festen Stand einnimmt. Ein solches Gleichgewicht stellt sich nach einiger Zeit immer schon von selbst her, indem die Säure so hoch in das Schwefeleisen hineinsteigt, bis die entwickelte Gasmenge gerade durch die Stellung des Hahns entweichen kann.

Einen anderen Schwefelwasserstoffapparat von sehr einfacher Construction hat v. Baumhauer ¹⁾ angegeben. Ein kölnischer Hafen von Steingut (oder ein Glas von passender Form) Fig. 61, in dessen Oeffnung *a* eine Glasröhre festgekittet ist, welche durch einen Mohr'schen Quetschhahn *e* verschlossen werden kann, wird mit

einem Trichter von Blei oder Thon verbunden, dessen oberer Rand eben so gross sein muss, wie der des Hafens, und dessen unteres Ende fast bis auf den Boden des Hafens reicht. Mit diesem Trichter ist bei *c* eine bleierne oder thönerne Platte mit aufwärts gebogenem Rande verbunden, welche zur Aufnahme des Schwefeleisens dient, und deshalb mit einer Menge kleiner Oeffnungen versehen ist. Der

Fig. 61.



¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XC, S. 17.

Trichter ist zur Aufnahme der verdünnten Schwefelsäure bestimmt, und wird auf die Weise gefüllt, dass man denselben umkehrt, nachdem man ihn oben mit einer 1 Mm. dicken Kautschukkapfel verschlossen hat, und durch die Oeffnung *b* die Säure eingiesst. Beim abermaligen Umkehren hält man die Oeffnung *b* durch den Finger verschlossen. Hierauf bringt man auf die Platte *c* das in grobe Stücke zerschlagene Schwefeleisen, setzt alsdann den Trichter in den bis *d* ebenfalls mit verdünnter Schwefelsäure gefüllten Hafen, und verschliesst zuletzt noch den Hafen mit der zum Verschluss des Trichters dienenden Kautschukkapfel, welche zu diesem Zwecke mit einem Rande versehen sein muss. Beim Gebrauche öffnet man den Hahn *e* und drückt mit der Hand auf die Kautschukplatte, welche alsdann die durch die weissen Punkte angedeutete concave Form annimmt; die Schwefelsäure tritt in den Raum *A*, kommt mit dem auf *c* befindlichen Schwefeleisen in Berührung und entbindet Schwefelwasserstoffgas. Beim Schliessen des Hahns *e* und nach Aufhören des Drucks auf die Kautschukplatte wird die Schwefelsäure in den Trichter *B* zurückgedrängt, und da das feuchte Schwefeleisen noch einige Zeit fortfährt Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln, so wird durch den hierdurch ausgeübten Druck eine grössere Menge Schwefelsäure in den Trichter *B* gedrängt, in Folge dessen die Kautschukplatte nun eine convexe Form annimmt. Beim jedesmaligen Gebrauche öffnet man also den Hahn und drückt auf die Kautschukplatte; um jedoch einen anhaltenden und starken Gasstrom zu erzeugen, beschwert man diese Platte mit einer eisernen oder bleiernen Kugel. — Der Mohr'sche Quetschhahn *e* ist in Fig. 62 mit einer kleinen Abänderung gezeichnet, deren Zweck ein bequemes Offenhalten bei verschiedener Weite der Oeffnung ist und die Stelle des von Mohr empfohlenen kleinen Keils vertritt. Das Stäbchen *a*, welches sich um ein Charnier drehen lässt, ist mit einigen Zähnen versehen, welche gegen das Stäbchen *b* drücken.

Fig. 62.



Kemp ¹⁾ schliesst einen Glascylinder, der oben seitlich mit einem Hahn geschlossen ist, oben mit einer Glasplatte luftdicht; eine Oeffnung der Glasplatte ist mit einem Kork geschlossen, durch welchen ein Draht geht, an dem ein passendes Gefäss mit Schwefeleisen hängt, das mittelst des Drahtes höher oder niedriger gestellt werden, und so in die verdünnte Schwefelsäure, welche der Glascylinder enthält, eingetaucht, oder daraus heraufgezogen werden kann, wodurch man die Gasentwicklung regulirt.

Ausser den vorstehenden beschriebenen hat man noch verschiedene Apparate nach ähnlichem Princip construirt, wie man ähnliche Wasserstoff- und Kohlensäure-Apparate u. s. w. hat, welche Apparate den Vortheil der Ersparniss an Zeit und Material gewähren, wenn man häufig namentlich kleinere Mengen der Gase gebraucht. Bei allen Schwefelwasserstoffapparaten zeigt sich der Uebelstand, dass öftere Füllung nöthig ist, indem wie es scheint, das Schwefeleisen in den Apparaten

¹⁾ Chem. Gaz. 1854, p. 109; Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXII, S. 191.

im feuchten Zustande sich bald verändert, und dann seine sehr schwache Gasentwicklung zeigt.

Der Schwefelwasserstoff ist bei gewöhnlicher Temperatur ein farbloses Gas von höchst unangenehmem Geruch, ähnlich dem der faulen Eier, deren Geruch eben durch die Gegenwart einer sehr geringen Menge dieser Verbindung bedingt ist. Sein specifisches Gewicht beträgt, nach Gay-Lussac und Thénard, 1,1912. 1 Vol. HS besteht aus 1 Vol. Wasserstoff = 0,069 und $\frac{1}{2}$ Vol. (oder $\frac{1}{6}$ Vol.) Schwefeldampf = 1,10, sein specif. Gewicht daher = 1,17. Dies Gas wirkt auf den thierischen Organismus sehr giftig; in sehr geringer Menge der atmosphärischen Luft beigemischt, kann dasselbe ohne Nachtheil eingeathmet werden; eine sehr unbedeutende Quantität des reinen Gases bewirkt beim Einathmen Ohnmachten und Asphyxie. Nach Faraday starben Vögel in einer Luft, welche $\frac{1}{1500}$, und ein Hund in einer Luft, welche $\frac{1}{800}$ dieses Gases enthielt. Das Schwefelwasserstoffgas ist sehr brennbar und brennt, an der Luft entzündet, mit blauer Flamme zu Wasser und schwefeliger Säure. Wird dasselbe bei unvollständigem Luftzutritt angezündet, so scheidet sich unverbrannter Schwefel an den Wandungen des Gefäßes ab; mit Sauerstoffgas oder atmosphärischer Luft gemengt, explodirt das Gemenge beim Anzünden mit grosser Heftigkeit. Das Gas unterhält die Verbrennung nicht. Es röthet Lackmustinctur, jedoch nur vorübergehend, die Röthung verschwindet an der Luft wieder.

Das Schwefelwasserstoffgas löst sich in Wasser; bei gewöhnlicher Temperatur absorbt 1 Vol. Wasser ungefähr $2\frac{1}{2}$ bis 3 Vol. dieses Gases, bei 18° C. 2,5 Vol. (Saussure), bei 11° C. 3 Vol. (Gay-Lussac und Thénard). Alkohol nimmt das Gas in viel grösserer Menge auf als Wasser. Schönfeld ¹⁾ und Carius ²⁾ haben absorptiometrische Versuche über die Löslichkeit des Schwefelwasserstoffgases, der Erstere in Wasser und der Letztere in Alkohol angestellt, deren Resultate in folgender Tabelle enthalten sind.

| Temperatur. | Absorptionsefficienten für | |
|-------------|----------------------------|----------|
| | Wasser. | Alkohol. |
| 0° | 4,3706 | 17,891 |
| 5 | 3,9652 | 14,776 |
| 10 | 3,5858 | 11,992 |
| 15 | 3,2326 | 9,539 |
| 20 | 2,9053 | 7,415 |
| 25 | 2,6041 | 5,623 |
| 30 | 2,3290 | |
| 35 | 2,0799 | |
| 40 | 1,8569 | |

Die wässrige Auflösung dieses Gases, das Schwefelwasserstoffwasser, findet in der analytischen Chemie häufig Anwendung. Zur Bereitung desselben leitet man das zuerst durch Wasser gewaschene Gas in ziemlich starkem Strome wechselsweise in die eine von zwei zur Hälfte mit Wasser gefüllten Flaschen, während man die andere,

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XCV, S. 1. — ²⁾ Daselbst Bd. XCIX, S. 143.

mit dem Stöpsel verschlossene, schüttelt, fährt so bis zur völligen Sättigung fort, füllt darauf die eine Flasche ganz mit der Flüssigkeit und hebt sie in umgekehrter Stellung auf. Zweckmässig leitet man das gewaschene Gas durch mehrere mit einander verbundene und wasserenthaltende Wulff'sche Flaschen. Das Schwefelwasserstoffwasser ist eine klare farblose, nach faulen Eiern riechende Flüssigkeit, von fadem süßlichem Geschmack, welche beim Erhitzen das Gas vollständig entlässt. Bei Luftzutritt zersetzt sich dasselbe sehr rasch unter Abscheidung von etwas Schwefel, indem der Wasserstoff oxydirt wird. Chlor, Brom und Jod bewirken eine Ausscheidung von Schwefel, indem sich die entsprechenden Wasserstoffverbindungen dieser Elemente bilden; gleichzeitig entsteht dabei auch bisweilen Schwefelsäure in geringer Menge. Salpetersäure und Wasserstoffhyperoxyd wirken ebenfalls zersetzend darauf ein, ebenso schweflige Säure (unter Bildung von Schwefel und Pentathionsäure s. d. Art. S. 632) und selenige Säure (unter Abscheidung von amorphem Selen (s. d. Art.).

Das Schwefelwasserstoffgas gehört zu den Gasen, welche sich durch Druck und Kälte zu einer Flüssigkeit verdichten lassen; bei $-85^{\circ},5\text{C}$. wird dasselbe sogar in eine weisse krystallinische Masse verwandelt. Der Druck den der flüssige Schwefelwasserstoff ausübt, beträgt nach Faraday bei:

| Temperatur | Atmosphären | Temperatur | Atmosphären |
|-------------------------|-------------|----------------------------|-------------|
| -70°C . | 1,09 | $-18,89^{\circ}\text{C}$. | 5,96 |
| -50 | 2,00 | $-$ | 6,36 |
| -40 | 2,86 | $+$ | 13,70 |
| -31 | 3,95 | $+$ | 14,60 |

Zur Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff setzt man den Gasentwicklungsapparat mit einer Gaspumpe in Verbindung, welche das Gas sowohl einsaugen als zusammenpressen kann. Die zum Einsaugen des Gases dienende Oeffnung der Pumpe verbindet man mit dem Gasentwicklungsapparat, während eine andere Oeffnung derselben das eingesogene Gas in einen kleinen dickwandigen in einer Kältemischung befindlichen Kolben leitet, dessen Hals von der Wölbung an zu einer oben weiteren Trichterröhre ausgezogen ist. Wenn derselbe bis zu $\frac{3}{4}$ seines Inhalts mit dem verflüssigten Schwefelwasserstoff angefüllt ist, verschliesst man die Röhre luftdicht. Diese Operation kann jedoch wegen des sehr starken Druckes von Innen nicht durch Zuschmelzen vor der Lampe ausgeführt werden; man bringt daher in den oberen weiteren Theil der Röhre eine kleine Mastixkugel, bevor man das Rohr an die Pumpe befestigt, welche das Eintreten des Gases durchaus nicht hindert. Um nun die Röhre luftdicht zu verschliessen, braucht man nur das Harz zu schmelzen und dann den Stempel der Pumpe noch einmal herabzustossen, wodurch der geschmolzene Mastix in den engeren Theil der Röhre gepresst wird, und nach dem Erhärten einen vollkommen luftdichten Verschluss bewirkt. — Nach Faraday stellt man den flüssigen Schwefelwasserstoff auf folgende Weise dar: Man bringt in den kürzeren und verschlossenen Schenkel einer starken unter einem Winkel gebogenen Glasröhre concentrirte Chlorwasserstoffsäure, schiebt etwas zusammengewickelte Platinfolie darüber, füllt den längeren Schenkel mit Schwefeleisen und schmilzt denselben zu. Hierauf richtet man den kürzeren Schenkel in die Höhe, damit die Säure zu dem Schwefeleisen treten kann, um das Schwefelwasserstoffgas zu entwickeln, und lässt das

Ganze einen bis zwei Tage in dieser Stellung, worauf man den kürzern Schenkel in eine Kältemischung taucht und den längeren nöthigenfalls durch warmes Wasser etwas erwärmt. Der condensirte Schwefelwasserstoff sammelt sich nach und nach in dem kürzeren Schenkel an. Bei dieser Darstellung muss das Schwefeleisen, nach Niemann, durch wiederholtes Glühen mit Schwefel sorgfältig von allem metallischen Eisen befreit werden, weil das im anderen Falle sich entwickelnde Wasserstoffgas ein Zersprengen der Röhre verursacht. —

Endlich kann man zur Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff auch die Eigenschaft des Wasserstoppersulfids benutzen, sich allmählig in Schwefel und Schwefelwasserstoff zu zersetzen. Man bringt zu diesem Zwecke den Wasserstoffschwefel auf den Boden eines ungefähr unter einem rechten Winkel gebogenen starken Glasrohrs und schliesst den vorher ausgezogenen Theil des letzteren vor der Lampe. Der Wasserstoffschwefel zerfällt allmählig in Schwefel und Schwefelwasserstoffgas, wobei sich jedoch bei Gegenwart von Wasser, nach Wöhler, auch farblose Krystalle von Schwefelwasserstoffhydrat bilden. Das in dem leeren Schenkel der Röhre sich ansammelnde Schwefelwasserstoffgas wird endlich unter seinem eigenen Drucke zu einer Flüssigkeit verdichtet. Von dem abgeschiedenen Schwefel lässt sich dieselbe leicht dadurch trennen, dass man den anderen Schenkel in eine Kältemischung taucht, wodurch der Schwefelwasserstoff dahin überdestillirt und sich ansammelt.

Der auf die eine oder andere Weise condensirte Schwefelwasserstoff bildet ein klares farbloses, sehr dünnflüssiges Liquidum, von ziemlich starkem Lichtbrechungsvermögen; sein specifisches Gewicht beträgt 0,9. Es löst in der Wärme Schwefel, welcher beim Erkalten sich wieder in durchsichtigen, gelben Warzen ausscheidet (Niemann).

Schwefelwasserstoffhydrat¹⁾. Nach Wöhler bilden sich bei der Darstellung von flüssigem Schwefelwasserstoff, durch Zersetzung von Wasserstoffschwefel in einem zugeschmolzenen Rohre, bisweilen farblose wasserhelle Krystalle, welche wie eine dünne Eisschicht die ganze innere Wand des Rohres bedecken, aber beim Oeffnen des letzteren unter Aufkochen, augenblicklich verschwinden. Er hält dieselben für ein Hydrat des Schwefelwasserstoffs. Die Bedingung für die Bildung dieses Hydrats scheint darin zu bestehen, dass man mit säurefreiem Wasserstoffschwefel eine geringe Menge Wasser mit einschliesst, und dieses dadurch unter dem Drucke des condensirten Schwefelwasserstoffs, also unter einem Druck von 17 Atmosphären, mit diesem in Berührung bringt. Unter diesem Druck erhält sich das Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur; taucht man aber das Rohr in Wasser von 30° C., so entsteht in der krystallinischen Masse sogleich ein heftiges Aufbrausen, und nach wenigen Augenblicken ist sie verschwunden, entsteht aber wieder, wenn das Rohr die gewöhnliche Lufttemperatur wieder angenommen hat. — Diese Verbindung entsteht ferner, wenn man bei einer Temperatur von — 18° C. Schwefelwasserstoff durch Weingeist leitet, welcher nur soviel Wasser beigemischt enthält, dass dieses bei — 18° C. nicht herausfriert (Wöhler).

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XXXIII, S. 125; Bd. LXXXV, S. 376.

Der Schwefelwasserstoff vereinigt sich auch mit Sulfobasen (z. B. KS) zu Sulfhydraten (KS.HS), Verbindungen die den Basenhydraten entsprechen; der Schwefelwasserstoff erscheint hiernach als das Analogon von Wasser, während er durch sein Verhalten gegen die Metall-oxyde sich den Halogensäuren anschliesst.

