

Verbindungen des Schwefels und Selens mit andern Elementen.

Der Schwefel und das Selen schliessen sich, ungeachtet beide in der Abtheilung der brennbaren Elemente stehen und sich durch ihre physischen Eigenschaften von dem nicht-brennbaren Chlor, Brom, Jod u. s. f. höchst verschieden zeigen, doch unmittelbar an das Chlor, Brom, Jod u. s. f. an. Gerade wie das Chlor u. s. f., bilden Schwefel und Selen, sowohl mit dem Wasserstoff als mit dem Sauerstoff Säuren, und schon die Uebereinstimmung in dieser Hinsicht muss nothwendig auch eine grosse Analogie in den übrigen chemischen Verhältnissen des Schwefels und Selens einerseits, und des Chlors, Broms, Jods andererseits begründen, insofern dadurch die Verbindungen des Schwefels und Selens auch mit andern Elementen, zu dem Wasser, welches bei den meisten chemischen Verbindungen und Trennungen eine so grosse Rolle spielt, in dieselbe Beziehung gesetzt werden, wie die entsprechenden Verbindungen des Chlors u. s. f. Werden nemlich die Schwefel- und Selen-Verbindungen durch Wasser zersetzt, so bildet sich entweder eine Wasserstoffsäure, oder ein wasserstoffsaures Oxyd, d. h. eine salzartige Verbindung, gerade wie dieses bei den Verbindungen des Chlors u. s. f. der Fall ist. — Bei der Auseinandersetzung der allgemeinen chemischen Verhältnisse des Schwefels und des Selens werde ich übrigens blos den Schwefel berücksichtigen, weil das Selen in den meisten Beziehungen mit demselben übereinkommt.

Der Schwefel verbindet sich mit fast allen Elementen; nur kennt man keine Verbindung desselben mit Fluor und Stickstoff, d. h. es ist keine Verbindung bekannt, die blos aus Schwefel und Stickstoff oder Fluor bestünde, ob es gleich mehrere zusammengesetztere Verbindungen gibt, welche Schwefel und Stickstoff enthalten (z. B. schwefelsaures Ammoniak) und selbst solche, die Schwefel und Fluor enthalten.

Bei weitem die meisten, mit Schwefel überhaupt verbindbaren Elemente lassen sich zugleich *direct* mit demselben verbinden; bei einigen jedoch, wie z. B. bei dem Gold, muss die Verbindung auf Umwegen bewerkstelligt werden. Die Verbindung des Schwefels mit mehreren Elementen ist von einer Feuerentwicklung begleitet; z. B. die Verbindung des Schwefels mit Phosphor, mit verschiedenen Metallen, wie Kalium, Kupfer, Eisen, Zinn u. s. f. — Die Verbindungen des Schwefels mit den Metallen sind denen des Chlors u. s. f. insofern analog, als auch sie durch Wasserzersetzung in schwefelwasserstoffsäure Metalloxyde sich verwandeln können. Es gibt jedoch eine weit geringere Anzahl im Wasser löslicher Schwefelmetalle, als es im Wasser lösliche Chlormetalle gibt, und die Mehrzahl der Salzbasen wird durch Schwefelwasserstoff in Wasser und Schwefelmetall entschieden zersetzt. In Beziehung auf die im Wasser löslichen Schwefelmetalle können wiederum die beiderlei bei dem Chlor angeführten Ansichten geltend gemacht werden: Lösen sich die Schwefelmetalle als solche, oder als hydrothionsäure Metalloxyde (als wirkliche Salze) im Wasser auf?

Der Schwefel verbindet sich, wie das Chlor u. s. f., mit den meisten metallischen und nicht-metallischen Elementen in mehreren Verhältnissen; häufig entsprechen diese Verbindungen den Salzbasen oder Säuren, welche dasselbe Element mit Sauerstoff oder Wasserstoff bildet, d. h. sie sind so zusammengesetzt, dass wenn die Verbindung durch Wasser zersetzt wird, entweder der Wasserstoff des Wassers mit dem Schwefel zu Schwefelwasserstoff, der Sauerstoff desselben aber mit dem andern Element zu Salzbasis oder Säure sich verbindet (Schwefelkalium gibt Schwefelwasserstoff und Kali, Schwefelphosphor aber Schwefelwasserstoff und phosphorige Säure), oder dass (was der viel seltener Fall ist) der Schwefel mit dem Sauerstoff des Wassers zu Säure, und das andere Element mit dem Wasserstoff des-

selben ebenfalls zu Säure sich verbindet (Chlorschwefel). Es gibt aber Fälle, in welchen der Schwefel eine weit grössere Anzahl von Verbindungen mit einem Element eingeht, als dieses mit Sauerstoff Salzbasen oder Säuren, oder überhaupt Verbindungen bildet; so mit Eisen, Kalium und Natrium. Wenn dann solche Schwefelverbindungen, wie es namentlich bei denen des Kaliums der Fall ist, sämmtlich im Wasser löslich sind, so könnte dieses als ein Einwurf gegen die Ansicht geltend gemacht werden, dass diese Verbindungen als schwefelwasserstoffsäure Salze sich im Wasser lösen: aber gerade bei dem Schwefel findet das besondere Verhalten statt, dass er sich mit dem Wasserstoff in zwei Verhältnissen verbindet, und dass diejenige Wasserstoffverbindung, welche die grösste Menge Schwefel enthält, der höchsten Schweflungsstufe des Kaliums proportional, d. h. so zusammengesetzt ist, dass wenn dieses Schwefelkalium durch Wasser sich zersetzt, jene Wasserstoffverbindung des Schwefels — eine in isolirtem Zustand ölartige Flüssigkeit, der sogenannte Wasserstoffschwefel oder hydrothionige Säure — und Kali entstehen. Die niederste Schweflungsstufe des Kaliums aber ist ebenfalls dem Wasser proportional, d. h. so zusammengesetzt, dass sie durch Wasserzersetzung in die gewöhnliche Verbindung des Wasserstoffs mit Schwefel (Schwefelwasserstoff, Hydrothionsäure) und in Kali zerfällt. Man kann daher alle Auflösungen der verschiedenen Schweflungsstufen des Kaliums in Wasser als hydrothionsaure und hydrothionigsäure Salze und als Gemenge dieser beiden Salze betrachten. Würde der Schwefel mit Wasserstoff nur eine einzige in isolirtem Zustand darstellbare Verbindung bilden, so würde die Ansicht, dass die Schwefelmetalle als solche sich im Wasser lösen, wegen ihrer grösseren Einfachheit allerdings vor der andern, nach welcher sie sich als schwefelwasserstoffsäure Salze lösen, den Vorzug verdienen, weil man in letzterem Fall eine oder

mehrere Schwefelwasserstoffsäuren anzunehmen hätte, die nicht in isolirtem Zustand dargestellt werden, sondern nur in Verbindung mit Salzbasen existiren könnten.

Auch in seinem Verhalten zu Metalloxyden zeigt sich der Schwefel dem Chlor u. s. f. sehr analog, nur bringt der Umstand, dass der Schwefel zum Sauerstoff eine weit grössere Verwandtschaft hat als das Chlor u. s. f., einige Verschiedenheiten in dem Verhalten des Schwefels einerseits und des Chlors u. s. f. andererseits zu den Metalloxyden hervor. Auf solche Metalloxyde, die den Sauerstoff in sehr inniger Verbindung enthalten, wie die Erden, zeigt der Schwefel gar keine Einwirkung. Leichter reducirbare Metalloxyde, wie die meisten eigentlichen (schweren) Metall-oxyde, werden durch Erhitzen mit Schwefel in Schwefelmetall und schwefligsaures Gas zersetzt, weil der Sauerstoff unter diesen Umständen nothwendig mit Schwefel sich verbinden muss, während, wenn Chlor unter ähnlichen Umständen zersetzend auf ein Metalloxyd einwirkt, der entwickelte Sauerstoff sich nicht mit Chlor verbinden kann, indem eine Verbindung des Chlors mit Sauerstoff bei höherer Temperatur gar nicht möglich ist. Wirkt dagegen Schwefel auf Metalloxyde ein, deren Metalle sehr geneigt sind, sich mit demselben zu verbinden, und die zugleich eine grosse Verwandtschaft zu Säuren haben, wie die Alkalien, so ist das Resultat im Allgemeinen dasselbe, wie wenn Chlor u. s. f. auf solche Metalloxyde bei Gegenwart von Wasser einwirkt: es bildet sich nemlich ein Schwefelmetall und eine Verbindung des Metalloxyds mit einer Sauerstoffsäure des Schwefels. Der Unterschied ist allein der, dass beim Schwefel dieser Erfolg auch bei Abwesenheit von Wasser und bei Einwirkung einer höheren Temperatur statt findet, während beim Chlor Wasser zugegen seyn muss. Der Grund davon ist offenbar der, weil die Verwandtschaft des Schwefels zum Sauerstoff und der Schwefelsäure zum Alkali viel grö-

ser ist, als die Verwandtschaft des Chlors zum Sauerstoff und der Chlorsäure zum Alkali; durch höhere Temperatur werden die chlorsauren Alkalien in Sauerstoffgas und Chlor-
metall zersetzt, können sich also unter diesen Umständen gar nicht bilden, während die schwefelsauren Alkalien durch Hitze nicht zersetzt werden. — Wirkt Schwefel auf ein Alkali bei Abwesenheit von Wasser und bei höherer Temperatur ein, so bildet sich *schwefelsaures* Alkali und Schwefelmetall; wirkt er dagegen bei Gegenwart von Wasser und bei blos gelindem Erhitzen ein, so bildet sich eine Verbindung von Alkali mit einer weniger Sauerstoff enthaltenden Säure des Schwefels, nemlich *unterschwefligsaures* Alkali und Schwefelmetall. Da ferner mehrere Metalle, namentlich Alkalimetalle, mit verschiedenen Mengen von Schwefel sich verbinden können, so wird es von der Menge des zugesetzten Schwefels abhängen, ob eine niederere oder höhere Schwefelungsstufe des Alkalimetalls gebildet wird.

Wir sehen also, dass man die Neigung des Schwefels, mit Metallen sich zu verbinden, ebenso wie die des Chlors, benützen könnte, um den Schwefel mit Sauerstoff zu verbinden; es geschieht dieses jedoch nie, da man auf viel einfachere Weisen den Schwefel mit Sauerstoff verbinden kann, und da man überdiess durch diese Methode die Schwefelsäure nicht isolirt, sondern in Verbindung mit einem Alkali erhalten würde.

Darstellung des Schwefels und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen, nemlich dem Sauerstoff, Wasserstoff, Chlor, Brom, Jod.