Das Schwefelwasserstoffgas wird unter mannigfaltigen Umständen sehr leicht in seine Bestandtheile zerlegt. Leitet man es durch eine glühende Porcellanröhre, so scheidet sich Schwefel ab und Wasserstoffgas wird frei; dieselbe Wirkung übt der galvanische Strom aus. Sauerstoff sowie solche Sauerstoffverbindungen, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben, wirken ebenfalls in der Weise zersetzend, dass sie den Wasserstoff oxydiren und dadurch die Abscheidung von Schwefel herbeiführen. Daher rührt dann auch die Trübung des Schwefelwasserstoffwassers in Folge von sich ausscheidendem Schwefel in Berührung mit Luft. Bei der Oxydation von feuchtem Schwefelwasserstoffgas an der Luft bildet sich zuweilen Schwefelsäure (Dumas). Bringt man Schwefelwasserstoff zusammen mit Jodsäure, Bromsäure, salpetriger Säure, Untersalpetersäure, Chromsäure und chloriger Säure, so findet ebenfalls obige Zersetzung statt. Bei der Einwirkung von unterchloriger Säure und rauchender Salpetersäure ist die Oxydation des Wasserstoffs sogar von einer Entflammung und Explosion begleitet. Chlor, Jod und Brom wirken ebenfalls sehr energisch auf Schwefelwasserstoff ein, unter Bildung der entsprechenden Wasserstoffverbindungen und Abscheidung des Schwefels. Diese Wirkung benutzend, reinigt man durch Schwefelwasserstoff verpestete Räume sehr zweckmässig und rasch durch Chlorwasser oder Chlorkalk. Bei Anwendung eines grossen Ueberschusses von Chlorgas wird der Schwefel in Chlorschwefel verwandelt. Concentrirte Schwefelsäure absorbiert etwas Schwefelwasserstoffgas, unter Bildung von schwefliger Säure und Abscheidung von Schwefel; verdünnte Schwefelsäure dagegen ist ohne Wirkung. Jodsaure Alkalien werden durch Schwefelwasserstoff in Jodmetalle verwandelt, unter Abscheidung von Schwefel und gleichzeitiger Bildung von etwas Schwefelsäure; bromsaure Alkalien verhalten sich ebenso. Eisenoxydlösungen, sowie Eisenchloridlösungen werden durch Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel in Eisenoxydullösungen, resp. Eisenchlorürlösungen verwandelt. Schweflige Säure zersetzt sich mit Schwefelwasserstoff unter Bildung von Pentathionsäure.

Mehrere Metalle, wie Kupfer, Silber, Quecksilber, haben eine so energische Verwandtschaft zu dem Schwefel, dass sie den Schwefelwasserstoff schon bei gewöhnlicher Temperatur zersetzen, indem sie sich mit dem Schwefel desselben zu Schwefelmetall verbinden und den Wasserstoff frei machen. Das Anlaufen der Silberwaaren, sowie der Kupfergeschirre in einer schwefelwasserstoffhaltigen Atmosphäre beruht eben darauf, dass sich auf der glänzenden Oberfläche dieser Metalle eine äusserst dünne Schicht von Schwefelmetall bildet. Andere Metalle wirken erst in höherer Temperatur zersetzend auf den Schwefelwasserstoff; so bildet sich beim Erhitzen von Zinn in Schwefelwasserstoffgas, unter Licht- und Wärmeentwicklung, Schwefelzinn und Wasserstoff wird frei. Kalium und Natrium zerlegen nur die Hälfte des Gases, unter Bildung von Schwefelalkalimetall, das sich mit der anderen Hälfte des Gases zu einem Sulfhydrat verbindet.

Von ausserordentlich grosser Wichtigkeit für die analytische Che-

mie ist die Wechselwirkung, welche beim Zusammentreffen von Metalloxyden und ihren Salzen mit Schwefelwasserstoff stattfindet. Es bilden sich nämlich dabei häufig Schwefelmetalle, indem der Wasserstoff des Schwefelwasserstoffs sich entweder mit dem Sauerstoff des Metalloxyds zu Wasser, oder, wenn das Metall an Chlor, Brom, Jod, Fluor oder Cyan gebunden war, mit dem betreffenden Halogen zu einer Wasserstoffsäure vereinigt. In manchen Fällen jedoch wird die Bildung von Schwefelmetall durch die bei diesem Prozesse freiwerdende Säure verhindert; giebt man aber vorher zu dieser Lösung freies Kali oder Ammoniumoxyd, so dass die deplacirte Säure sogleich dadurch neutralisirt wird, so kann das Schwefelmetall sich bilden. Sehr häufig scheidet es sich als unlöslicher Niederschlag aus, in einigen Fällen indessen bleibt auch das gebildete Schwefelmetall als solches in Lösung.

Nach diesem verschiedenen Verhalten des Schwefelwasserstoffs gegen Lösungen der Metallsalze, zerfallen sämtliche Metalle in drei ziemlich scharf von einander getrennte Classen.

A. Metalle, die aus sauren Lösungen durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, und deren Schwefelmetalle in verdünnten Säuren nicht löslich sind.

a. In Schwefelammonium unlösliche Schwefelmetalle bildend:

| | | |
|----------|--------------|------------|
| Blei, | Silber, | Rhodium, |
| Kupfer, | Quecksilber, | Ruthenium. |
| Wismuth, | Palladium, | |
| Kadmium, | Osmium, | |

b. in Schwefelammonium lösliche Schwefelmetalle bildend:

| | | | |
|----------|----------|-----------------------|----------|
| Zinn, | Gold, | Molybdän, | Wolfram, |
| Antimon, | Platin, | Selen ¹⁾ , | Vanadin. |
| Arsen, | Iridium, | Tellur, | |

B. Metalle, die aus neutraler Lösung durch Schwefelammonium, so wie aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden.

a. Als Schwefelmetalle:

| | | |
|---------|---------|-------|
| Mangan, | Nickel, | Zink, |
| Eisen, | Kobalt, | Uran. |

b. Als Oxydhydrate:

| | | |
|------------|----------|----------|
| Aluminium, | Cerium, | Chrom, |
| Beryllium, | Lanthan, | Titan, |
| Thorium, | Didym, | Tantal, |
| Yttrium, | Erbium, | Niobium. |
| Zirkonium, | Terbium, | |

C. Metalle, deren Schwefelverbindungen in Wasser löslich sind, die daher weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium gefällt werden:

| | |
|------------|-----------|
| Barium, | Kalium, |
| Strontium, | Natrium, |
| Calcium, | Lithium, |
| Magnium, | Ammonium. |

¹⁾ Selenige Säure wird als Selen (s. d. Art.) gefällt.

Der Schwefelwasserstoff lässt sich, selbst bei Gegenwart von sehr geringen Mengen, so leicht durch den charakteristischen Geruch erkennen, dass man in den meisten Fällen kaum eines anderen Mittels zu seiner Entdeckung bedarf. Will man sich jedoch noch durch eine andere Reaction von der Anwesenheit desselben überzeugen, so kann man die schwefelwasserstoffhaltige Flüssigkeit mit essigsaurem Bleioxyd oder Silbersalzlösung versetzen, in welchem Falle augenblicklich ein schwarzer Niederschlag von Schwefelblei oder Schwefelsilber entsteht. Um Spuren von Schwefelwasserstoffgas in einem Gasgemenge zu erkennen, hängt man ein mit Bleioxydlösung getränktes Papier in dem Gase auf und beobachtet, ob eine Bräunung desselben eintritt.

Den Schwefelwasserstoff bestimmt man im freien Zustande, namentlich in Schwefelwässern, am leichtesten und mit grosser Genauigkeit mittelst Jodes durch Maassanalyse; auch kann man den darin enthaltenen Schwefel zum Behufe seiner Bestimmung in schwefelsauren Baryt überführen und diesen wägen (s Art. Schwefel, Bestimmung S. 439).

Zur volumetrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffgases, namentlich in Mineralwässern, benutzte Dupasquier zuerst das Jod, er wandte es in alkoholischer Lösung an; Bunsen ¹⁾ hat die Bedingungen ermittelt, um mittelst Jod Schwefelwasserstoff genau bestimmen zu können. Schwefelwasserstoff wird durch Jod in ausgeschiedenen Schwefel und Jodwasserstoff verwandelt, $HS + I = HI + S$. Diese Bestimmung ist nur dann genau, wenn die Menge des Schwefelwasserstoffes in der wässerigen Lösung 0,04 Proc. nicht übersteigt; indem bei Anwendung concentrirter Lösungen eine rothe Färbung des Stärkmehls eintritt, und erst bei stärkerer Verdünnung die charakteristische blaue Farbe der Jodstärke sichtbar wird (Mohr ²⁾). Man verdünnt daher ein bekanntes Volumen des Schwefelwasserstoffwassers mit der hinreichenden Menge ausgekochten Wassers, welches in einem verschlossenen Gefässe erkaltete. Wenn die Jodlösung zu dem hinreichend verdünnten, mit Stärkelösung versetzten Schwefelwasserstoffwasser gelangt, so entsteht an der Berührungsstelle beider Flüssigkeiten die blaue Farbe der Jodstärke, welche indessen im Anfang durch Umschütteln wieder verschwindet. Gleichzeitig tritt in Folge von ausgeschiedenem Schwefel eine Trübung der Flüssigkeit ein. Man lässt so lange, zuletzt aber nur tropfenweise, Jodlösung hinzufliessen, bis die blaue Farbe eben nicht mehr verschwindet und giesst dann ab. Nach einiger Zeit verschwindet indessen die blaue Farbe doch wieder, wahrscheinlich in Folge einer Einwirkung des ausgeschiedenen Schwefels auf das freie Jod. Unterwirft man kurz hinter einander gleiche Mengen desselben Schwefelwasserstoffwassers der Analyse, und beobachtet dabei nicht jedesmal dieselbe Verdünnung und dieselbe Art des Vermischens, so erhält man, nach Mohr, jedesmal verschiedene Resultate.

Man gebraucht hierzu eine Jodlösung, welche in $\frac{1}{2}$ CC. 0,0025387 Grm. reines Jod enthält und findet nach Ablesung der verbrauchten Bürettengrade der Jodlösung die Menge des vorhandenen Schwefelwasserstoffes x aus der Formel: $x = \frac{P \cdot HS}{p \cdot J}$ at, worin P das Ge-

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXXVI, S. 278. Vergl. 2. Aufl. des Handwörterb. Bd. I, S. 907. — ²⁾ Lehrb. d. Titrimethode, S. 302.

sammtvolumen des mit ausgekochtem Wasser bis zur verlangten Concentration verdünnten Schwefelwasserstoffwassers, p das hiervon abgemessene Volumen, welches mit Stärkelösung versetzt wird, t die zur Zersetzung nöthige Anzahl der Bürettengrade von Jodlösung und a die in 1 Bürettengrade ($\frac{1}{2}$ CC.) enthaltene Menge reines Jod bezeichnet.

Um den Gehalt an Schwefelmetall in solchen Schwefelwassern, deren Temperatur 75° C. und darüber ist, in denen sich also keine blaue Jodstärke bilden kann, zu bestimmen, verfährt Filhöl¹⁾ in der Weise, dass er umgekehrt das Mineralwasser aus einer Bürette in eine titrirte Lösung von Jodstärke bis zur vollständigen Entfärbung der letzteren tropft. Der Gehalt der Jodstärke muss vor jedem Versuche festgestellt werden. Dieses geschieht mittelst Schwefelwasserstoffwasser von bekanntem Gehalte oder noch einfacher mittelst einer Lösung von unterschwefligsaurem Natron, deren Titer man ein für allemal mit verdünntem Schwefelwasserstoffwasser vergleichend festgestellt hat. Löst man nun 0,100 Grm. Jodstärke in 1 Liter Wasser auf, so erhält man eine dunkelblaue Flüssigkeit, welche 0,010 Grm. Jod, entsprechend 0,003 Grm. Schwefelnatrium enthält. Soll nun z. B. ein Wasser analysirt werden, welches, wie dies bei Schwefelwassern von mittlerer Stärke der Fall zu sein pflegt, in 1 Liter 0,05 Grm. Schwefelalkalimetall enthält, so sind zur Entfärbung von 1 Liter Jodstärkelösung 60 CC. des Wassers erforderlich und da diese 60 CC. gleich 600 Bürettegrade sind, so beträgt ein Fehler von 1 Raumtheil nicht mehr als 0,005 Milligrm. des Schwefelmetalls.

Ein anderes Verfahren der volumetrischen Bestimmung des Schwefelwasserstoffes, welches von Mohr²⁾ eigentlich nur als Controle der Bunsen'schen Methode bestimmt war, bietet jedoch so viele Garantien der Genauigkeit, dass man dasselbe an die Stelle jener Methode gradezu setzen darf. Es beruht auf der Umsetzung von arseniger Säure und Schwefelwasserstoff zu Arsensulfid und Wasser: $\text{AsO}_3 + 3 \text{HS} = \text{AsS}_3 + 3 \text{HO}$. 123 Thle. Schwefelarsen sind also das Aequivalent von 3 Aeq. oder 51 Thln. Schwefelwasserstoff. Nun kann zwar das Schwefelarsen in kleinern Mengen nicht mit Sicherheit gewogen und bestimmt werden, dagegen lässt sich die Menge des in dem Schwefelarsen vorhandenen Schwefels und Arsens sehr leicht durch Messen der nicht gefällten arsenigen Säure bestimmen³⁾.

Man bedarf hierzu einer Normallösung von arseniger Säure, welche 4,940 Grm. AsO_3 im Liter enthält und einer Lösung von Jod in Jodkalium, welche 1,269 Grm. Jod enthält, deren jedesmalige Stärke sich schnell mittelst der Normal-Arsenlösung ermitteln lässt. Wenn, wie bei den gewöhnlichen Oxydationsanalysen, die arsenige Säure in Arsensäure übergeht, so nimmt sie 2 Aeq. Sauerstoff auf; wird sie dagegen durch Schwefelwasserstoff zersetzt, so giebt sie 3 Aeq. Sauerstoff ab. Sie wirkt demnach in diesem Falle 1,5 mal so stark, als im ersten Falle, nämlich 3:2; daher muss dann auch das Aequivalentgewicht des Schwefelwasserstoffes bei der Berechnung anderthalbmal in Anrechnung gebracht werden: $1,5 \cdot 0,0017 = 0,0025$.

Das Mohr'sche Verfahren besteht nun darin, dass man aus der

¹⁾ Compt. rend. T. XII, p. 698 u. Jahresber. v. Liebig u. Kopp f. 1855, S. 787.

²⁾ Lehrbuch der chemisch-analyt. Titrimethode, S. 302, ff. — ³⁾ Siehe Handwörterb. 2. Aufl. Bd. II, 1, S. 215.

Bürette eine bestimmte Menge der Zehndnormal-Arsenlösung in ein 300 CC. Glas einfließen lässt und dann das mit der Pipette gemessene Schwefelwasserstoffwasser direct hinzu bringt. Hierauf schüttelt man die meistens ganz farblos gebliebene Flüssigkeit tüchtig um, setzt einige Tropfen reiner Chlorwasserstoffsäure bis zur deutlich sauren Reaction hinzu und erhält dann einen Niederschlag von Schwefelarsen. Die vollkommen farblose Flüssigkeit darf nicht nach Schwefelwasserstoff riechen. Alsdann füllt man die 300 Cubikcentimeter-Flasche bis an die Marke mit Wasser an, welches nicht ausgekocht zu sein braucht, filtrirt durch ein trocknes Filter in ein gleichfalls trocknes Glas und überzeugt sich durch eine vorläufige Probe mit Schwefelwasserstoff ob das klare Filtrat auch noch arsenige Säure enthält. Von diesem Filtrate misst man 100 CC. ab, bringt die Flüssigkeit in einen Mischkolben, sättigt die freie Säure durch doppeltkohlensaures Natron, setzt Stärkelösung hinzu und misst die vorhandene arsenige Säure mit Jodlösung ab.

Angenommen, man habe eine Jodlösung von solcher Stärke, dass 38,5 CC. derselben gleich 10 CC. arsenigsaurem Natron wären, und man hätte zu 10 CC. Arseniklösung 20 CC. Schwefelwasserstoffwasser gesetzt, und 100 CC. des mit doppelt kohlensaurem Natron versetzten Filtrats von Schwefelarsen hätten bis zur eintretenden bleibenden blauen Farbe 11 CC. Jodlösung verlangt, so betrüge dieses also für 300 CC. = 33 CC. Jodlösung. Zieht man diese von 38,5 ab, so bleiben 5,5 CC., welche 1,43 CC. arsenigsaurem Natron entsprechen, und diese weiter mit 0,0025 multiplicirt, geben 0,0036465 Grm. Schwefelwasserstoff.

Monier¹⁾ empfiehlt zur Bestimmung sehr kleiner Mengen von Schwefelwasserstoff, denselben in überschüssige Kalilauge zu leiten, und das gebildete Schwefelkalium durch Titriren mit sehr verdünntem übermangansaurem Kali zu bestimmen. Um das zu untersuchende Gas von etwa anhängendem Staub oder flüchtigen organischen Substanzen zu reinigen, soll man dasselbe vorher durch mehrere U-förmige Röhren leiten, welche mit angesäuertem Wasser befeuchtetes Glaspulver enthalten.

Die Bestimmung von Schwefelwasserstoff neben andern Säuren hat keine Schwierigkeit, entweder lassen diese sich durch Barytsalz fällen, wie Schwefelsäure, Phosphorsäure und andere, oder man kann den Schwefelwasserstoff in Schwefelsäure verwandeln, um ihn mit Barytsalz abzuscheiden, oder ihn unmittelbar durch Metallsalze, Blei-, Silber- und Kupfersalze als Schwefelmetall abscheiden, und darin den Schwefel bestimmen (vergl. S. 438).

Wasserstoffpersulfid.

Wasserstoffsübersulfid, Wasserstoffschwefel, hydrothionige Säure, *Hydrure de soufre*, *Soufre hydrogené*. Zusammensetzung: HS_2 oder HS_3 ; wahrscheinlich existiren beide Verbindungen. Eine schwefelreichere Verbindung des Schwefels mit Wasserstoff wurde zuerst von Scheele 1777 beobachtet, und später von Berzelius, Thénard und Liebig genauer untersucht. Sie bildet sich, wenn man die Lösung eines Polysulfurets von Kalium, Natrium oder Calcium in überschüssige Chlorwasserstoffsäure giesst, wonach es wahrscheinlich

¹⁾ Compt. rend. T. XLVII, p. 998; Chem. Centralbl. 1859, Nr. 191.

ist, dass die Zusammensetzung des resultirenden Products von der Schwefelstufe des angewandten Polysulfurets abhängig ist; z. B. $\text{KS}_5 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{HS}_5$ und $\text{KS}_2 + \text{HCl} = \text{KCl} + \text{HS}_2$.

Zur Darstellung des Wasserstoffschwefels schmilzt man, nach Liebig, 2 Thle. kohlen-saures Kali und 1 Thl. Schwefel zusammen, kocht die wässrige Lösung der Masse mit Schwefel, bis sich nichts mehr davon löst, und giesst dieselbe, nachdem sie sich klar abgesetzt hat, langsam in ein lauwarmes Gemisch aus gleichen Theilen Chlorwasserstoffsäure und Wasser. Oder auch man kocht concentrirte Kalilauge mit Schwefel und giesst die entstandene Lösung in die Säure; oder man kocht 1 Thl. gebrannten und gelöschten Kalk mit 2 Thln. Schwefel und 16 Thln. Wasser, und giesst die erkaltete und filtrirte Lösung in überschüssige verdünnte Chlorwasserstoffsäure. Nach Thénard kocht man den Kalk längere Zeit mit überschüssigem Schwefel, und giesst das Filtrat langsam, unter Umrühren, in ein Gemisch von 1 Thl. künstlicher Chlorwasserstoffsäure und 2 Thln. Wasser. — Oder man kocht 1 Thl. Kalk mit 1 Thl. Schwefel und 16 Thln. Wasser, und giesst das Filtrat in sein halbes Volumen eines Gemisches aus 2 Thln. rauchender Chlorwasserstoffsäure und 1 Thl. Wasser (Liebig). In allen Fällen muss immer überschüssige Säure vorhanden sein und man muss deshalb das gelöste Sulfuret langsam und unter fortwährendem Umrühren in die Säure giessen, nicht umgekehrt die Säure zu der alkalischen Lösung, weil sonst Schwefelmilch sich abscheiden würde. Das nach allen diesen Bereitungsweisen erzielte Product ist stets mehr oder weniger durch Schwefel verunreinigt, da sich neben den Polysulfureten auch stets unterschweflige Säure bilden, und die unterschweflige Säure durch die Chlorwasserstoffsäure in schweflige Säure und Schwefel zerlegt wird. Um ein unterschwefligsäurefreies Polysulfuret zu erhalten, kann man schwefelsaures Natron oder schwefelsauren Kalk mit Kohle schmelzen oder glühen, die Masse mit Wasser übergiessen und mit Schwefel kochen. —

Der Wasserstoffschwefel scheidet sich stets in feinen Tröpfchen aus, welche die Flüssigkeit milchig erscheinen lassen, und sich allmähig auf dem Boden des Gefässes zu einer öligen Schicht vereinigen. Zur Trennung von der übrigen Flüssigkeit schüttet man das Ganze in einen grossen Trichter; nachdem sich der Wasserstoffschwefel in der Spitze angesammelt hat, kann er abgelassen werden.

Das Wasserstoffpersulfid ist ein gelbes ölartiges Liquidum, schwerer als Wasser und in demselben zu Boden sinkend. Bei geringerem Schwefelgehalt besitzt dasselbe die Consistenz eines flüchtigen, bei grösserem die eines fetten Oels und hat im letzteren Falle ein specifisches Gewicht von 1,769 (Thénard). Es riecht eigenthümlich widrig, schwefelartig, reizt Nase und Augen, schmeckt süss bitterlich und erzeugt auf der Haut einen weissen Fleck. Angezündet verbrennt dasselbe mit blauer Flamme. Der Wasserstoffschwefel zeigt nur einen geringen Grad von Beständigkeit; er kann sich nur aus sauren Flüssigkeiten unzersetzt ausscheiden und darin sich einige Zeit erhalten, in einer alkalischen Lösung zerfällt er sehr rasch in Schwefelmilch und Schwefelwasserstoff. Ueberhaupt zeigt diese Verbindung eine sehr grosse Analogie mit dem Wasserstoffsuperoxyd, indem sie durch eine Menge von Körpern, fast durch dieselben welche jenes in Wasser und in Sauerstoff zerlegen, in Schwefelwasserstoff und Schwefel zersetzt wird,

wie z. B. Kohlenpulver, Platin, Iridium, Gold, Goldoxyd, Braunstein und Silberoxyd. Tröpfelt man das Wasserstoffpersulfid auf Silberoxyd, so erfolgt die Zersetzung augenblicklich und mit Feuererscheinung (Thénard). Bei Gegenwart von Wasser zerfällt die Verbindung schon bei gewöhnlicher Temperatur allmählig in Schwefelwasserstoff und Schwefel; im vollkommen trockenen Zustande über Chlorecalcium hält sie sich in einer zugeschmolzenen Glasröhre unverändert (Bunsen); enthält dieselbe aber noch etwas Wasser, so zersetzt sie sich in Schwefel, welcher sich in durchsichtigen Krystallen abscheidet, und in flüssigen Schwefelwasserstoff, nebst einem Hydrate des letzteren. Bei Luftzutritt findet dieselbe Zersetzung statt, das Schwefelwasserstoffgas entweicht und der Schwefel bleibt zurück, wodurch die Masse nach und nach dickflüssiger und ganz fest wird. — Aether löst das Wasserstoffpersulfid auf, aber aus der Lösung scheiden sich alsbald Krystalle von Schwefel ab.

Gr.

Schwefelwasserstoffäther, syn. mit Aethylsulfür.

Schwefelwasserstoffhydrat s. S. 697.

Schwefelwasserstoffsäure s. Schwefelwasserstoff.

Schwefelwasserstoffsäure Salze s. Sulfide.

Schwefelwasserstoff-Schwefeläthyl s. Aethylsulfhydrat (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 311).

Schwefelwasserstoff, schwefelhaltender, syn. mit Wasserstoffpersulfid s. 702.

Schwefelwasserstoffurensulfid syn. Schwefelcyanwasserstoff-Schwefelwasserstoff von Zeise (s. unter Ammoniumsulfocyanhydrat Zersetzungen durch Säuren (2te Aufl. Bd. I, S. 750) und unter Sulfocarbaminsäure.

Schwefelwasserstoffwasser s. unter Schwefelwasserstoff (s. 695).

Schwefelwasserstoffweinäther, syn. mit Aethylsulfhydrat (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 311).

Schwefelweinöl oder Thialöl nennt Zeise das Aethylbisulfuret, (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 320.)

Schwefelweinsäure, syn. mit Aetherschwefelsäure (s. 2. Aufl. Bd. I, S. 235).

Schweflige Säure s. unter Schwefelsäuren (S. 582).

Schweinebrod s. Cyclamen europaeum.

Schweinedistel s. Sonchus.

Schweinefett, Schweineschmalz s. unter Fette (Bd. III, S. 111.)

Schweinfurter Grün. Die bekannte grüne, hauptsäch-

lich aus arsenigsurem und essigsurem Kupferoxyd (s. Bd. III, S. 703) dargestellte Farbe.

Schweiss der Menschen¹⁾. Unter Schweiss versteht man bekanntlich das tropfbarflüssige Secret der Schweissdrüsen. Letztere sind einfache mit einem Epithel ausgekleidete Gänge, die im Unterhautbindegewebe mit blindem Ende entspringen, und daselbst knäulförmig gewunden sind. Sie communiciren nicht, sind von einem feinen Capillargefässnetz an ihrem knäulförmigen Ende umspinnen, und durchdringen in ihrem Verlaufe leicht gewunden die Oberhaut manchmal mit einer trichterförmigen Erweiterung. Ihr Secret, der Schweiss, stellt beim Menschen eine farblose dünne etwas salzig schmeckende Flüssigkeit dar, welche je nach der Hautfläche, von der sie stammt, einen eigenthümlichen mehr oder minder intensiven Geruch besitzt. Die Reaction des normalen frischen Schweisses ist sauer; nach den Angaben von Favre und Gillibert d'Hercourt würden bei reichlicher Schweisssecretion die zuerst secernirten Partien stärker sauer reagiren, als die späteren, die zuweilen neutral oder wohl gar alkalisch reagiren sollen. Um den Schweiss in einer zur chemischen Untersuchung hinreichenden Menge und möglichst rein zu gewinnen, wurden verschiedene Methoden angewendet. Anselmino schloss seinen Arm 5 bis 6 Stunden luftdicht in einen Glascylinder ein, Schottin und O. Funke in einen Guttaperchaschlauch, an dessen freiem Ende ein Fläschchen zur Aufnahme der abtröpfelnden Flüssigkeit befestigt war. Die von anderen Beobachtern befolgten Methoden waren wenig geeignet, ein reines Untersuchungsobject zu gewinnen.

Diejenigen Analysen des Schweisses, die am meisten Vertrauen verdienen, sind unter Lehmann's Leitung von Schottin angestellt. Die normalen Bestandtheile des Schweisses, die mit Sicherheit constatirt sind, sind Wasser, organische Substanz, worunter flüchtige Säuren von der Formel $C_nH_nO_4$, insbesondere nachgewiesenen Ameisensäure, Essigsäure und Buttersäure, ferner Fette und anorganische Salze. Die flüchtigen Säuren bilden die Hauptmasse der im Schweiss enthaltenen gelösten Materien organischer Natur, und unter diesen ist wieder die Ameisensäure vorwiegend. Trotz des an Capronsäure so sehr erinnernden Geruchs mancher Schweisse fand diese Säure vielleicht wegen zu geringer Menge noch Niemand im Schweisse. Die von älteren Beobachtern als Bestandtheil des Schweisses aufgeführte Milchsäure konnten weder Lehmann noch Schottin finden, dagegen will sie Favre aufgefunden haben, und bestimmte sogar ihre Menge. Nach ihm waren in dem untersuchten Schweisse 0,031 milchsaure Alkalien enthalten. Favre glaubt im Schweisse auch eine neue stickstoffhaltige Säure, die Schweissäure (s. d. Art.), *Acide sudorique*, gefunden zu haben, die nach zwei Analysen ihres Silbersalzes nach der For-

¹⁾ Literatur: Thénard, Annal. de chim. T. LIX, S. 262 u. Gehlen's neues Journ. Bd. II, S. 599. — Anselmino, Tiedemann's Zeitschr. Bd. II, 321. — Gillibert d'Hercourt, Gaz. méd. de Lyon, Mai 1853. — Ed. Schottin, De sudore. Dis. inaug. Lips. 1851 u. Arch. f. phys. Heilk. Bd. XI, S. 73. — P. A. Favre, Compt. rend. T. XXXV, p. 721 u. Arch. gén. de méd. Juillet 1853. — Lehmann, Lehrb. d. phys. Chem. Bd. II, S. 332. — Picard, de la présence de l'urée dans le sang. Thèse. Strasbourg 1856, p. 33. — O. Funke, Moleschott's Untersuch. z. Naturlehre des Menschen, Bd. IV, S. 36.

mel $C_{10}H_8NO_{13}$ zusammengesetzt wäre. Die wirkliche Existenz dieser Säure müsste durch weitere Untersuchungen erwiesen werden. Nach Favre und Picard wäre auch Harnstoff ein Normalbestandtheil des Schweisses, der aber von Schottin im normalen Schweisse nicht aufgefunden werden konnte. Die im Schweisse nachgewiesenen anorganischen Salze sind Chloralkalimetalle, phosphorsaures und schwefelsaures Natron, Erdphosphate und Spuren von Eisenoxyd. Ammoniakalze sind ebenfalls im Schweisse nachgewiesen, bilden sich aber, nach Lehmann's und Schottin's Erfahrungen, erst bei Zutritt der Luft und der stickstoffhaltigen Beimengungen des Schweisses.

Der Gehalt des Schweisses an festen Stoffen überhaupt schwankt zwischen 0,36 bis 1,4 Proc.; Chloralkalimetalle fanden: Favre von 0,444 trockenem Rückstande 0,223 Chlornatrium und 0,0243 Chlorkalium; Schottin in der Asche des Fusschweisses 31,3 Proc. Chlor, 28,2 Proc. Natrium, und 11,1 Proc. Kalium, in der des Armschweisses 65,7 Proc. Chlornatrium und 28,9 Proc. Chlorkalium. Schottin fand ferner in der Asche des Fusschweisses 2,2 Proc. an Alkalien gebundener Phosphorsäure und 5,5 Proc. an Alkalien gebundener Schwefelsäure, 4,1 Proc. Kalkphosphat und 1,4 Proc. phosphorsaures Eisenoxyd. Die Asche des Fusschweisses fand Schottin bestehend aus 5,62 Proc. unlöslichen und aus 94,38 Proc. löslichen Salzen, die des Armschweisses aus 5,37 Proc. unlöslichen und 94,63 Proc. löslichen Salzen; nach O. Funke ist die relative Menge der festen Bestandtheile des Schweisses der Secretionsgrösse umgekehrt proportional, und je reichlicher der Schweiss, je geringer also sein Gehalt an festen Stoffen überhaupt, desto beträchtlicher die relative Menge der anorganischen Salze.

Nach O. Funke ist der Harnstoff, der von Schottin im gesunden Schweisse vergeblich gesucht wurde, ein normaler Bestandtheil des Schweisses, und zwar in nicht unbeträchtlicher Menge. O. Funke fand in zwei Bestimmungen 0,11 und 0,20 Proc. Harnstoff, welche von den festen Bestandtheilen dieses Schweisses überhaupt 16,09 und 25,19 Proc. ausmachten. Er findet sich aber auch nach den übereinstimmenden Beobachtungen zahlreicher Aerzte und Physiologen (Schottin, Friedler, Landerer, Hamernjk, Drasche) im Schweisse bei jeder Urämie, insbesondere aber bei *Morbus Brighti* und bei der Cholera in sehr vermehrter Menge. Die Leichen Cholera-kranker findet man zuweilen wie mit einem dünnen bläulichen Schleier überzogen. Er besteht aus einem feinen Pulver, mikroskopischen Harnstoffkrystallen. Albumin, Zucker, Harnsäure will man ebenfalls im Schweisse Kranker gefunden haben; dass bei Icterus der Schweiss zuweilen gelb gefärbt ist, somit Gallenfarbstoff in selben übergeht, ist eine den Aerzten wohlbekannte Thatsache. Auch blaue und rothe Pigmente hat man im Schweisse beobachtet.

Auch über den Uebergang von aussen zugeführter fremder Stoffe in den Schweiss hat Schottin Versuche angestellt. Benzoësäure, Bernsteinsäure und Weinsäure gehen als solche in den Schweiss über und zwar sehr rasch, Jodkalium dagegen war erst nach fünf Tagen nachweisbar. Salicin und Chinin konnten darin bei dem Gebrauche dieser Stoffe nicht nachgewiesen werden. G.-B.

Schweiss der Wolle s. unter Wolle.

Schweissbarkeit, Schweissen, Schweisshitze.