1. *Darstellung des Schwefels.*

Der Schwefel kommt in der Natur, namentlich in vulkanischen Gegenden, in so grosser Menge rein vor, dass es kaum nöthig ist, von seiner Darstellung zu sprechen. Höch-

stens reinigt man solchen Schwefel durch Destillation von etwas beigemengter Erde. Erhitzt man ihn in einer Retorte mit Vorlage, so schlägt sich zuerst das Schwefelgas in den kalten Hals der Retorte als Pulver nieder; die nachfolgenden heissen Schwefeldämpfe erhitzen aber den Hals der Retorte so, dass der Schwefel schmilzt, in die Vorlage fliesst, und in dieser zu einer Masse erstarrt. — Will man den Schwefel, fein vertheilt, in kleinen Krystallen, als *Schwefelblumen* erhalten, so lässt man die Schwefeldämpfe in einer grossen Kammer, die mit kalter Luft erfüllt ist, sich verdichten und sorgt dafür, dass die Luft nicht bis zum Schmelzen des Schwefels sich erhitze. — Will man den Schwefel noch feiner vertheilt erhalten, so zersetzt man eine Auflösung von hydrothionigsaurem Kali oder Natron, welche man durch Zusammenschmelzen von gleichen Theilen Schwefel und kohlenaurem Kali oder Natron und Auflösen der erhaltenen Schwefelleber in Wasser erhält, durch nach und nach zugesetzte wässrige Schwefelsäure oder Salzsäure; es entwickelt sich Schwefelwasserstoffgas und der Schwefel fällt als *Schwefelmilch*, *lac sulphuris*, nieder. — Diejenigen in der Natur in grösserer Menge vorkommenden Verbindungen des Schwefels mit Metallen, welche, wie der Schwefelkies (Schwefeleisen) und Kupferkies (Verbindung von Schwefel, Eisen und Kupfer) einen Theil des Schwefels bei erhöhter Temperatur fahren lassen, werden auch bisweilen zur Darstellung des Schwefels benützt.

2. Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Der Schwefel bildet mit dem Sauerstoff 4 Verbindungen, die sämmtlich saurer Natur sind, nemlich die Schwefelsäure, Unterschwefelsäure, schweflige Säure und unterschweflige Säure. Ich habe schon angeführt (S. 53.), dass durch das Brennen des Schwefels an der Luft blos schweflige Säure gebildet wird und will nun zeigen, wie aus dieser Säure alle übrige entstehen können.

Die *Schwefelsäure*, welche bei der gewöhnlichen Temperatur entweder fest (wasserfreie Schwefelsäure) ist, oder tropfbar-flüssig (Schwefelsäurehydrat), entsteht, wie ebenfalls schon gezeigt wurde, aus der schwefligen Säure dadurch, dass diese letztere in Berührung mit atmosphärischer Luft oder Sauerstoffgas und mit Wasser gebracht wird; sie wird aber auf diese Weise nie dargestellt, da es andere bequemere Methoden gibt, von welchen ich schon hier eine erwähnen will. Mehrere Schwefelmetalle verwandeln sich, wenn man sie entweder an der Luft mehr oder weniger stark erhitzt, oder auch, wenn man sie blos an feuchter Luft liegen lässt, in schwefelsaure Metalloxyde — Die Ursache, warum hier schwefelsaures Metalloxyd gebildet wird, ist offenbar die, weil die Metalloxyde zu der Schwefelsäure eine viel grössere Affinität haben, als zu der schwefligen Säure; auch werden alle schwefligsauren Metalloxyde durch höhere Temperatur zersetzt, und wenn sich anfangs beim Liegen des Schwefelmetalles an der Luft, schwefligsaures Metalloxyd wirklich bildet, so verwandelt es sich bald, durch Aufnahme von mehr Sauerstoff, in schwefelsaures Salz. — Hat dann die Basis keine sehr grosse Affinität zu der Schwefelsäure, d. h. lässt sie die Schwefelsäure in der Hitze, und zwar in nicht zu starker Hitze fahren, so erhält man dadurch ein Mittel zur Darstellung der Schwefelsäure. Alle Schwefelmetalle, welche die Alkalimetalle bilden, verbrennen an der Luft zu schwefelsaurem Alkali, welches aber, wegen der grossen Affinität des Alkalis zur Schwefelsäure, diese in der Glühhitze nicht fahren lässt; man könnte daher auf diese Weise zwar Schwefelsäure darstellen, aber nicht isolirt erhalten, worauf es doch gewöhnlich allein ankommt. Andere Schwefelmetalle, wie Schwefeleisen, Schwefelkupfer, verbrennen an der Luft zu schwefelsaurem Metalloxyd, welches durch erhöhte Temperatur in entweichende Säure und zurückbleibendes Metalloxyd zersetzt wird; das Schwefeleisen verwandelt sich auch bei gewöhnlicher

Temperatur, in feuchter Luft, allmählig in schwefelsaures Eisenoxydul. Aus diesem Salz namentlich stellt man durch Erhitzen die Schwefelsäure dar, welche dabei grösstentheils unzersetzt sich verflüchtigt; zuerst entfernt man das Krystallwasser durch mässige Hitze, hierauf entwickelt man durch stärkere Hitze aus irdenen Retorten mit vorgelegter Vorlage die Säure selbst, welche zwar grösstentheils in chemischer Verbindung mit Wasser überdestillirt, zum Theil jedoch auch als wasserfreie Säure sich entwickelt, welche sich der wasserhaltigen beimengt und ihr die Eigenschaft, an der Luft zu rauchen, ertheilt. Die so dargestellte Schwefelsäure kommt in dem Handel unter dem Namen: *rauchendes Vitriolöl*, *Nordhäuser Vitriolöl*, vor *). — Die Methode, durch welche die gewöhnliche, nicht rauchende Schwefelsäure (englisches Vitriolöl) im Grossen dargestellt wird, kann erst bei dem Stickstoff verständlich gemacht werden.