Einige Metalle, namentlich das Schmiedeeisen und Nickel, haben die Eigenschaften, in der Hitze vor dem Schmelzen so weich zu werden, dass sie sich unter dem Hammer zusammenkneten lassen; diese Eigenschaft wird als „schweisssbar“ bezeichnet, die dazu nöthige Hitze als „Schweisshitze“ (s. Schmiedeeisen und Eisen). *Fe.*

Schweisssäure, Hidrotinsäure, Acide hidrotique, Ac. sudorique. Favre¹⁾ hat aus dem in Alkohol löslichen aber in Aether unlöslichen Theil des Schweisses von Menschen eine Säure, nach der Analyse ihres Silbersalzes im wasserfreien Zustande = $C_{10}H_8NO_{13}$ abgeschieden, die er Schweisssäure oder Hidrotinsäure (von *μίδρωσ* Schweiss) nennt; sie ist syrupartig, unkrystallisirbar, löslich in Wasser und absolutem Alkohol; sie bildet mit den Basen unkrystallisirbare, in Wasser und in absolutem Alkohol lösliche Salze; nur das Silbersalz, welches die Formel: $AgO.C_{10}H_8NO_{13}$ hat, ist in absolutem Alkohol unlöslich und wird durch Wasser augenblicklich zer-
setzt. *Fe.*

Schwelche, Schwelchboden, der beim Trocknen von Malz benutzte Boden; Schwelchmalz ist das dort erhaltene Luftmalz (s. unter Malz, Bd. V, S. 80).

Schwelen s. unter Theer.

Schwellen heisst in der Gerberei der chemische Process, welcher den Zweck hat, die Häute zur Aufnahme der Gerbmateriale zu zubereiten, indem sie namentlich durch Einwirkung schwach saurer Flüssigkeiten, der Schwellbeizen, lockerer gemacht werden (s. d. Art. Leder, Bd. IV, S. 796 u. S. 805). *Fe.*

Schwerbleierz s. Bleihyperoxyd Bd. II, Abth. 2, S. 58.

Schwere. Wir sehen die Körper an der Erdoberfläche, sich selbst überlassen, zu Boden fallen; die Ursache dieser Bewegung nennen wir die Schwerkraft; jeder Körper, welcher dieses Bestreben hat, zur Erde zu fallen, auf welchen also die Schwerkraft wirkt, heisst schwer. Wie bei jeder Kraft, haben wir die Richtung und die Grösse derselben zu bestimmen.

Die Richtung der Schwerkraft ist die, in welcher ein zuvor ruhender Körper in Folge seiner Schwere fällt. Sie heisst vertical. Das Mittel, dessen man sich bedient, um diese verticale Richtung zu bestimmen, ist sehr häufig ein schwerer Körper, welcher an einem biegsamen Faden aufgehängt ist. Er kann nur im Gleichgewichte sein, wenn die Richtung der auf den Körper wirkenden Schwerkraft durch den Aufhängepunkt geht, wenn also der Faden vertical hängt. Eine solche Vorrichtung heisst ein Senkel.

Nimmt man zu dem schweren Körper, welcher an den biegsamen Faden gehängt wird, die verschiedenartigsten Körper, so wird an dem-

¹⁾ Compt. rend. T. XXXV, p. 721; Journ. de pharm. T. XXIV, p. 178; Journ. prakt. Chem. Bd. LVIII, S. 366.

selben Orte der Faden dieselbe Richtung annehmen; die Schwerkraft wirkt also an demselben Orte auf die verschiedenartigsten Körper nach derselben Richtung, oder die Verticale an demselben Orte ist unabhängig von der Art des schweren Körpers, eine Constante für diesen Ort, welche sich erfahrungsmässig auch mit der Zeit nicht ändert.

Die Richtung rechtwinklig auf die Verticale nennt man horizontal. Zu ihrer Bestimmung dient die bekannte Setzwage der Bauhandwerker und die Oberfläche ruhiger tropfbarer Flüssigkeiten. Die Lehre vom Gleichgewichte tropfbarer Flüssigkeiten zeigt nämlich, dass die freie Oberfläche solcher Flüssigkeiten oder auch die Oberfläche derselben, welche unter gleichem Drucke steht, im Gleichgewichtszustande rechtwinklig ist auf der Kraft, welche auf die Theilchen der Flüssigkeit einwirkt. Diese ist bei schweren Flüssigkeiten, welche anderen Kräften nicht ausgesetzt sind, nur die verticale Schwerkraft. Die Oberfläche einer ruhenden schweren Flüssigkeit giebt also die Richtung der Horizontalen an diesem Orte. Darauf beruht die Anwendung der Wasserwagen und des Quecksilberhorizontes zur Bestimmung horizontaler und verticaler Richtungen.

Ein weiteres Mittel zur Bestimmung der Richtung der Schwerkraft bietet der Satz, dass von zwei Flüssigkeiten in einem Gefässe, welche sich nicht mischen, die eine, welche dann die leichtere heisst, immer die oberste Stelle einnimmt, d. h. die, welche eine weitere Verückung der Richtung der Schwerkraft entgegen nicht mehr erlaubt. Darauf beruht die Libelle, auch Wasserwage genannt; sie besteht aus einem gebogenen Gefässe, welches mit Wasser, Weingeist oder Aether und Luft gefüllt ist, so dass die Luft als eine Blase erscheint, welche den höchsten Ort in dem Gefässe einzunehmen strebt. Um diese Blase und ihren Ort sehen zu können, muss die Decke des Gefässes durchsichtig und mit Marken versehen sein, welche den Ort der Blase beurtheilen lassen. Das Gefäss steht entweder mit einer ebenen Fläche auf einer Ebene, die horizontal gerichtet werden soll, oder mit hohlen Cylinderflächen auf einem Cylinder, dessen Achse horizontal gestellt werden soll. Wie die Libelle berichtigt wird, kann hier übergangen werden.

Der Satz, dass die Oberfläche ruhender schwerer Flüssigkeiten horizontal sein müsse, sagt, dass die Schwerkraft an der Erdoberfläche überall auf der Oberfläche des ruhenden Meeres, der Seen und Teiche rechtwinklig ist, dass man diese Richtung also für kleine Entfernungen als merklich parallel, für grössere aber nicht mehr als parallel betrachten könne. Will man die Lage der Verticallinien an zwei entfernten Punkten der Erdoberfläche mit einander vergleichen, so kann man hierzu die Winkel bestimmen, welche beide Verticalen mit der Erdachse bilden; diese Winkel sind die Complementary der Polhöhe r oder der geographischen Breiten an den betrachteten Punkten. Ausser diesen Winkeln wird man aber noch den Winkel bestimmen müssen, welchen die beiden durch die Erdachse und die Verticalen gelegten Ebenen, die Meridiane der beiden betrachteten Punkte, mit einander bilden; dieser Winkel ist der Unterschied in der geographischen Länge der beiden betrachteten Punkte. Den Winkel der beiden Verticalen nennt man auch die Zenithdistanz der beiden Punkte. Nennt man δ diesen Winkel der beiden Verticalen,

β und β' die geographischen Breiten der beiden Beobachtungsorte,

λ die Differenz der geographischen Länge beider Orte, so hat man

$$\cos \delta = \cos \lambda \cos \beta \cos \beta' + \sin \beta \sin \beta'.$$

Denkt man sich das Rotationsellipsoid, welches den Messungen der Erdoberfläche möglichst genau entspricht, so kann man die Normale dieses Ellipsoides die mittlere Verticale für den betreffenden Punkt des Ellipsoides nennen. Die trigonometrische Bestimmung dieses Punktes gegen die Lage zweier anderen Punkte an der Erdoberfläche, von denen anzunehmen ist, dass bei ihnen die thatsächliche Horizontalebene mit der mittleren zusammenfällt, lässt den Winkel bestimmen, welchen die mittlere Verticale an dem dritten Orte mit den Verticalen an den beiden ersten Orten bildet. Die Beobachtung der geographischen Breite an allen drei Orten und die Bestimmung des Längenunterschiedes lässt dann die Winkel bestimmen, welche die thatsächlichen Verticalen mit einander bilden, und damit sehen, ob diese mit den mittleren zusammenfallen oder nicht. Auf diese Weise hat man z. B. gefunden, dass die Verticalen auf der Süd- und der Nordseite der Bergkette Shehallien in Schottland einen Winkel mit einander bilden, welcher um 11,6 Secunden grösser ist, als er aus der Entfernung der beiden Orte und der mittleren Länge eines Breitegrades für jene Gegenden sich ergibt. La Condamine beobachtete eine ähnliche Abweichung von 7,5'' an zwei Stationen auf derselben Seite des Chimborasso; doch scheint die Beobachtung nicht genau zu sein, was der Schwierigkeit der Beobachtung und der Ungenauigkeit der Instrumente zugeschrieben wird. Aehnliche Abweichungen hat man bei anderen Gradmessungen gefunden. Sie betragen bei den geodätischen Operationen von Carlini und Plana in der Lombardei 20 bis 47,8 Secunden. Ob die Richtung der Verticalen an demselben Orte genau constant bleibe, ist nach den Erfahrungen, welche man über die allmähliche Erhebung einzelner grosser Theile der Erdoberfläche gemacht hat, ziemlich zweifelhaft geworden.

Die Grösse der Schwerkraft, welche einen schweren Körper bewegt oder zu bewegen sucht, wird wie die jeder anderen Kraft gemessen durch das Product aus der Masse des bewegten Körpers in die Beschleunigung, welche dieser unter dem alleinigen Einflusse der Schwerkraft erlangt. Man hat also, um zur Kenntniss der Grösse der Schwerkraft zu kommen, diese Beschleunigung und die Masse des bewegten Körpers zu bestimmen. Wir sehen zuerst, wie man diese Beschleunigung, die Beschleunigung der Schwere, bestimmen kann, und was man durch solche Bestimmungen gefunden hat.

Die ersten Versuche, die Beschleunigung der Schwere zu bestimmen, wurden von Galiläi durch die Beobachtung der Dauer des Falles schwerer Körper vertical oder auf schiefer Ebene gemacht; später hat man hierzu als vorzüglichstes Mittel die Beobachtung der Dauer der Pendelschwingungen erkannt, welches jetzt allein noch hierzu gebraucht wird. Wie solche Pendelbeobachtungen angestellt werden, und wie man aus ihnen die Länge des Secundenpendels und nach der Formel

$$g = \pi^2 l = 9,869608.l$$

— in welcher l die Länge des Secundenpendels bedeutet, und π das Verhältniss des Kreisumfanges zum Durchmesser ist — die Beschleunigung der Schwere g berechnet, ist in physikalischen Werken nachzu-

sehen. Hier sollen nur die Resultate, welche man für die Beschleunigung der Schwere erhalten hat, aufgezählt werden.

Schon Galiläi stellte den Satz auf, dass alle Körper frei gleich schnell fallen, was sagt, die Beschleunigung der Schwere ist für alle schweren Körper gleich gross. Bekanntlich zeigt man dies gewöhnlich in den Vorlesungen durch das Fallen einer Bleikugel und einer Flaumfeder im luftleeren Raume. Genauere Versuche darüber stellte aber erst Newton an, welche in der neueren Zeit mit allen Hülfsmitteln der gesteigerten Beobachtungskunst von Bessel wieder aufgenommen wurden.

Newton benutzte ein Pendel, das aus einem runden hohlen Körper von Holz an einem 11 Fuss langen Faden bestand. Der hohle Körper enthielt bei den verschiedenen Versuchen gleiche Massen von Gold, Silber, Glas, Sand, Kochsalz, Wasser, Weizen und Holz. Die Dauer der Schwingungen dieses Pendels war bei allen gleich gross. Bessel nahm einen hohlen Messingcylinder und brachte in diesen nach einander genau gearbeitete Cylinder von Eisen, Zink, Blei, Silber, Gold, Meteor-eisen, Meteorstein, Marmor, Thon und Quarz. Mit dem so gefüllten Cylinder wurde nun ein Pendel gebildet, und mit diesem die Länge des Secundenpendels bestimmt. So fand er im Mittel aus allen Versuchen die Länge des Königsberger Secundenpendels

$$440,8154 \text{ Pariser Linien} = 0,9943920 \text{ Meter}$$

und dabei den grössten Unterschied bei den obigen Substanzen nur 0,0084 Linien.

Wasser in den Cylinder gefüllt, gab ein etwas abweichendes Resultat, was sich aus den Bewegungen des Wassers beim Schwingen des Pendels erklärt.

Nach diesen Versuchen steht also fest, dass die Beschleunigung der Schwere für alle Körper an demselben Orte gleich gross ist.

Für verschiedene Orte haben die Pendelbeobachtungen eine Verschiedenheit der Beschleunigung der Schwere gegeben. Diese nimmt von den Polen gegen den Aequator ab, wo sie um nahe $\frac{1}{200}$ ihrer Grösse kleiner ist, als an den Polen. Nach später anzuführenden theoretischen Gründen hat schon Newton eine Formel angegeben, welche diese Veränderlichkeit der Schwerkraft mit der Aenderung der geographischen Breite ausdrückt. In dieser Formel hat man später die Coefficienten so zu bestimmen gesucht, dass sie sich den genauesten Bestimmungen der Beschleunigung der Schwere möglichst anschliesst. Von den so erhaltenen Formeln ist die folgende von E. C. Schmidt in seiner mathematischen und physikalischen Geographie (1829) aufgestellte diejenige, welche nicht nur die älteren Beobachtungen, sondern namentlich auch die neuesten von Bessel am besten wieder giebt. Sie ist für Meter $g = 9,805904 \cdot \frac{1 - 0,0025935 \cos 2\beta}{1 + \frac{2h}{R}}$,

wo g die Beschleunigung der Schwere in Metern an einem Orte ist, dessen geographische Breite β ist, und der in der Höhe h über dem Meere liegt; R ist die Länge des Erdhalbmessers. Drückt man h in Metern aus, so kann man setzen

$$g = 9,805904 \cdot (1 - 0,0025935 \cos 2\beta) (1 - 0,00000031416 h).$$

Zur Erleichterung des Gebrauchs stehen hier noch

$$\log 9,805904 = 0,9914877; \log 0,0025935 = 7,4138863.$$

Für die Breite 45° und den Meeresspiegel ist hiernach die

Beschleunigung der Schwere 9,805904 Meter

unter dem Aequator . . . 9,780472 „

unter den Polen 9,831336 „

Für die Mitte von Deutschland (50° Breite) erhält man für die Meereshöhe den Werth der Beschleunigung der Schwere 9,810493 Meter.

Eine Erhebung über den Meeresspiegel um 100 Meter giebt bei dieser Breite eine Abnahme der Schwere um 0,000308 Meter.

Die Beschleunigung der Schwere, wie sie die obige Formel giebt, kann man die mittlere Beschleunigung für die gegebene geographische Breite und Höhe über dem Meere nennen. Vergleicht man diese mit den wirklichen Bestimmungen der Beschleunigung der Schwere an bestimmten Orten, so zeigen sich zwischen beiden nicht unbeträchtliche Differenzen. So z. B. fand Biot in Mailand unter $45^\circ 28' 1''$

die Länge des Secundenpendels gleich 0,9935476 Meter

während obige Formel diese Länge zu 0,9935862 „

bestimmt, also um 0,0000386 „

grösser.

Für Stockholm unter $59^\circ 20' 43''$ fanden Svanberg und Cronstrand

die Länge des Secundenpendels gleich 0,9948059 Meter

während obige Formel diese giebt . 0,9947812 „

Differenz + 0,0000247 Meter.

Wenn man im südlichen Frankreich und in der Lombardei von Westen nach Osten geht, so findet man in Bordeaux die geringste Beschleunigung der Schwere; sie wird schnell grösser, wenn man nach den weiter östlich gelegenen Orten Figeac, Clermont, Ferrand, Mailand, Padua kommt, wo sie ihren grössten Werth erhält. In Fiume ist sie wieder kleiner. Man sieht übrigens an den obigen Beispielen, dass alle diese Differenzen nur klein sind. Direct auf sie gerichtet sind einige Beobachtungen von Sabine, welcher im Jahre 1827 die Schwere in London und Greenwich verglich. Er fand, dass das Pendel in Greenwich täglich 0,48 Schwingungen mehr gab, als auf dem Portland Place in London, während es nach der Berechnung 0,27 Schwingungen weniger geben sollte. Sabine hat nachzuweisen gesucht, dass solche Abweichungen von der mittleren Schwere für eine gegebene geographische Breite hauptsächlich durch die Bodenbeschaffenheit in der nächsten Nähe bedingt sind, und hat darüber folgende Zusammenstellung (s. f. S.) gegeben:

Aus dieser Zusammenstellung ergiebt sich, dass über vulcanischen Massen die Schwere entschieden grösser ist, als über aufgeschwemmtem Lande; eine ähnliche Wirkung zeigt der Quarzfelsen auf Spitzbergen, während Kalkfelsen, Sandstein, Kies und Kalk zurücktreten. Uebrigens ist zu bemerken, dass die berechneten Pendellängen hier nicht mit der oben gegebenen Schmidt'schen Formel bestimmt sind, sondern mit etwas anderen Coëfficienten.

Auch bei der Erhebung über Bergen findet man Abweichungen; so hat F. Carlini die Länge des Secundenpendels auf dem Mont-Cenis

| Stationen. | Unterschied der berechneten und gemessenen Länge des Secundenpendels. Engl. Zolle. | Ueberschuss der Zahl der Schwingungen in 1 Tag. | Geognostische Beschaffenheit des Bodens. |
|-------------------|---|---|---|
| St. Thomas . . . | + 0,00506 | + 5,58 | Basaltischer Felsen. |
| Maranham . . . | - 0,00393 | - 4,34 | Aufgeschwemmter Boden. |
| Ascension . . . | + 0,00457 | + 5,04 | Dichter vulcanischer Felsen. |
| Sierra Leone . . | - 0,00012 | - 0,12 | Schnell verwitternder Granit. |
| Trinidad | - 0,00374 | - 4,12 | Aufgeschwemmter Boden. |
| Bahia | - 0,00164 | - 1,80 | Tiefes Erdreich auf Sandstein. |
| Jamaica | + 0,00025 | + 0,28 | Kalkfelsen. |
| New-York | + 0,00001 | - 0,00 | 100 Fuss tiefes Sandlager über Serpentin. |
| London | - 0,00025 | - 0,28 | Kies und Kalk. |
| Drontheim | - 0,00282 | - 3,10 | Thonboden über Glimmerschiefer. |
| Hammerfest . . . | - 0,00047 | - 0,52 | Glimmerschiefer. |
| Grönland | - 0,00009 | - 0,08 | Sandstein. |
| Spitzbergen . . . | + 0,00318 | + 3,50 | Quarzfelsen. |

gemessen und fand dieses 993,708 Millimeter. Die Reduction des von Biot in Bordeaux gemessenen auf die Breite des Mont-Cenis ergab aber 993,498 Millimeter, woraus sich eine Differenz von 0,210 ergibt.

Ist die Grösse der Beschleunigung der Schwerkraft bestimmt, so bleibt noch übrig, die Grösse der Masse eines Körpers zu bestimmen, um die Grösse der auf ihn wirkenden Schwerkraft, sein Gewicht, gleich dem Producte dieser beiden Grössen zu kennen. Man kann aber die Gewichte zweier Körper unmittelbar mittelst der Wage mit einander vergleichen, und wird, da die Beschleunigung der Schwere an demselben Orte für alle schweren Körper gleich gross ist, daraus schliessen, dass Körper von gleichem Gewichte auch gleiche Massen haben. Und recht eigentlich bestimmt man beim Wiegen die Masse der Körper und nicht das oben definirte Gewicht eines Körpers, welches wegen der Veränderlichkeit der Beschleunigung der Schwere sich ändert, wenn man denselben Körper von einem Orte an den andern bringt, während die Masse dieselbe bleibt.

Man könnte auch annehmen, ein Körper bestehe aus schwerer und nicht schwerer Masse m und m_1 . Ist dann g' die Beschleunigung, welche die schwere Masse allein, wenn man sie von der nicht schweren trennen könnte, beim freien Falle erhalten würde, und man bezeichnet mit g wie gewöhnlich die durch die Erfahrung gegebene Beschleunigung, so hätte man für das Gewicht des Körpers die beiden Ausdrücke

$$m g' = (m + m_1) g$$

woraus
$$\frac{m g'}{m + m_1} = g$$

für alle schweren Körper an demselben Orte dasselbe wäre. Es müsste also entweder die schwere Masse zur nicht schweren bei allen Körpern in demselben Verhältnisse stehen, oder die specifische Schwere g' der hier vorhandenen schweren Masse eine verschiedene sein für verschiedene solche

Massen, welche proportional wäre dem Verhältnisse der Gesamtmasse des Körpers zu seiner schweren Masse. Im ersten Falle würde die Beschleunigung der Schwere auch für alle schweren Massen, getrennt von den nicht schweren gleich gross, gleich $\frac{m + m_1}{m} g$ sein, und jeder schwere Massentheil würde ohne Unterschied seiner specifischen Natur gleich viel nicht schwere, etwa Aether der Optik, um sich festhalten. Im letzten Falle hätte jede schwere Masse eine besondere specifische Beschleunigung der Schwere, und die von ihr festgehaltene nicht schwere Masse, vielleicht Aethermasse, wäre proportional dem Ueberschusse des Verhältnisses $\frac{g'}{g}$ über 1. Das Erste scheint, wenn überhaupt diese Aethermasse vergleichbar ist mit der Menge der schweren Masse, das Wahrscheinlichere zu sein.

Dass das Gewicht eines Körpers, d. h. die Kraft, welche einen schweren Körper vertical abwärts zieht, von einem Orte zum andern veränderlich ist, geht aus dem Obigen hervor; experimentell könnte man es zeigen, indem man den Körper an den verschiedenen Orten mit einer empfindlichen Federwage wiegen würde. Eine Federwage, welche unter z. B. 45° richtig ist, giebt die Massen unter anderen Breiten falsch an; sie wird diese Massen unter dem Pol um ungefähr $\frac{1}{400}$ zu gross, unter dem Aequator um eben so viel zu klein angeben, d. h. sie giebt an beiden Orten die Kräfte an, welche auf den Körper wirken, und diese sind verschieden, wenn der Körper derselbe bleibt. Im gewöhnlichen Leben wird das Gewicht genannt, was man in der strengen Wissenschaft die Grösse der Masse nennt. Wenn man einen Cubikcentimeter des dichtesten Wassers nimmt, so ist seine Masse überall dieselbe = 1 Gramme; aber sein Gewicht hängt von dem Orte ab, an dem er sich befindet. Wenn man ein Gewichtstück von 50 Grammen hat, so wird man dieses überall 50 Gramme nennen, obwohl man weiss, dass es an verschiedenen Orten durch verschiedene Kräfte gegen die Erde getrieben wird; man versteht daher unter 50 Gramme das hierbei Gleichbleibende, das ist die Grösse der Massen. Daher sagen genauere Physiker, die Wage ist ein Werkzeug zur Bestimmung der Grösse der Massen, nicht aber zu Bestimmung der Gewichte, zu welcher Bestimmung man neben der Wage auch noch das Pendel beobachten müsste, oder wenigstens die Beschleunigung der Schwere nach obiger Formel bestimmen müsste.

Die Verschiedenheit des Gewichtes gleicher Massen an verschiedenen Orten kommt bei der Messung eines Druckes durch die Höhe einer Flüssigkeitssäule in Betracht. Der Druck einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe ist nicht derselbe in Berlin und in Paris; es ist vielmehr der Druck einer Quecksilbersäule von 760 Millimeter Höhe in Paris, gleich dem Druck einer solchen Säule von 759, 753 Millimeter Höhe in Berlin.

Die Schwerkraft ist die Resultirende aus der Anziehungskraft der Erde und der aus der Umdrehung der Erde sich ergebenden Centrifugalkraft. Newton hat gezeigt, dass dieselbe Kraft, welche die Planeten in ihren Bahnen erhält, welche den Mond in seiner Bahn um die Erde bewegt, auch in dem Fall der Körper an der Erdoberfläche gegen diese sich äussert, dass alle diese Massen sich gegenseitig anzie-

hen mit einer Kraft, welche dem Producte der sich anziehenden Massen direct und dem Quadrat der Entfernungen beider Massen indirect proportional ist, oder welche gleich $\frac{f m M}{R^2}$ ist, wo

m und M die beiden Massen, beide in Punkten vereinigt gedacht,
 R die Entfernung beider Massen und

f eine für alle gravitirenden Massen constante Grösse ist. Diese Kräfte hat später Cavendish und in neuester Zeit Baily in London und Reich in Freiberg durch directe Versuche, welche zunächst dazu bestimmt waren, die Masse der Erde zu messen, nachgewiesen.

Die Anziehungskraft der Erde auf einen Körper an der Erdoberfläche ist nun die Resultirende aus den Anziehungen aller Massentheile der Erde auf ihn. Diese würde, wenn die Erde eine Kugel wäre und die Massen gleichförmig um den Mittelpunkt gelagert wären, durch den Mittelpunkt der Kugel gehen, und wäre gleich der Anziehung der ganzen Masse der Erde in ihrem Mittelpunkte vereinigt auf jenen Körper, oder wenn dieser in der Entfernung R vom Mittelpunkte der Erde, M die Masse der Erde und m die Masse des Körpers ist, so würde die Anziehungskraft der Erde auf diesen Körper $f \frac{m M}{R^2}$ sein.

Nun ist aber die Erde keine Kugel und kann bei der theilweisen Beweglichkeit ihrer Bestandtheile und bei der Rotation der Erde um ihre Achse keine Kugel sein. Sie müsste, wenn sie durchaus flüssig wäre, die Form eines Rotationsellipsoides als ihre Gleichgewichtsform haben. Einer solchen Form liegt nun aber die thatsächliche Form der Erde, wie sie sich aus den verschiedenen Gradmessungen ergab, sehr nahe. Berechnet man für ein solches Rotationsellipsoid dessen einzelne Schichten von ähnlicher Oberfläche je aus gleich dichter Materie bestehen, die Componente der Anziehungskraft nach der Normalen der Oberfläche, so erhält man für diese Componente, bezogen auf die Masse 1 des angezogenen Körpers, einen Ausdruck von der Form

$$a(1 - b \cos 2\beta),$$

wo wieder β die geographische Breite des betrachteten Ortes der Oberfläche ist, a und b aber Constanten sind.

Die Centrifugalkraft an diesem Orte ist für die Masseneinheit gleich $r w^2$,

wo r die Entfernung dieses Ortes von der Erdachse oder der Halbmesser des betreffenden Parallelkreises ist, und w die Winkelgeschwindigkeit, mit welcher sich die Erde um ihre Achse dreht. Diese Kraft liegt in der Richtung der Verlängerung jenes Halbmessers, des Parallelkreises. Ihre Componente nach der Normalen des gedachten Rotationsellipsoides ist

$$- r w^2 \cos \beta,$$

was, da r nahe gleich dem mittleren Erdhalbmesser multiplicirt mit $\cos \beta$ ist, nahe gleich $- R w^2 \cos \beta^2 = - \frac{1}{2} R w^2 (1 + \cos 2\beta)$ ist.

Addirt man die beiden Componenten nach der Normalen des Rotationsellipsoides, so erhält man die auf die Einheit der Masse sich ergebende Schwerkraft, oder die Beschleunigung der Schwere

$$g = g_0 (1 - c \cos 2\beta).$$

In dieser Formel hat man aus den beobachteten Werthen von g und β die Coefficienten g_0 und c berechnet, und so wurde die oben mitgetheilte Formel von Schmidt erhalten. In dieser Formel ist noch

weiter die Abnahme der Anziehungskraft der Erde mit der Erhebung über die Erdoberfläche beachtet. Ist diese Anziehung nämlich an der Erdoberfläche g_1 und in der Höhe h über dieser gleich g , so hat man

$$\text{nach dem Anziehungsgesetze } \frac{g}{g_1} = \frac{R^2}{(R+h)^2} \text{ nahe } = 1 - \frac{2h}{R},$$

wo R die Länge des Erdhalbmessers bedeutet. Die Aenderung der Centrifugalkraft verschwindet hiergegen ganz.

Es ist oben gezeigt worden, dass weder die Richtung der Schwere, wie sie an einzelnen Orten beobachtet wird, noch die Grösse der Beschleunigung der Schwere ganz mit der hiernach gefundenen Richtung und Grösse zusammenfällt. Dies erklärt sich sehr einfach aus der unregelmässigen Vertheilung der Massen an der Erdoberfläche. Die Nähe grosser Berge wird, wenn auch ihre Masse verschwindend klein gegen die Masse der Erde, wegen ihrer viel grösseren Nähe die Richtung der Anziehungskraft der Erde und ihre Grösse, und damit die Richtung der Schwere, die Verticale, und die Grösse der Schwere in allerdings kleinem Maasse abändern. Unmittelbar über einem dichten Boden wird die Anziehung und damit die Schwere eine grössere sein, als in der Nähe des weniger dichten oder des Meeres. Aendert sich die Oberfläche der Erde, wie dies die allmälige Hebung einzelner Länderstriche zeigt, so wird damit auch eine Aenderung in der Richtung und der Grösse der Schwerkraft verbunden sein können.

Will man die Grösse und Richtung der anziehenden Kraft der Erde aus der beobachteten Richtung und Grösse der Schwerkraft an irgend einer Stelle bestimmen, so ist mit den obigen Bezeichnungen die verticale Componente der Anziehungskraft der Erde $g + r w^2 \cos \beta$ und die horizontale nach Norden gehende auf der nördlichen Erdhälfte $r w^2 \sin \beta$, woraus die Tangente des Neigungswinkels der Anziehungskraft gegen die Verticale gleich $\frac{r w^2 \sin \beta}{g + r w^2 \cos \beta}$ folgt, welcher in der Nähe von 45° geographischer Breite seinen grössten Werth erhält und dort etwas über 5° beträgt. Von einer östlichen Abweichung der Verticalen gegen die Anziehungskraft, welche auch vorkommt, ist hier abgesehen.

Steigt man in einem Schachte unter die Erdoberfläche hinab, so ändert sich die Anziehungskraft der Erde und damit die Schwere in einem andern Verhältnisse ab, als über der Erdoberfläche. Betrachtet man hierzu die Erde als Kugel von concentrischen Schichten, von denen jede eine constante Dichte hat; ist Δ_0 die mittlere Dichte der ganzen Erde, so dass beim Halbmesser R ihre Masse $\frac{4}{3} \Delta_0 R^3 \pi$ ist, so ist die Anziehung dieser Masse auf die Masseneinheit an ihrer Oberfläche

$$f \frac{\frac{4}{3} \Delta_0 R^3 \pi}{R^2} = \frac{4}{3} f \Delta_0 R \pi.$$

Steigt man durch eine Schicht von der mittleren Dichte Δ und der Tiefe z vertical nieder, so ist die Anziehung dort nur noch die der Kugel vom Halbmesser $R - z$, ohne die Kugelschale von der Dicke z , welche auf eine Masse in ihrem Innern keine Anziehung ausübt. Die anziehende Masse in der Tiefe z ist daher nur noch

$$\frac{4}{3} \pi (\Delta_0 R^3 - \Delta [R^3 - (R - z)^3])$$

wofür man, da z immer sehr klein gegen R bleibt, setzen kann

$$\frac{4}{3} \pi \Delta_0 R^3 \left(1 - 3 \frac{\Delta}{\Delta_0} \frac{z}{R} \right).$$

Die Anziehung ergibt sich hieraus gleich

$$\frac{4}{3} f \pi \Delta_0 \frac{R^3 \left(1 - 3 \frac{\Delta}{\Delta_0} \frac{z}{R} \right)}{(R - z)^2} =$$

$$= \frac{4}{3} f \pi \Delta_0 R \left[1 + \left(2 - 3 \frac{\Delta}{\Delta_0} \right) \frac{z}{R} \right].$$

Die Abnahme der ohnedies schon sehr kleinen Centrifugalkraft kann vernachlässigt werden. Ist dann g die Beschleunigung der Schwere an der Oberfläche der Erde, so ist sie in der Tiefe z unter dieser

$$g = g_1 \left[1 + \left(2 - 3 \frac{\Delta}{\Delta_0} \right) \frac{z}{R} \right]$$

Airy hat im Jahr 1854 in der Kohlengrube Harton unweit South Shields in einem Höhenunterschiede von 1256 Fuss gefunden, dass die Schwerkraft unten um $\frac{1}{19286}$ grösser war als oben mit einer Unsicherheit von $\frac{1}{270}$ des Ueberschusses, oder dass die Beschleunigung eines Secundenpendels unten 2,24" pro Tag betrug, mit einer Unsicherheit von 0",01. Man sieht, dass man solche Versuche dazu benutzen kann, die mittlere Dichte der Erde zu bestimmen. Mit den angegebenen Werthen und obiger Formel findet man $\frac{\Delta_0}{\Delta} = 2,6367$, während Airy, welcher die Massenvertheilung in der Nähe des Schachtes nicht, wie wir gleichmässig annahm, sondern die vorhandene in Rechnung zog $\frac{\Delta_0}{\Delta} = 2,6266$ und mit der mittleren Dichte 2,50 der durchsunkenen Schichten $\Delta_0 = 6,566$ findet, grösser als diese sich aus Reich's und Baily's Versuchen ergab (Reich fand 5,5832, Baily nach seinen neuesten Rechnungen 5,6747).