Die *wasserfreie Schwefelsäure* erhält man durch mässiges Erhitzen des rauchenden Vitriolöls in einer gläsernen Retorte, welche man mit einer trockenen, mit Eis umgebenen Vorlage in Verbindung setzt, in welcher sich die Dämpfe der wasserfreien Säure verdichten. Die wasserfreie Säure erscheint in Form von feinen, weissen, undurchsichtigen Nadeln von 1.97 specif. Gew. Schmilzt bei 20–25°, und verwandelt sich bei etwas höherer Temperatur in einen farblosen Dampf. Bildet an der Luft, indem sie sich mit der Feuchtigkeit derselben verbindet, starke, erstickende Nebel. Erhitzt sich mit Wasser so heftig, dass die Verbindung sogar von einer Lichtentwicklung und Explosion begleitet seyn kann.

Das Vitriolöl, aus welchem durch Erhitzen die wasserfreie

*) Die concentrirte Schwefelsäure führt im gemeinen Leben, wegen ihrer dickflüssigen Beschaffenheit, den Namen *Vitriolöl*, an welchem sich der Anfänger nicht stossen wird.

Schwefelsäure ausgetrieben worden ist, hat die Eigenschaft, an der Luft zu rauchen, verloren; das rauchende Vitriolöl ist daher als eine Verbindung von gemeinem (nicht rauchendem) Vitriolöl mit wasserfreier Schwefelsäure zu betrachten. Dieses gemeine Vitriolöl, welches in der Retorte nach Verjagung der wasserfreien Säure zurückbleibt und welches auf eine später anzugebende Weise im Grossen dargestellt wird, ist eine wasserhelle, ölarartige Flüssigkeit von 1.845 specif. Gew., die erst bei 327° ins Sieden kommt, mithin an der Luft, ihrer grossen Affinität zu dem Wasser ungeachtet, nicht mehr raucht. Diese Säure ist eine bestimmte Verbindung von wasserfreier Schwefelsäure mit Wasser, und hat in ihrer Zusammensetzung die grösste Analogie mit den neutralen schwefelsauren Salzen, indem der Sauerstoff der Säure das dreifache ist vom Sauerstoff des Wassers, wie auch in den genannten Salzen der Sauerstoff der Säure das dreifache von dem der Basis ist. Diese Säure gefriert erst bei -25° , während ihre Verbindung sowohl mit wasserfreier Säure (rauchendes Vitriolöl), als auch ihre Verbindung mit noch einmal so viel Wasser, als sie bereits enthält, schon über 0° gefriert. Wird eine mit Wasser verdünnte Schwefelsäure erhitzt, so verdampft zuerst so viel Wasser, bis gemeines Vitriolöl, d. h. diejenige Verbindung der Schwefelsäure mit Wasser, in welcher der Sauerstoff der Säure das dreifache von dem der Basis beträgt, gebildet ist; diese verdampft dann bei stärkerem Erhitzen, als Ganzes, und lässt sich daher durch Destillation reinigen, wobei man die Vorlage wechselt, nachdem das überschüssige Wasser und andere etwa beigemengte flüchtigere Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, überdestillirt sind.

Die Schwefelsäure lässt sich mit Wasser in allen Verhältnissen mischen, und ihre Affinität zum Wasser ist so gross, dass sie in ganz feuchter Luft das 15 fache ihres Gewichts Wasser anzieht. Vermöge dieser Affinität zum Was-

ser zersetzt sie auch die meisten organischen Verbindungen, die sich, wie z. B. Holz, schwarz färben, wenn sie in concentrirte Schwefelsäure getaucht werden; die Elemente des Wassers, welche nebst Kohlenstoff die organische Substanz bilden, treten nemlich wirklich zu Wasser zusammen, wodurch die Menge des Kohlenstoffs überwiegend wird, denn die gebildete schwarze Substanz ist eine Verbindung von Kohlenstoff mit weniger Wasserstoff und Sauerstoff, als die Substanz vorher enthielt. — Wasserfreie Schwefelsäure in Dampfform durch eine glühende Porzellanröhre geleitet, zersetzt sich in ein Gemeng von 2 Maassen schwefligsaurem Gas auf 1 Maass Sauerstoffgas; dieselbe Zersetzung erleidet theilweise das Vitriolöl. Verschiedene Metalle und andere brennbare Körper entziehen beim Erhitzen dem Vitriolöl den dritten Theil seines Sauerstoffs und verwandeln es in schwefligsaures Gas, indem die gebildeten Oxyde, wenn sie Salzbasen sind, mit unzersetzter Säure zu Salz sich verbinden; beim Einwirken von Kohle auf Schwefelsäure bildet sich kohlen-saures Gas neben schwefligsaurem Gas; Phosphor entzündet sich sogar in Vitriöldampf, und scheidet Schwefel aus. Feuerbeständige Salzbasen (Kalk, Baryt, Bleioxyd u. s. f.) verbinden sich mit der wasserfreien Schwefelsäure des Vitriolöls und treiben das Wasser aus.

Da die Schwefelsäure mit Baryt eine im Wasser und Säuren ganz unauf lösliche Verbindung bildet, so hat man an dem Baryt und den auflö slichen Barytsalzen ein vortreffliches Mittel, die Gegenwart der Schwefelsäure in einer Auflösung zu erkennen, sie mag nun entweder frei oder an Basen gebunden in derselben vorkommen, und umgekehrt dient die Schwefelsäure zur Erkennung der Gegenwart des Baryts in einer Flüssigkeit.