Newton hat schon gezeigt, dass ein frei herabfallender Körper von der Verticalen durch seinen Ausgangspunkt etwas nach Osten abweichen müsse. Denkt man sich hierzu die Erde als Kugel vom Halbmesser R , den Körper von der relativen Ruhe gegen die Erde ausgehend in der Höhe h über der Erdoberfläche; ist dann w die Rotationsgeschwindigkeit der Erde und β die geographische Breite des Beobachtungsortes, so ist $w(R + h) \cos \beta$ die absolute Geschwindigkeit, mit welcher der relativ gegen die Erde in Ruhe befindliche Körper sich gegen Osten, der Richtung der Drehung der Erde, bewegt, wenn man von anderen Bewegungen der Erde absieht. Ebenso hat ein Punkt an der Erdoberfläche die östliche Geschwindigkeit $w R \cos \beta$.

Beim Fallen behält nun der Körper seine ganze östliche Geschwindigkeit bei, und eilt also einem an der Oberfläche liegenden Punkte mit der Geschwindigkeit $w h \cos \beta$, der Differenz der beiden obigen, vor.

Er muss also gegen Osten von seinem ursprünglichen Fusspunkte auffallen. Die Mechanik zeigt, dass diese östliche Abweichung, wenn man den Widerstand der Luft ausser Acht lässt, gleich

$$\frac{2}{3} w \cos \beta h \sqrt{\frac{2h}{g}}$$

ist. Eine Formel, welche, um den Luftwiderstand zu beachten, neben der Fallhöhe die beobachtete Fallzeit einführt, giebt etwas kleinere Werthe.

Solche Fallversuche haben Benzenberg und in neuerer Zeit Reich in einem Schachte bei Freiberg angestellt. Bei den Versuchen des Letztern war die Fallhöhe $h = 158,5407^m$; die geographische Breite $50^\circ 53' 22,81''$; die beobachtete Fallzeit 360,59 Tertian. w ist die Rotationsgeschwindigkeit der Erde, welche für eine Secunde mitt-

lerer Zeit $\frac{2\pi}{86164} = 0,000072921$ beträgt. Mit diesen Zahlen geben

obige Formel und die erwähnte zweite, von Olbers herrührende, die östliche Abweichung gleich

27,640 und 27,505 Millimeter,

während das Mittel aus den Beobachtungen

28,396 Millimeter

betrug ¹⁾.

Der fallende Körper muss in der Ebene bleiben, welche durch seinen Ausgangspunkt und den Mittelpunkt der Erde nach Osten geht. Diese wird die Erdoberfläche in einem grössern Kreise schneiden, welcher den durch den Fusspunkt des Abfallpunktes gehenden Parallelkreis berührt. Er muss daher auch etwas nach Süden von diesem Parallelkreise auffallen, aber diese Abweichung wird ganz unmerklich sein. Für den obigen Versuch ergiebt die Rechnung diese südliche Abweichung zu 0,004 Millimeter, während die Versuche im Mittel allerdings mit einer sehr grossen Unsicherheit eine südliche Abweichung von 4,374 Millimeter geben. Auch bei Benzenberg's Versuchen zeigt sich eine solche Tendenz zu einer südlichen Abweichung, welche ihrer Grösse nach durch das Obige nicht erklärt ist, und sich auch nicht dadurch erklärt, das ein Senkel wegen der verschiedenen Richtung der Schwere in verschiedenen Höhen keine gerade Linie bildet, sondern auf unserer Erdhälfte einen schwach nach Norden abweichenden Bogen; es beträgt nämlich diese Abweichung des Endes des Senkels gegen die Verticale durch den Aufhängepunkt bei dem Senkel von 158^m Länge, höchstens 0,01 Millimeter, was mit der oben berechneten Zahl nur eine südliche Abweichung von 0,014 Millimeter erklärt.

Die Translation der Erde um die Sonne giebt eine aber nur unmessbare Aenderung in der Richtung und Grösse der Schwerkraft, welche Aenderung im Laufe eines Tages ihre Periode durchläuft. Sie ist so ganz unbedeutend, weil aus der nahe kreisförmigen Bewegung der Erde um die Sonne eine Centrifugalkraft sich ergiebt, welcher die Anziehung gegen die Sonne im Mittelpunkt der Erde gleich und entgegengesetzt ist, so dass also nur die Differenz dieser Anziehung als zur Schwere mitwirkend sich ergiebt, welche für denselben Körper aus seiner täglichen Näherung und Entfernung von der Sonne beim Tage und der Nacht hervorgeht. Wenn aber auch diese Aenderung ihrer Kleinheit wegen am Senkel und an den Pendelschwingungen sich nicht nachweisen lässt, so tritt sie gleichwohl bei der Ebbe und Fluth des Meeres sehr deutlich auf.

Grösser als die Veränderlichkeit in der Richtung und Grösse der Schwere, welche die Sonne hervorruft, ist diejenige, welche vom Monde

¹⁾ Pogg. Annal. Bd. XXIX, S. 500.

herrührt, weil hier bei der grösseren Nähe des Mondes die oben bezeichneten Differenzen mehr hervortreten. Sie beträgt höchstens $\frac{1}{9504000}$

des Werthes der mittleren Grösse der Schwerkraft, was an den Pendelschwingungen nicht mehr zu erkennen ist, und ebenso wenig in der Richtung der Verticalen. Die Ebbe und Fluth des Meeres aber zeigt, dass diese Veränderlichkeit der Schwere vorhanden, dass die vom Monde abhängige Veränderlichkeit grösser als die von der Sonne abhängige ist, so dass man aus dieser Verschiedenheit das Verhältniss der Masse der Sonne und des Mondes hat bestimmen können.

Die Wirkungen der Schwere sehen wir ausser in dem Falle der schweren Körper und ihrem Drucke auf ihre Unterlage, in der horizontalen Oberfläche schwerer tropfbarer Flüssigkeiten, in der abnehmenden Dichte der Luft bei Erhebung über die Erdoberfläche, in der Wellenbewegung und dem Fliessen tropfbarer Flüssigkeiten. *Hn.*

Schweremesser oder Gravimeter als syn. mit Aräometer (s. d. Art.) wenig gebräuchlich.

Schwererde, syn. für Bariumoxyd oder Baryt.

Schwerpunkt. Hat man für eine Reihe von Massen m, m_1, m_2 etc., welche in Punkten sich befinden, deren Coordinaten für ein rechtwinkeliges Coordinatensystem x, y, z ; $x_1, y_1, z_1 \dots$ sind, einen Punkt x_0, y_0, z_0 durch die Gleichungen:

$$1. \quad x_0 \sum m = \sum m x$$

$$2. \quad y_0 \sum m = \sum m y$$

$$3. \quad z_0 \sum m = \sum m z$$

bestimmt, in welchen sich die Summen auf alle Massen $m, m_1 \dots$ beziehen, so hat dieser Punkt die Eigenschaft, dass das Product aus der Summe aller Massen in seine Entfernung von einer beliebigen Ebene gleich ist der Summe der Producte aus jeder Masse in ihre Entfernung von derselben Ebene. Es ist also durch die Lage dieses Punktes eine charakteristische Eigenschaft der Vertheilung der Massen $m, m_1 \dots$ angegeben. Man nennt diesen Punkt den Massenmittelpunkt des gegebenen Massensystems, oder wenn es sich um die Massen eines geschlossenen Körpers handelt, den Massenmittelpunkt des Körpers.

Um den obigen Satz zu beweisen, sei n die Richtung der Normalen zu der gegebenen Ebene, d der Abstand dieser Ebene von dem Anfangspunkte der Coordinaten x, y, z ; sind $n_0, n, n_1, n_2 \dots$ die Entfernungen des Massenmittelpunktes aus der Masse $m, m_1, m_2 \dots$ von dieser Ebene, so hat man

$$n_0 + d = x_0 \cos(n, x) + y_0 \cos(n, y) + z_0 \cos(n, z)$$

und analog z. B.

$$n_1 + d = x_1 \cos(n, x) + y_1 \cos(n, y) + z_1 \cos(n, z).$$

Multiplircirt man die Gleichungen 1, 2, 3 der Reihe nach mit $\cos(n, x), \cos(n, y)$ und $\cos(n, z)$ und addirt sie, so erhält man mit Hülfe der eben aufgestellten Gleichungen:

$$(n_0 + d) \sum m = \sum (n + d) m$$

$$\text{oder } n_0 \sum m + d \sum m = \sum n m + \sum d m = \sum n m + d \sum m$$

$$\text{oder } n_0 \sum m = \sum n m \text{ welches der oben aufgestellte Satz ist.}$$

Ist nun jede der betrachteten Massen schwer, und ist g die Beschleunigung der Schwere, so hat man zur Bestimmung des Angriffspunktes der Resultirenden aus den Gewichten $mg, m_1g \dots$, welche den einzelnen Massen zukommen, wenn man die Coordinaten dieses Angriffspunktes mit x', y', z' bezeichnet, nach den Lehren der Statik die Gleichungen:

$$\sum mgx = x' \sum mg,$$

$$\sum mgy = y' \sum mg,$$

$$\sum mgz = z' \sum mg,$$

woraus, weil man den constanten Factor g auf beiden Seiten weglassen kann, man $x' = x_0; y' = y_0; z' = z_0$ erhält. Die Resultirende aus den Schwerkraften aller einzelnen Massen geht daher durch den Massenmittelpunkt; dieser heisst deshalb auch der Schwerpunkt des Massensystems oder des Körpers.

Die Gleichungen 1, 2, 3 dienen dazu, die Lage des Massenmittelpunktes oder des Schwerpunktes zu bestimmen. So findet man für gleich dichte Linien, Flächen und Körper den Schwerpunkt einer geraden Linie in ihrer Mitte,

eines Dreiecks im dritten Theile der Höhe von der Grundlinie weg,

eines Parallelogramms in seinem Mittelpunkte,

einer Pyramide um den vierten Theil der Höhe von der Grundfläche entfernt,

eines Kreisbogens in der Halbierungslinie durch den Mittelpunkt des Kreises, von diesem um $r \frac{\sin \alpha}{\alpha}$ entfernt, wo r der Halbmesser des Kreises und $r\alpha$ die halbe Länge des Bogens ist;

eines Kreissectors in derselben Linie um $\frac{2}{3} r \frac{\sin \alpha}{\alpha}$ vom Mittelpunkte entfernt. Diese Entfernung beträgt bei einem concentrischen Ringstücke mit den Halbmessern r und r_1 $\frac{2}{3} \frac{\sin \alpha}{\alpha} \cdot \frac{r^2 + rr_1 + r_1^2}{r + r_1}$,

bei einem Kreisabschnitte $\frac{2}{3} r \frac{\sin \alpha^3}{\alpha - \sin \alpha \cos \alpha}$,

beim Halbkreise $\frac{4r}{3\pi}$;

bei einer Calotte liegt der Schwerpunkt in der Mitte der Höhe der Calotte und ist vom Mittelpunkte des Kreises um

$$r \cos \frac{\alpha^2}{2} \text{ entfernt.}$$

Bei einem Kugelausschnitt beträgt diese Entfernung

$$\frac{3}{4} r \cos \frac{\alpha^2}{2},$$

bei einer concentrischen Kugelschale

$$\frac{3}{4} \frac{r^4 - r_1^4}{r^3 - r_1^3} \cos \frac{\alpha^2}{2},$$

bei einem Kugelabschnitte

$$\frac{3}{4} r \frac{\sin \alpha^4}{2(1 - \cos \alpha) - \sin \alpha^2 \cos \alpha},$$

bei einer Halbkugel $\frac{3}{8} r$.

Empirisch wird die Lage des Schwerpunktes bestimmt durch Anwendung des Satzes: Ist der Schwerpunkt eines schweren Körpers un-

terstützt, so ist er — vorausgesetzt, dass andere Kräfte nicht wirken — im Gleichgewichte. Hängt man also einen schweren Körper an einem Faden auf, so wird sich der Körper so drehen, dass sein Schwerpunkt in die Verticale des Fadens fällt; die verlängerte Richtung des Fadens geht also durch den Schwerpunkt, wenn der Körper ins Gleichgewicht gekommen ist. Hängt man den Körper an einem zweiten Punkte auf, so erhält man eine zweite Linie, welche durch den Schwerpunkt geht. Dieser ist daher der Durchschnittspunkt beider Linien. Kugeln lässt man auf Wasser oder Quecksilber schwimmen, und bestimmt den höchsten Punkt der ruhenden Kugel. In dem Durchmesser durch diesen Punkt liegt der Schwerpunkt.

Ist ein Körper um eine Axe beweglich, welche nicht durch den Schwerpunkt geht, so giebt es für ihn zwei Gleichgewichtslagen; in beiden muss die Verticale durch den Schwerpunkt die Axe schneiden, der Schwerpunkt kann aber über oder unter der Axe liegen. Liegt er oben, so wird die geringste Drehung des Körpers um diese Axe dem Gewichte des Körpers ein Drehmoment nach der Seite hin geben, nach welcher der Körper bereits gedreht ist; das Gewicht des Körpers wird also fortfahren ihn weiter nach dieser Seite hin zu drehen, und wird suchen ihn in die zweite Gleichgewichtslage zu bringen, bei welcher der Schwerpunkt unter der Drehaxe liegt. Befindet sich der Körper in dieser zweiten Gleichgewichtslage, so wird nach einer Drehung das Gewicht des Körpers ihn der verlassenen Gleichgewichtslage wieder zuführen, in welche er durch Schwingungen um diese zurückkehrt. Nach diesem verschiedenen Verhalten des Körpers nennt man die zweite Gleichgewichtslage die stabile, dagegen die erste die instabile oder labile. Geht die Axe durch den Schwerpunkt, so ist die Schwerkraft an diesem Körper in jeder Lage im Gleichgewichte; dieses nennt man wohl auch ein indifferentes Gleichgewicht. Beim stabilen Gleichgewichte liegt der Schwerpunkt möglichst tief, beim labilen möglichst hoch. Darauf, dass für ein stabiles Gleichgewicht der Schwerpunkt möglichst tief liegen muss, beruhen die mancherlei Spielereien, die Burzelmännchen, der berganlaufende Kegel, die chinesische Puppe, welche sich selbst die Treppe hinabstürzt, indem sie absatzweise sich überschlägt.

Wird ein Körper durch beliebige Kräfte bewegt, so bewegt sich sein Schwerpunkt als ob alle Masse in ihm vereinigt wäre, und als ob alle Kräfte parallel zu ihrer Richtung durch den Schwerpunkt gehen würden. Dabei dreht sich der Körper um den Schwerpunkt, wie er sich drehen würde, wenn der Schwerpunkt unbeweglich wäre, und die Kräfte ungeändert an dem Körper wirkten.

Ein schwerer Körper, der im luftleeren Raume hinausgeworfen wird, beschreibt mit seinem Schwerpunkte eine Parabel, wie sie ein einzelner schwerer Punkt beschreiben würde. Dabei dreht er sich um seinen Schwerpunkt, wenn er anfänglich eine solche Drehung erhalten hat. Ist dies nicht der Fall, so bewegt er sich so, dass eine Ebene, welche durch drei bestimmte Punkte des Körpers geht, ihren früheren Lagen stets parallel bleibt, er dreht sich nicht. In der Luft dagegen wirkt der ganze Widerstand der Luft auf Abänderung der Bewegung des Schwerpunktes; zugleich wird aber der Luftwiderstand auch eine Drehung des Körpers um seinen Schwerpunkt hervorrufen, wenn der Körper nicht symmetrisch um eine Linie durch den Schwerpunkt in der

Richtung der Bewegung ist. Diese Drehung giebt dann zu Verschiedenheit des Luftwiderstandes Veranlassung, wodurch rückwärts die Bewegung des Schwerpunktes eine andere wird, wodurch sich z. B. die seitliche Abweichung der Geschosse erklärt.