Die Schwefelsäure kommt zwar fertig gebildet in der Natur in sehr grosser Menge vor, aber nicht in isolirtem Zustand, sondern in Verbindung mit starken Salzbasen, na-

mentlich Kalk, Baryt, Bittererde u. s. f., aus welcher sie durch Hitze nicht ausgetrieben werden kann; ja es gibt keine einzige Säure, welche die Schwefelsäure aus diesen Verbindungen bei der gewöhnlichen Temperatur auszutreiben vermöchte, denn die Schwefelsäure ist bei der gewöhnlichen oder wenig erhöhter Temperatur die stärkste aller Säuren. Es gibt zwar einige ausgezeichnet feuerbeständige Säuren, wie Borsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, welche in sehr hoher Temperatur die Schwefelsäure aus ihren Verbindungen austreiben: aber dann wird sie immer in Sauerstoffgas und in schweflige Säure zersetzt. Der schwefelsaure Kalk (Gyps), der so häufig in der Natur vorkommt, kann daher zur Darstellung der Schwefelsäure gar nicht benützt werden. Aus den angeführten Gründen ist aber auch die Schwefelsäure, in technischer Beziehung, bei weitem die wichtigste aller Säuren, und die verbesserten Methoden ihrer Darstellung im Grossen haben einen ungeheuren Aufschwung in den Künsten und Gewerben hervorgebracht.

Die *Unterschwefelsäure*, welche man bloß als tropfbare Flüssigkeit in Verbindung mit Wasser kennt, entsteht aus der schwefligen Säure dadurch, dass man letztere auf Mangansuperoxyd, das mit Wasser angerührt wird, einwirken lässt, wobei dieses seinen überschüssigen Sauerstoff an die schweflige Säure abtritt, um sie in Unterschwefelsäure zu verwandeln, die mit dem Manganoxydul ein auflösliches Salz bildet. Alle andere Superoxyde, ausser dem Mangansuperoxyd, verwandeln die schweflige Säure in Schwefelsäure, die sich mit dem gebildeten Oxyd verbindet. Es ist eine merkwürdige Eigenschaft der Unterschwefelsäure, dass sie mit sämtlichen Salzbasen im Wasser auflösliche Salze bildet, während sowohl Schwefelsäure als schweflige Säure mit mehreren Salzbasen zu im Wasser unauflöslichen Salzen sich verbinden. Um nun die Unterschwefelsäure aus ihrer Verbindung mit Manganoxydul zu isoliren, wird sie (da das Manganoxydul

mit Säuren meist im Wasser auflösliche Salze bildet) zuerst an eine Basis gebunden, welche mit andern Säuren unauflösliche Salze bildet; man setzt daher in Wasser gelösten Baryt zu, der sich mit der Unterschweifelsäure verbindet, und das Manganoxydul niederschlägt. Der so gebildete unterschweifelsaure Baryt wird hierauf durch verdünnte Schwefelsäure, die mit dem Baryt eine unauflösliche Verbindung bildet, und in der genau hierzu erforderlichen Menge zugesetzt wird, zersetzt.

Die wässrige Unterschweifelsäure lässt sich durch Abdampfen unter der Luftpumpe mittelst einer Schaaale Vitriolöl, das den Wasserdampf verschluckt, bis zu einem specif. Gew. von 1.347 ohne Zersetzung concentriren; versucht man die Flüssigkeit noch mehr zu concentriren, so zersetzt sich die Säure in zurückbleibende Schwefelsäure und sich entwickelndes schwefligsaures Gas. Man kennt die Unterschweifelsäure in wasserfreier Form nicht. Die wasserhaltige Säure ist eine farblose, geruchlose Flüssigkeit, die in der Kälte weder von Chlor noch von Salpetersäure in Schwefelsäure verwandelt wird.

Die neutralen unterschweifelsauren Salze verwandeln sich beim Erhitzen, unter Entwicklung von schwefligsaurem Gas, in neutrale schwefelsaure Salze; die sich entwickelnde schweflige Säure enthält eben so viel Schwefel, wie die Schwefelsäure des zurückbleibenden schwefelsauren Salzes.

Die *schweflige Säure*, welche bei der gewöhnlichen Temperatur gasförmig, in sehr niederer Temperatur aber tropfbarflüssig, ja sogar fest ist, entsteht zwar beim Verbrennen des Schwefels an der Luft, wird aber selten auf diese Weise dargestellt, weil sie so mit dem Stickgas der Luft gemengt erhalten würde. Der gewöhnliche Gang ist vielmehr der, dass man die durch Verbrennen des Schwefels an der Luft erhaltene schweflige Säure durch eine später anzugebende Methode in Schwefelsäure verwandelt, und die so