Erhält eine Billardkugel einen Stoss, so nimmt der Schwerpunkt derselben die Bewegung an, welche er erhalten hätte, wenn der Stoss durch ihn gegangen wäre, zugleich aber fängt die Kugel an sich um den Schwerpunkt zu drehen, als ob dieser beim Stosse festgehalten worden wäre. Bei der Bewegung über das Billard wird die Kugel im Allgemeinen theils rollen, theils gleiten. Dem letzten widersteht die Reibung. Die Bewegung des Schwerpunktes ändert sich dadurch, als ob eine Kraft durch ihn gehen würde, welche der Reibung an Grösse und Richtung gleich ist. Diese kann die Bewegung des Schwerpunktes je nach der Grösse und Richtung der Rotation verzögern oder beschleunigen, auch aus ihrer Richtung ablenken; sie wirkt überdies immer dahin, den das Billard berührenden Punkt der Kugel zur Ruhe zu bringen, oder die Rotation so abzuändern, dass endlich ein einfaches Rollen ohne Gleiten der Kugel eintritt.

Betrachtet man ein System von Massen, welche sich gegenseitig anziehen oder abstossen, wobei zwischen je zwei Massen gleichgrosse aber entgegengesetzte Kräfte wirken, so bewegt sich der Schwerpunkt dieses Systems geradlinig und gleichförmig, oder er ist in Ruhe, weil alle Kräfte, auf ihn übertragen, sich paarweise aufheben. So wird die Bewegung des Schwerpunktes unseres Sonnensystemes eine gleichförmige geradlinige sein müssen, wenn nicht Kräfte von anderen Sonnensystemen sich bei weiter fortgesetzten Beobachtungen zeigen. Eine aufgehängte Locomotive wird durch die Arbeit des Dampfes ihren Schwerpunkt nicht bewegen können, abgesehen von dem kleinen Widerstande, welchen der austretende Dampf erleidet; der Schwerpunkt wird aber durch die Bewegung der Dampfkolben und ihrer Triebstangen seine relative Lage gegen das Gestell periodisch ändern; dieses wird sich also so bewegen, dass der gegen dasselbe bewegliche Schwerpunkt immer in derselben Stelle bleibt.

Hz.

Schwerspath, *Spathum ponderosum*, der gewöhnliche Name des auch als Baryt, Barytspath u. s. w. bezeichneten natürlichen schwefelsauren Baryts (s. 2te Aufl. Bd. II. Abth. 1, S. 679).

Schwerstein syn. Scheelit (s. d.).

Schwertantalerz s. Tantalit.

Schweruranerz s. Uranin.

Schwimmblase ¹⁾. Die Schwimmblase einiger Fische aus der Classe der Knorpelfische, insbesondere aber jene von *Acipenser Huso* (Hausen), *A. Güldenstaedt* (Osseter), *A. stellatus* (gesternter Stör), und *A. ruthenus* (Stalet), bildet getrocknet und präparirt,

¹⁾ Literatur: Th. Martius, Lehrb. d. pharm. Zoologie, S. 68 u. ff. — Otto Berg, Pharm. Waarenkunde, S. 40. — Redwood, Pharmaceutical Journ. T. X, p. 67, 114, 126, 26, 699. — Pereira, ebend. T. XII, p. 343 — Th. Martius Buchner's neues Repertorium, Bd. III, S. 49; Derselbe ebend. Bd. V, S. 49. — Berlin, Archiv d. Pharm. Bd. XLIII, S. 34. — Scherer, Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. XI, S. 46.

einen sehr wichtigen Handelsartikel: die sogenannte Hausenblase (Fischleim, *Colla piscium*, *Ichthyocolla*). Die Hausenblase wird vorzugsweise aus den oben namentlich aufgeführten Fischen gewonnen, jedoch wurden dazu auch hie und da die Schwimmbläsen einiger anderen grossen Fische, wie auch selbst andere Organe derselben, z. B. die Eierstöcke, verwendet. Die Schwimmbläse der erwähnten Acipenserarten, zumal jene von *A. Goldenstaedt*, weniger die der Hausen, liefert die beste Hausenblase. Man erhält sie auf nachstehende Weise: Die frischen Schwimmbläsen werden in heisses Wasser gebracht, sorgfältig von dem daran sitzenden Blute befreit, der Länge nach aufgeschnitten, abgewaschen und dann der Luft ausgesetzt; so zwar dass die innere zarte silberne Haut oben liegt. Nach dem Trocknen entfernt man durch Klopfen und Reiben dieses feine Häutchen, befeuchtet die Schwimmbläse, und bringt sie dann in verschiedene Formen, gewöhnlich Hufeisen-, Herz- oder Leierform. Die im Handel vorkommenden Sorten führen die Namen Ringel- oder Klammernhausenblase, Zungen- oder Blätterhausenblase, und Bücherhausenblase. Die geschätzteste Hausenblase ist die astrachanische, die vom Osseter stammt. Die ostindische Hausenblase stammt, nach Pereira und den in der Londoner Ausstellung vorgelegten Proben, von keiner Acipenserart, sondern von *Polyneemus plebejus*. Die falsche Hausenblase von Para ist keine Schwimmbläse, sondern der getrocknete Eierstock von *Silurus Tarkerii*, einem Fische, der in Paramaribo unter dem Namen Geebagger bekannt ist, und dort häufig an der Seeküste gefangen wird. Die surinamische Hausenblase dagegen soll von *Sciaena rubella* abstammen.

Echte gute Hausenblase ist weiss bis bräunlich, durchscheinend, irisirend, sehr zähe, biegsam, nur in der Richtung der Fasern sehr leicht zerreissbar, geruch- und geschmacklos, und lässt bei der Lösung in Wasser nur etwa 2 Proc. flockigen Rückstand. In Wasser und wässrigem Alkohol quillt sie auf und löst sich bei 30° bis 40° C. Ein Gewichtstheil Hausenblase giebt mit 24 Thln. Wasser beim Erkalten eine schöne durchsichtige Gallerte, beim weiteren Eintrocknen einen fast farblosen Leim. Verfälschungen und Surrogate der Hausenblase sind sehr häufig.

Es ist nur eine chemische Analyse der Hausenblase bekannt, die von John angestellt wurde. Er fand darin: Thierleim 70,6 Proc., Osmazon 16,0 Proc., Milchsäure, Kali-, Natron- und Kalksalze 4,0 Proc., unlösliche Membran 2,5 Proc., Wasser 7,0 Proc. Es bedarf kaum der Erwähnung, dass diese Analyse kaum noch von Werth ist.

Scherer unterwarf die Hausenblase der Elementaranalyse. Er fand: Kohlenstoff 50,5, Wasserstoff 6,9, Stickstoff 18,8, Sauerstoff 23,7, Zahlen, welche mit denen anderer leimgebender Gewebe übereinstimmen. Mulder erhielt ähnliche Zahlen bei der Analyse der Fischleimgelatine.

Die Hausenblase dient zur Bereitung von Gallerten, zum Klären verschiedener Flüssigkeiten und zur Bereitung des englischen Pflasters, zu welchem jedoch jetzt meist weisser Leim verwendet wird. Abgekocht und mit Candiszucker versetzt liefert sie den Mundleim. Ein guter Porcellan- und Steingutkitt wird aus 2 Thln. Hausenblase, 1 Thl. Mastix, $\frac{1}{2}$ Thl. Gummi Ammoniacum, in 22 Thln. Weingeist aufgelöst, bereitet. Nach den Mittheilungen von Th. Martius

werden in England, wo man Gelées sehr gern genießt, zur Bereitung derselben, so wie zum Klären des Porters reichliche Mengen consumirt. Um den Fischleim schneller zur Lösung zu bringen, existiren in London mehrere durch Dampfmaschinen getriebene Anstalten, in welchen die verschiedenen im dortigen Handel vorkommenden Hausblasensorten in warmen Wasser eingeweicht, gereinigt und dann zwischen stählernen Walzen zu langen dünnen Blättern ausgewalzt werden, welche durch Zirkelmesser zu Fasern von beliebiger Dicke zerschnitten werden können (*isinglass*). G.-B.

Schwimmkiesel, Schwimmstein, *Quartz nectique*, *Silice nectique*, *Spongiform Quartz*, ein eigenthümliches Mineral, welches knollen- und nierenförmige Stücke, die im Inneren zum Theil zellig sind, bildet, auch als Ueberzug vorkommt und wesentlich aus Kieselsäure besteht. Man hat dieses Mineral, weil es einige Procent Wasser enthält, als eine Abänderung des Opal betrachtet, doch dürfte das Wasser nur hygroskopisches sein, und somit der Schwimmkiesel nur eine Varietät des Quarzes bilden. Er zeichnet sich durch seine scheinbare grosse Leichtigkeit aus, indem er vermöge seiner lockeren Beschaffenheit auf dem Wasser so lange schwimmt, bis er genügend Wasser eingesaugt hat und dann untersinkt. Er ist matt, undurchsichtig oder an den Kanten durchscheinend, gelblich- bis graulichweiss oder gelblich-grau, rauh und mager anzufühlen und scheinbar weich bis zerreiblich, da die kleinsten Theilchen nur lose verbunden sind. Vor dem Löthrohre und gegen Säuren verhält er sich wie Quarz, mit Säuren jedoch auch schwach brausend in Folge eingemengten kohlensauren Kalks. Er findet sich besonders ausgezeichnet bei St. Ouen bei Paris und enthält, nach Ehrenberg's Untersuchungen, Kieselpanzer von Infusorien. K.

Schwitzen, ein Ausdruck, der bei verschiedenen chemisch-technischen Operationen gebraucht wird, meistens um eine in Folge einer chemischen Reaction eingetretene Erwärmung anzuzeigen (vergl. unter Leder, Bd. IV, S. 796 und Malz, Bd. V, S. 79 u. a.).

*Scilla maritima*¹⁾. Die fleischige Zwiebel von *Scilla maritima*, zu den Liliaceen gehörend, wächst wild an den Küsten des Mitteländischen Meeres; sie ist officinell und daher seit älteren Zeiten vielfach chemisch untersucht, unter anderen früher von Vogel und von Buchner, später von Tilloy, Wittstein und von Landerer. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind jedoch sehr unbefriedigend.

Die Zwiebel enthält ätherisches Oel, eine scharfe Substanz, einen bitteren Stoff, Schleim, Zucker und, nach Landerer, auch Amylum, Fett, phosphorsauren und citrinsauren und vielleicht weinsauren Kalk.

Bei der Destillation der Zwiebeln mit Wasser wird ein ätherisches Oel erhalten, es ist dünnflüssig, wenig gefärbt, riecht durchdringend unangenehm, dem Knoblauchöl ähnlich, nach Anderen dem Senföl ähnlich, verursacht ein Brennen auf der Haut, ebenso wirkt seine weingeistige Lösung.

¹⁾ Buchner, Döbereiner's Jahrbuch. 1811. S. 1. — Vogel, Annal. de chim. T. LXXXIII, p. 147; Schweigger's Journ. Bd. VI, S. 101. — Tilloy, Journ. de pharm. T. XII (1826), p. 635; [3.] T. XXIII, p. 406; Pharm. Centralbl. 1854. S. 93. — Landerer, Buchner's Report. Bd. XLVII, S. 442; Bd. XCV, S. 259.

Die scharfe harzartige Substanz der Zwiebel ist nicht flüchtig, löslich in Alkohol, aber unlöslich in Aether, sie ist scharf und wirkt giftig.

Der Bitterstoff der Meerzwiebel ist das sogenannte Scillitin (s. Bd. V, S. 147); dem früher darüber Gesagten ist Folgendes hinzuzufügen. Marais zieht zur Darstellung desselben die getrocknete Zwiebel mit 90grädigem Alkohol aus, setzt dann Kalkmilch hinzu und schüttelt mit Aether, so lange dieser noch Bitterstoff aufnimmt. Von der klaren Flüssigkeit wird nach dem Absetzen der Aether abdestillirt, der Rückstand verdampft und zur Entfernung von Fett mit 90procentigem Alkohol ausgezogen, bei dessen Verdunstung Scillitin in gelblich weissen Blättchen zurückbleiben soll.

Nach Walz scheidet sich das Scillitin ab, wenn man das alkoholische Extract der Zwiebel mit Wasser anreibt, dann mit Wasser verdünnt und stehen lässt.

Das Scillitin soll stickstoffhaltend sein, alkalisch reagiren und mit Essigsäure eine Verbindung bilden; es schmilzt beim Erhitzen und zersetzt sich. Seine Lösung wird durch Tannin hellgelb, durch Eisenchlorid orange gelb und durch Platinchlorür gelb gefärbt. Es wird durch Ammoniak und durch kohlen-saures Kali zersetzt, wobei seine Bitterkeit zerstört wird. Concentrirte Schwefelsäure löst es mit schön rother Farbe, auf Zusatz von Wasser scheidet sich ein grüner Niederschlag aus. Concentrirte Salpetersäure giebt damit eine rothe Lösung, die durch Wasser nicht gefällt wird. Salzsäure wirkt nicht auf Scillitin ein.

Righini vermuthet, dass das Scillitin unreines Veratrin sei, doch ist das nur eine nicht weiter begründete Annahme; das Scillitin gehört jedoch auch zu den narkotisch scharfen Giften, in Gaben von 0,03 bis 0,04 Grm. soll es heftige Entzündung der Verdauungsorgane hervorbringen; bei der endosmotischen Anwendung wirkt es rein narkotisch.

Die Angaben darüber, ob Stärkmehl in den Meerzwiebeln enthalten sei, sind widersprechend; diese enthalten aber auch gährungsfähigen Zucker, und man benutzt die zerquetschten Zwiebeln in Griechenland, um durch Gährung daraus Branntwein darzustellen; die Ausbeute soll jedoch viel bedeutender sein, wenn die Masse vor der Gährung mit Salzsäure behandelt wird; aus 100 Maass Meerzwiebeln sollen 2 Maass Branntwein von 36° B. erhalten werden. Durch Rectification des sehr fuseligen Branntweins erhält man ein ätherisches Oel, das zum Theil erst bei der Gährung entstanden ist; dieses Fermentoleum ist aber ganz verschieden von dem ursprünglich in den Zwiebeln enthaltenen ätherischen Oele (Landerer).

Das Fett der Meerzwiebeln soll geschmacklos, in Aether löslich, in Alkohol unlöslich sein, es ist nicht näher untersucht, so wenig wie die Aschenbestandtheile. Fe.

Scillitin s. *Scilla maritima*.

Scirpus. Die Asche von *Scirpus lacustris* ist von Fleitmann ¹⁾ und von Schulz-Fleeth ²⁾ untersucht; sie enthält nach Abzug von Kohle in 100 Thln.:

¹⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LVIII, S. 391. — ²⁾ Pogg. Annal. Bd. LXXXIV, S. 89; Pharm. Centrall. 1851 S. 868.

| | | |
|-------------------------|------|------|
| Kali | 15,3 | 9,7 |
| Natron | — | 5,0 |
| Kalk | 7,3 | 7,0 |
| Magnesia | 2,6 | 2,3 |
| Eisenoxyd | 1,17 | 0,24 |
| Schwefelsäure | 4,8 | 5,5 |
| Kieselsäure | 28,1 | 16,5 |
| Kohlensäure | — | 7,9 |
| Phosphorsäure | 9,5 | 4,8 |
| Chlornatrium | 27,3 | 10,1 |
| Chlorkalium | 3,9 | — |

Fe.

Scleretinit s. Skleretinit.

Sclerinit s. Sklerinit.

Scolexeros von Pargas in Finnland ist, nach Nordenskiöld's Analyse ¹⁾, eine Varietät des Labradorits.

Scolezit s. Skolezit.

Scoparin nennt Stenhouse ²⁾ einen krystallinischen Farbstoff, welcher in dem Kraute des Besenginsters, *Spartium scoparium*, Familie der *Papilionaceen* enthalten ist. Formel = $C_{21}H_{11}O_{10}$.

Man erhält diesen Körper auf folgende Art: Die zerkleinerte Pflanze wird mit Wasser ausgekocht; das durch Abdampfen eingeeengte Decoct gesteht beim Erkalten zu einer von Chlorophyll grün gefärbten Gallerte, welche von einer flüchtigen Pflanzenbase, dem Spartein, einen sehr bitteren Geschmack hat und das Scoparin einhüllt. Letzteres wird durch wiederholtes Auflösen der Gallerte in kochendem Wasser, welchem etwas Salzsäure zugesetzt worden, und Erkaltenlassen rein gewonnen. Man kann auch den beim Erkalten der wässerigen Lösung sich zuerst ausscheidenden Antheil vorwegnehmen und das später sich absondernde Scoparin für sich sammeln.

Das im Vacuum oder bei 100°C. getrocknete Scoparin ist eine grünlichgelbe spröde amorphe Masse ohne Geschmack und Geruch. Es reagirt neutral, ist in kaltem Wasser und Weingeist schwer, in den kochenden Flüssigkeiten leichter löslich. Auch von kohlensauern und ätzenden Alkalien, von Baryt- und Kalkwasser wird es gelöst. Die wässerige und weingeistige Lösung ist gelbgrünlich, die in Alkalien intensiv gelbgrün. Aus der letztern durch Salzsäure oder Essigsäure gefällt, ist es weiss. Der gewaschene Niederschlag giebt mit kochendem Wasser wieder eine rein hellgelbe Lösung, welche bei sehr langsamem Erkalten das Scoparin zum Theil in gelben sternförmigen Krystallen, theils als Gallerte absetzt. Am besten erhält man Krystalle durch freiwilliges Verdunsten der alkoholischen Lösung. Die Krystalle, mit einer unzureichenden Menge starken Alkohols gekocht, lösen sich theilweise auf, der Rest zeigt sich aber dann sehr schwer löslich in Wasser und Weingeist. Durch Behandeln desselben mit Ammoniak und Ausfällen mit Essigsäure wird ihm die ursprüngliche Löslichkeit und die Fähigkeit, aus heissem Wasser beim Erkalten zu krystallisiren,

¹⁾ Schweigg. Journ. Bd. XXXI, S. 417. — ²⁾ Annal. d. Chem. u. Pharm. Bd. LXXVIII, S. 1 etc.

wiedergegeben. In gewissem Grade löst sich das Scoparin auch in concentrirten Säuren, zersetzt sich aber beim Kochen dieser Lösungen, sowie der in alkalischen Flüssigkeiten. Salpetersäure verwandelt das Scoparin in Pikrinsäure. Von Chlorkalk wird es dunkelgrün, von Brom braungrün gefärbt, ohne damit eine krystallinische Verbindung zu bilden. Die Lösungen desselben geben mit neutralem und basisch-essigsauerm Blei grüngelbe flockige Niederschläge; von salpetersauerm Silber und Quecksilberchlorid werden sie nicht gefällt.

Das Scoparin wirkt in Dosen von 5 — 6 Gran als starkes Diureticum.

Wp.

Scorbutgras s. Cochlearia.

Scordiin, Scordiumbitter nennt Winckler¹⁾ einen bitteren Stoff, welcher sich im Lachenknoblauch, *Teucrium Scordium*, Familie der *Labiatae* findet. Man erhält denselben auf folgende Weise: die Pflanze wird mit Alkohol ausgezogen, die Flüssigkeit mit $\frac{1}{8}$ Wasser gemischt und der Alkohol abdestillirt. Das im wässrigen Residuum ausgeschiedene Chlorophyll wird abfiltrirt, dann verdünnt man mit Wasser, fällt mit essigsauerm Blei, entfernt den Ueberschuss des Bleis mit Schwefelsäure und diese mit kohlen-sauerm Kalk, filtrirt und bringt im Wasserbade zur Trockne. Aus dem Rückstande zieht warmer Aether den Bitterstoff aus, welcher beim Verdunsten desselben zurückbleibt. Mit kaltem Wasser gewaschen stellt er eine honiggelbe fast durchsichtige Masse dar, die, völlig ausgetrocknet, sich zu einem weissen Pulver zerreiben lässt. Er ist unkrystallisirbar, schmeckt angenehm aromatisch und bitter, schmilzt in der Wärme zu einem blassgelben öligen Liquidum, und zersetzt sich in höherer Temperatur. In kaltem Wasser ist er unlöslich, heisses bekommt davon einen bitteren Geschmack, kalter Aether löst ihn wenig, kalter Alkohol hingegen leicht. Verdünnte Säuren sind ohne Wirkung. Concentrirte Salpetersäure löst das Scordiumbitter leicht auf, concentrirte Schwefelsäure färbt es rothbraun. Die durch Aetzkali hervorgebrachte gelbe Lösung wird bald braun.

Wp.

Scordiumbitter s. Scordiin.

Scorilith s. Skorilith.

Scorodit s. Skorodit.

Scorzonera. Die Wurzeln der *Scorzonera hispanica* L. aus der Familie der Cichoraceen, enthalten Stärkmehl.

Scrophulacrin }
Scrophularesin } s. unter Scrophularia.

Scrophularia. Kropfwurzel. Scrophelkraut. Die Pflanze erhielt ihren Namen nach der Form der Wurzel, in der man auch der Gestalt wegen ein Heilmittel gegen Halsgeschwülste gefunden zu haben glaubte. Walz²⁾ hat zwei Species untersucht, die *Scrophularia aquatica* und *Scrophularia nodosa*.

¹⁾ Repert. f. d. Pharm. Bd. XXXVIII, S. 252.

²⁾ Jahrb. f. prakt. Pharm. Bd. XXVI, S. 296; Bd. XXVII, S. 12.

Scrophularia aquatica L. Diese Pflanze wächst an sehr feuchten Stellen, an Wassergräben und ähnlichen Plätzen; das Kraut war früher officinell unter dem Namen *Herba Betonicae aquaticae*. Die während der Blüthe gesammelte Pflanze verliert beim Trocknen $\frac{4}{5}$ ihres Gewichtes an Wasser; die getrocknete Pflanze der Dampfdestillation unterworfen, giebt ein schwach saures Destillat, das mit Baryt gesättigt sich röthlich färbt; die auf dem Destillat schwimmende Fetthaut wird durch Aufgiessen von Aether gelöst; beim Verdampfen des Aethers bleibt eine gelbliche fettartige Substanz zurück, welche den Geruch des Krautes in hohem Grade zeigt; beim langsamen Verdunsten des Aethers bildet sie 4 bis 5 Millim. lange Nadeln, Walz nennt sie *Scrophularosmin*; Eigenschaften sind nicht weiter angegeben. Das beim Abdampfen der neutralisirten Flüssigkeit bleibende Barytsalz bildet durch Umkrystallisiren aus Wasser (worin es sich nicht vollständig löst) und Behandeln mit Thierkohle gelblich weisse zerfliessliche Krystallmassen; diese enthalten auf 76,5 (1 Aeq.) Baryt 254,0 Säure, die eigenthümlich sein soll, aber nicht näher untersucht ist.

Die wässerige Abkochung der Pflanze wird mit Bleizuckerlösung, das Filtrat davon mit Bleiessig gefällt; aus der von dem Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit wird zuerst das überschüssige Bleioxyd durch kohlen-saures Natron gefällt, und nach Abscheidung des kohlen-sauren Bleioxyds Gerbsäure zugesetzt; der Gerbstoffniederschlag wird mit Alkohol ausgezogen, worin er sich nur zum Theil löst, während Pflanzenleim zurückbleibt; der weingeistige Auszug wird mit geschlämmter Bleiglätte digerirt zur Entfernung alles Gerbstoffs; beim Verdunsten des Filtrats bildet sich eine schuppig-krystallinische Haut, aus der Aether einen harzartigen kratzenden Stoff löst, den Walz *Scrophularerin* nennt, während Wasser einen bitter schmeckenden Körper löst, das β *Scrophularin*; es bleibt dann ein in Wasser und Aether unlöslicher harziger Rückstand, das *Scrophularresin*, das einen kratzenden Geschmack zeigt.

Der Bleizuckerniederschlag enthielt Gerbstoff, Aepfelsäure, Farbstoff, Chlorophyll und Harz; Bleiessig fällt Gummi, Pektin, Harz und Pflanzenleim. In der vom Gerbstoffniederschlag abfiltrirten Flüssigkeit blieb neben Gummi noch etwas Zucker.

Wird die wässerige Abkochung der Pflanze nach dem Abdampfen zur Extractconsistenz mit absolutem Alkohol behandelt, so löst dieser β *Scrophularin*, *Scrophularerin*, Harz, Gerbstoff u. s. w.; im Rückstand bleibt neben Gummi, Pektin u. s. w. eine humusartige Substanz. Das β *Scrophularin*, der Bitterstoff der *Scrophularia aquatica*, ist dem α *Scrophularin* der *Scrophularia nodosa* (s. unten) sehr ähnlich, scheint aber verschieden in Geschmack und in seiner Löslichkeit, die wässerige Lösung giebt mit Gerbsäure einen weissen flockigen Niederschlag.

100 Thle. der getrockneten Pflanze geben 7,8 Thle. Asche (Zusammensetzung s. unten).

Scrophularia nodosa L. Diese in manchen Gegenden häufig an Gräben und Flussufern wachsende Pflanze ward früher in Abkochung innerlich und äusserlich gegen Kröpfe, Drüsengeschwülste u. s. w. verwendet. Die junge Pflanze verliert beim Trocknen $\frac{4}{5}$ ihres Gewichtes an Wasser; die frisch getrocknete Pflanze im Dampfapparat mit Wasser destillirt gab ein saures Destillat, auf dem eine fettartige Haut schwamm, die mit Aether behandelt, *Scrophularosmin* gab. Das wässerige Destillat

enthielt, nach Walz, Propionsäure neben wenig Essigsäure. Nachdem die Pflanze sammt Wurzeln getrocknet ein Jahr lang aufbewahrt war, zeigte sich das Destillat viel stärker sauer, und enthielt jetzt mehr als die Hälfte Essigsäure. Aus der wässerigen Abkochung des Krautes fällt Bleizucker neben unorganischen Säuren, Weinsäure, Aepfelsäure, Citronsäure, eisengrüne Gerbsäure, braunen Farbstoff, humusartige Substanz, Chlorophyll und ein in Aether unlösliches gelbrothes Harz. Aus der von dem Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit fällt Bleiessig ausser den angeführten Säuren Gummi, Stärkmehl und Pektin. Die von dem Bleiniederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird dann (wie oben bei *Scrophularia aquatica* angegeben) mit kohlensaurem Natron behandelt, die Lösung mit Gerbstoff gefällt, der Niederschlag mit Weingeist behandelt und die weingeistige Lösung mit geschlämmtm Bleioxyd digerirt. Beim freiwilligen Verdunsten des Filtrats scheidet sich dann α Scrophularin in krystallinischen Schuppen ab, die durch Behandeln mit Aether von einem gelben Harz befreit werden. Das α Scrophularin löst sich langsam in Wasser, die Lösung schmeckt bitter und wird durch Gerbstoff in weissen Flocken gefällt.

Wird die mit Wasser ausgekochte Pflanze getrocknet, dann mit Alkohol ausgezogen und das Filtrat verdampft, so bleibt eine grünbraune harzartige Masse von bitterem Geschmack zurück, die sich nur theilweise in Wasser löst; der darin unlösliche Theil löst sich zum Theil in Alkohol; die alkoholische Lösung mit Bleizucker gefällt und dann mit Schwefelwasserstoff behandelt, giebt nach dem Filtriren und Abdampfen ein bräunliches Pulver, dem Wasser geringe Mengen Scrophularin entzog; aus dem Rückstand löst absoluter Aether ein Harz mit goldgelber Farbe, das beim Verdampfen der ätherischen Lösung theils in Form gelblichweisser Krystalle, theils als bräunlichgelbe schmierige Masse zurückbleibt; die letztere wird bei längerem Stehen auch krystallinisch. Das Harz ist löslich in Weingeist wie in Aether, aber unlöslich in Wasser, es schmilzt beim Erhitzen.

100 Thle. der getrockneten *Scrophularia nodosa* geben 7,5 Asche.
100 Thle. Asche enthielten, von:

| | <i>Scrophularia aquatica.</i> | <i>Scrophularia nodosa.</i> | |
|--------------------------|-------------------------------|-----------------------------|----|
| Kali | 2,3 | 4,4 | |
| Natron | — | 13,1 | |
| Kalk | 15,2 | 25,5 | |
| Magnesia | 5,8 | 13,1 | |
| Eisenoxyd | 1,3 | 1,0 | |
| Chlornatrium | 24,3 | 6,2 | |
| Schwefelsäure | 4,1 | 3,1 | |
| Phosphorsäure | 25,3 | 13,0 | |
| Kohlensäure | 8,0 | 15,2 | |
| Kieselsäure | 7,0 | 4,5 | |
| Kohle und Sand | 7,0 | 0,8 | Fe |

Scrophularin }
Scrophularosmin } s. unter Scrophularia.

Scutellarin hat Cadet de Gassicourt¹⁾ einen Körper ge-

¹⁾ Journ. de Pharm. 1824, T. X, p. 432; Repert. f. d. Pharm. Bd. XIX, S. 363.

nannt, welcher in *Scutellaria lateriflora*, Familie der *Labiatae*, vorkommt. Er bildet eine zerfliessliche hellbraune, in Wasser und Alkohol lösliche Masse, die den Geruch und Geschmack antiscorbutischer Pflanzen besitzt und sich verflüchtigen lässt. Eine genauere Charakteristik des Stoffes fehlt. Die Pflanze enthält ausserdem fettes grünlich gelbes Oel, ätherisches Oel, ein wenig Bitterstoff, Chlorophyll, schleimige, zuckerartige und adstringirende Substanz und Eiweiss. Wp.

Scyllit. Eine noch nicht näher untersuchte, (1858) von Friedrichs und Städeler¹⁾ entdeckte, dem Inosit verwandte Substanz. Der Körper enthält weder Schwefel noch Stickstoff; näher ist aber bis jetzt seine Zusammensetzung nicht ermittelt, möglich dass er auch dieselbe Zusammensetzung wie Inosit hat, dem er sich auch dem Vorkommen nach ähnlich verhält, denn während Inosit sich in grösserer Menge in den Nieren gesunder Menschen und höherer Thiere findet, kommt der Scyllit hauptsächlich in den Knorpelfischen und zwar vorzugsweise in der als *Plagiostomen* bezeichneten Abtheilung derselben vor (Rochen, Hayfisch, Seekatze). Er findet sich am reichlichsten in den Nieren des Rochen und des Hays, sowie auch in der Milz und Leber des ersteren und in der Leber und den Kiemen des letzteren.

Zur Darstellung von Scyllit werden die betreffenden Organe des Hayfisches (*Scyllium canicula*), des Rochen (*Raja Batis* und *clavata*), oder des kleinen Dornhais (*Spinax acanthias*) mit grobem Glaspulver zerrieben, mit Weingeist wiederholt angerührt, abgepresst und die filtrirten Auszüge verdunstet, der Rückstand mit Wasser behandelt und das Filtrat wieder verdunstet. Nach dem Behandeln des rückständigen Syrups mit absolutem Alkohol wird der darin unlösliche Theil in Wasser gelöst und der freiwilligen Verdunstung überlassen, wobei sich Krystalle von Taurin und Scyllit abscheiden. Man reinigt diese Krystalle durch Filtrirpapier von der Mutterlauge, und fällt dann den Scyllit aus ziemlich concentrirten Lösungen durch Bleiessig, wobei sich eine Bleiverbindung des Scyllit abscheidet, die nach dem Auswaschen durch Schwefelwasserstoff zersetzt wird.

Der Scyllit krystallisirt in harten wasserfreien glänzenden monoklinometrischen Prismen, deren Basis auf die scharfe Kante aufgesetzt ist; zuweilen sind die Krystalle tafelförmig, bei rascher Abscheidung dem Inosit ganz ähnlich; sie schmecken schwach süsslich, verändern sich nicht an der Luft, auch nicht beim Erwärmen, lösen sich in Wasser schwieriger als Inosit, sind unlöslich in Weingeist. Der Scyllit schmilzt ziemlich schwer und verkohlt erst bei stärkerer Hitze unter Entwicklung saurer nach verbranntem Zucker riechenden Dämpfe, an der Luft erhitzt verbrennt er mit heller Flamme unter Zurücklassung von Kohle. Der Scyllit löst sich in Salpetersäure von 1,3 specif. Gewicht erst beim Kochen, aber ohne Zersetzung, und Weingeist scheidet ihn wieder unverändert ab. Concentrirte Schwefelsäure wirkt erst beim stärkeren Erhitzen zersetzend auf Scyllit ein, es entwickelt sich schwellige Säure, und die Lösung wird zuerst gelb, dann roth und rothbraun. Mit concentrirter Natronlauge gekocht, färbt er sich nicht und reducirt auch nicht die alkalische Kupferlösung.

Die wässerige Lösung von Scyllit ist neutral, sie wird in mässig

¹⁾ Journ. f. prakt. Chem. Bd. LXXIII, S. 48; Chem. Centralbl. 1858, S. 372; Jahresber. v. Kopp u. Will. 1858, S. 556.