erhaltene Schwefelsäure zur Darstellung der schwefligen Säure benützt. Die Schwefelsäure lässt sich aber in schweflige Säure dadurch verwandeln, dass man auf sie verschiedene brennbare Körper einwirken lässt, die ihr nur einen Theil ihres Sauerstoffs entziehen. Bildet der brennbare Körper mit dem Sauerstoff eine Säure, so wird die ganze Menge der Schwefelsäure in schweflige Säure verwandelt; bildet dagegen der brennbare Körper mit Sauerstoff eine Basis, so wird nur ein Theil der Schwefelsäure in schweflige Säure verwandelt, indem die entstandene Salzbasis mit einem Theil unzersetzt gebliebener Schwefelsäure zu einem Salz sich verbindet. So erhält man durch Erhitzen von Schwefelsäure mit Kohle, schwefelsaures und kohlen saures Gas; durch Erhitzen von Schwefelsäure mit verschiedenen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber, Silber u. s. f., schwefligsaures Gas und schwefelsaures Metalloxyd. Man wählt zu dieser Zersetzung solche Metalle, welche das Wasser nicht zu zersetzen vermögen; Eisen und Zink z. B. geben mit verdünnter Schwefelsäure blos Wasserstoffgas, kein schwefligsaures Gas, weil sie in diesem Fall nicht durch den Sauerstoff der Schwefelsäure, sondern des Wassers oxydirt werden; nur wenn auf diese Metalle concentrirte Schwefelsäure einwirkt, entwickelt sich, anfangs jedoch zugleich mit Wasserstoffgas, schwefligsaures Gas. — Die Verwandtschaft des Phosphors zu dem Sauerstoff ist so gross, dass nur die Schwefelsäure beim Erhitzen die ganze Sauerstoffmenge entzieht und Schwefel ausgeschieden wird. Zusammengesetzte brennbare Körper, wie z. B. Holz, die aus Sauerstoff, Wasserstoff und Kohle bestehen, zersetzen sich, mit Schwefelsäure erwärmt, in Wasser, kohlen saures und schwefligsaures Gas, welches letztere im Grossen gewöhnlich aus Holz und Schwefelsäure dargestellt wird, wenn eine Verunreinigung durch kohlen saures Gas nichts zu bedeuten hat. — Das schwefligsaure Gas wird ferner bisweilen durch Erhitzen des Schwefels mit verschie-

denen Metalloxyden oder Superoxyden, namentlich Mangan-Superoxyd und Oxyd u. s. f. dargestellt; am häufigsten stellt man das reine schweflige Gas mittelst Kupfer oder Quecksilber dar, die man mit Vitriolöl erhitzt. —

Die schweflige Säure erscheint unter den gewöhnlichen Umständen als ein farbloses, nicht brennbares, zum Unterhalten des Verbrennens untaugliches Gas von stechendem, erstickendem Geruch, und 2.22 specif. Gew. Das Gas lässt sich, schon bei dem gewöhnlichen Druck der Atmosphäre, blosser Erkältung sehr leicht zu einer tropfbaren Flüssigkeit durch verdichten, indem man es zuerst dadurch, dass es durch eine mit Chlorcalcium gefüllte Röhre geleitet wird, entwässert, und dann in eine mit einer Mischung von 2 Th. Eis und 1 Th. Kochsalz umgebene kleine Flasche leitet. Diese tropfbar-flüssige schweflige Säure ist eine farblose, sehr dünnflüssige Flüssigkeit von 1.45 specif. Gewicht, die bei gewöhnlichem Luftdruck schon bei -10° siedet und bei ihrer Verwandlung in Gas eine sehr heftige Erkältung bewirkt, so dass die noch nicht verdampfte Säure so stark abgekühlt wird, dass die Verdampfung langsamer von staten geht. Die Kälte, welche bei der Vergasung der schwefligen Säure sich erzeugt, ist so heftig, dass wenn man diese Säure unter der Glocke der Luftpumpe sich vergassen lässt, ein Theil derselben zu einer weissen, flockigen Masse krystallisirt. — Die wässrige schweflige Säure erhält man, wenn schwefligsaures Gas in Wasser geleitet wird. Dieses Gas wird vom Wasser bei weitem nicht in der grossen Menge verschluckt, wie salzsaures Gas; Wasser verschluckt bei $+18^{\circ}$ nur sein 44 faches Volumen Gas. Die wässrige schweflige Säure ist farblos, riecht, wie brennender Schwefel, verwandelt sich an der Luft zum Theil in Schwefelsäure, während ein anderer Theil als schwefligsaures Gas entweicht. Die schweflige Säure besitzt die Eigenschaft, verschiedene vegetabilische und thierische Stoffe zu bleichen, wobei der

Farbstoff theils wirklich zerstört, theils nur dadurch entfernt zu werden scheint, dass er mit der schwefligen Säure eine farblose Verbindung eingeht. Ersteres findet bei wollenen Zeugen statt, die ihre Farbe für immer verlieren; die schweflige Säure scheint in diesem Fall dem Chlor analog, nemlich durch Entmischung des Farbstoffs zu wirken. — So wie nemlich Chlor dadurch bleicht, dass es sich mit dem Wasserstoff des färbenden Stoffs zu Salzsäure verbindet, nach welcher Zersetzung die färbende Substanz aufhört, gefärbt zu erscheinen, so scheint die bleichende Wirkung der schwefligen Säure in dem angeführten Fall darinn, dass sie sich mit Sauerstoff der färbenden Substanz zu Schwefelsäure verbindet, begründet zu seyn. Da, wo die schweflige Säure auf die zuletzt genannte Weise bleicht, lässt sich durch Zusatz einer stärkeren Säure, welche, wie z. B. die Schwefelsäure, die farblose Verbindung der schwefligen Säure mit dem Farbstoff zersetzt und die schweflige Säure austreibt, die Farbe wieder herstellen, wie dieses namentlich bei verschiedenen vegetabilischen Farbstoffen der Fall ist. Das Bleichen wollener und seidener Zeuge durch schweflige Säure geschieht auf die Weise, dass man die angefeuchteten Zeuge in einer verschlossenen Kammer aufhängt, in welcher Schwefel verbrannt wird. — Durch Chlor, Brom, Jod, Sauerstoffgas wird die schweflige Säure nur bei Gegenwart von Wasser in Schwefelsäure verwandelt; bei der Einwirkung der drei zuerst genannten Körper wird Wasser zersetzt und es werden Wasserstoffsäuren gebildet. Die schweflige Säure wird aus ihrer Verbindung mit Salzbasen durch die meisten Säuren, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Salpetersäure ausgetrieben, dagegen treibt sie die Kohlensäure aus ihren Verbindungen aus, und man kann sich daher zur Darstellung der schwefligsauren Salze der kohlen-sauren Verbindungen der Salzbasen bedienen.

Die *unterschweflige Säure* ist wegen ihrer grossen Neigung, in schweflige Säure und Schwefel zu zerfallen, in isolirtem Zustand gar nicht bekannt, jedenfalls hat sie, einmal isolirt, kaum eine augenblickliche Existenz; man kennt sie

vielmehr blos in ihrer Verbindung mit Salzbasen. Die unterschwefligsauren Salze werden am leichtesten dadurch rein erhalten, dass man das im Wasser gelöste schwefligsaure Salz mit Schwefel kocht, wobei die schweflige Säure genau noch einmal so viel Schwefel aufnimmt, als sie bereits enthält und dadurch sich in unterschweflige Säure verwandelt; sie bilden sich auch beim Kochen von im Wasser gelösten Alkalien mit Schwefel, so wie beim Auflösen gewisser Metalle, namentlich Zink, in wässriger schwefliger Säure, welche einen Theil ihres Sauerstoffs an das Zink abtritt und dadurch in unterschweflige Säure sich verwandelt, die mit dem gebildeten Oxyd ein Salz bildet.

3. Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff.

Es wurde bereits bemerkt, dass es deren zwei gibt, von welchen diejenige, welche bei gleicher Menge von Schwefel die grösste Menge von Wasserstoff enthält, die gewöhnliche ist. Diese Verbindung, welche unter den gewöhnlichen Umständen gasförmig ist, durch Kälte und starken Druck aber zu einer tropfbaren Flüssigkeit sich verdichten lässt, wird *Schwefelwasserstoff*, *Schwefelwasserstoffgas* oder *Hydrothionsäure* genannt. Sie lässt sich zwar direct aus Schwefel und Wasserstoff darstellen, indem man Schwefel in Wasserstoffgas erhitzt, oder durch geschmolzenen Schwefel Wasserstoffgas leitet, aber die Verbindung geht auf diese Weise sehr langsam und unvollständig von statten. Das Schwefelwasserstoffgas wird immer auf die Weise erhalten, dass man Schwefelmetalle, seyen diese nun im Wasser auflöslich oder nicht, durch wässrige Säuren zersetzt; es geht hiebei eine Zersetzung des Wassers vor sich, dessen Sauerstoff das Metall zu einer Salzbasis oxydirt, die sich mit der zugesetzten Säure zu einem Salz verbindet, während der Wasserstoff des Wassers mit dem Schwefel Schwefelwasserstoff bildet, der sich gasförmig entwickelt. —

Die Schwefelmetalle sind entweder dem Wasser und dem Schwefelwasserstoff proportional zusammengesetzt oder nicht; dem Wasser und dem Schwefelwasserstoff proportional sind sie dann zusammengesetzt, wenn der Wasserstoff, der dadurch aus dem Wasser frei wird, dass der Sauerstoff des Wassers das Metall in Salzbasis verwandelt, genau hinreicht, den Schwefel in Schwefelwasserstoff zu verwandeln, ohne dass ein Ueberschuss von Schwefel oder von Wasserstoff bleibt. Die im Wasser löslichen Schwefelmetalle, welche die Alkalimetalle bilden, werden, sie mögen dem Schwefelwasserstoff und dem Wasser proportional zusammengesetzt seyn oder nicht, durch verdünnte Säuren in sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas und in Salz, wenigstens in der Hitze zersetzt, ein etwaiger Ueberschuss des Schwefels scheidet sich dabei (als sogenannte Schwefelmilch (*lac sulphuris*) aus; diejenigen Schwefelmetalle dagegen, welche die schweren Metalle bilden, werden, wenn sie einen Ueberschuss von Schwefel enthalten, d. h. dem Schwefelwasserstoff und dem Wasser nicht proportional zusammengesetzt sind, so wie übrigens auch viele andere, die dem Schwefelwasserstoff und dem Wasser proportional zusammengesetzt sind, durch verdünnte Säuren häufig nicht zersetzt; — so gibt das dem Wasser und Schwefelwasserstoff proportionale Schwefeleisen mit wässrigen Säuren Schwefelwasserstoffgas und ein Eisenoxydulsalz, während das Schwefeleisen mit doppelt so grossem Schwefelgehalt durch solche Säuren nicht zersetzt wird. — Säuren, welche, wie die Salpetersäure, gerne Sauerstoff an brennbare Körper abtreten, verwandeln viele Schwefelmetalle in schwefelsaure Metalloxyde.

Das Schwefelwasserstoffgas wird am besten aus Schwefeleisen mittelst verdünnter Schwefelsäure dargestellt; das Gas entwickelt sich ohne Anwendung äusserer Wärme. Das Schwefeleisen aber erhält man sehr einfach dadurch, dass man eine weissglühende Eisenstange mit Schwefel in Berüh-

rung bringt, wobei die Verbindung des Schwefels und Eisens unter lebhafter Feuerentwicklung erfolgt; bisweilen wird auch Schwefelmangan oder Schwefelantimon zur Darstellung des Schwefelwasserstoffgases gebraucht.

Das Schwefelwasserstoffgas ist ein farbloses Gas von sehr eckelhaftem Geruch nach faulen Eiern (oder vielmehr der Geruch der faulen Eier rührt von dem bei der Fäulniss sich entwickelnden Schwefelwasserstoffgas her), es lässt sich an der Luft entzünden und brennt, wobei Wasser und schweflige Säure gebildet werden; brennende Körper erlöschen in demselben. Röthet Lacmus. Specif. Gew. = 1.19. In grösserer Menge eingeathmet, tödtet es augenblicklich: ist aber nur eine geringe Menge der Luft beigemischt, so kann man diese ohne Gefahr respiriren. — Der zu einer tropfbaren Flüssigkeit verdichtete Schwefelwasserstoff ist eine farblose, klare, höchst dünnflüssige Flüssigkeit von 0.9 specif. Gew., die bei -19° noch nicht gefriert.

Das Verhalten des Schwefelwasserstoffgases zu Metallen und Metalloxyden ist dem des salzsauren Gases analog. Mehrere Metalle zersetzen das Schwefelwasserstoffgas bei erhöhter Temperatur in Schwefelmetall und Wasserstoffgas von unverändertem Umfang (Zinn); Kalium und Natrium verbinden sich dabei nicht nur mit dem Schwefel, sondern auch mit der Hälfte des Wasserstoffs, so dass nur ein Volumen Wasserstoffgas, der Hälfte von dem Volumen des Schwefelwasserstoffgases gleich, zurückbleibt; man erhält dadurch eine aus Schwefelmetall und Schwefelwasserstoff bestehende Verbindung, die sich im Wasser zu saurem hydrothionsaurem Alkali löst. Die meisten Metalloxyde werden durch Schwefelwasserstoffgas bei gewöhnlicher oder erhöhter Temperatur in Schwefelmetall und Wasser zersetzt, weil die Summe der Verwandtschaften zwischen Schwefel und Metall, und Sauerstoff und Wasserstoff einerseits, in der Regel grösser ist als die Summe der Verwandtschaften zwischen Schwefel

und Wasserstoff, und Metall und Sauerstoff andererseits. Die Erden aber, deren Metalle zum Sauerstoff eine so grosse Affinität haben, werden durch Schwefelwasserstoff nicht zersetzt, auch geht der Schwefelwasserstoff, als eine sehr schwache Säure, mit mehreren derselben keine Verbindung ein. Sehr viele sauerstoffhaltige Körper, die nicht die Natur von Salzbasen haben, zersetzen das Schwefelwasserstoffgas vorzüglich durch Oxydation des Wasserstoffs; so zersetzt schwefligsaures Gas dasselbe in Wasser und Schwefel, eben so wird es von Salpetersäure, Chlorsäure u. s. f. zersetzt.

Vom Wasser wird dieses Gas, jedoch nicht in bedeutender Menge, verschluckt; 1 Maass Wasser scheint bei der gewöhnlichen Temperatur höchstens 3 Maasse Gas zu verschlucken. Man erhält eine farblose Flüssigkeit, vom Geruch des Gases, die Lacmus röthet, und an der Luft sich bald unter Bildung von Wasser und Ausscheidung von Schwefel zersetzt. Die natürlichen Schwefelwasser, *hepatische Wasser*, sind Quellwasser, welche Schwefelwasserstoff nebst verschiedenen Salzen enthalten.

Das Schwefelwasserstoffgas ist ein vortreffliches Mittel, um viele mit Säuren verbundene und im Wasser gelöste Metalloxyde auszuschleiden, und um verschiedene solche Metalloxyde von einander zu trennen. Die meisten schweren Metalloxyde werden durch Schwefelwasserstoff in Wasser und unauflösliches Schwefelmetall zersetzt. Wird ein solches Schwefelmetall auch durch Säuren nicht zersetzt, so wird durch Schwefelwasserstoffgas aus dem in Wasser gelösten Metallsalz das Metall als Schwefelmetall niedergeschlagen — wie aus aufgelösten Bleisalzen das Blei —; ist dagegen ein solches Schwefelmetall zwar unauflöslich in Wasser, wird es aber durch Säuren in Schwefelwasserstoffgas und Metallsalz zersetzt, so kann ein solches Metall aus seinen Auflösungen in Säuren, zumal bei überschüssiger Säure, durch Schwefelwasserstoffgas unmittelbar nicht niedergeschla-

gen werden, wird aber niedergeschlagen, wenn man ein auflösliches schwefelwasserstoffsäures Salz mit dem Metallsalz zusammenbringt; — so wird schwefelsaures Eisenoxydul zwar nicht durch Schwefelwasserstoffgas, wohl aber durch schwefelwasserstoffsäures Kali gefällt, indem Schwefeleisen, Wasser und schwefelsaures Kali gebildet werden, und keine freie Schwefelsäure in der Flüssigkeit entstehen kann.

Die zweite Verbindung des Schwefels mit dem Wasserstoff, welche bei gleicher Menge des Schwefels weniger Wasserstoff enthält als der Schwefelwasserstoff, ist der *Wasserstoffschwefel* oder die *hydrothionige Säure*. Die Darstellung dieser sehr leicht zersetzbaren Verbindung beruht im Wesentlichen in Folgendem. Mehrere Alkalimetalle, namentlich Kalium, Natrium, Calcium, können sich mit mehr Schwefel verbinden, als diejenige Verbindung enthält, welche durch Wasserzersetzung in Schwefelwasserstoffgas und Alkali zerfällt. Solche Verbindungen erhält man durch Zusammenschmelzen der reinen oder kohlsauren Alkalien mit überschüssigem Schwefel, in welchem Fall sie mit schwefelsaurem Alkali gemengt erhalten werden, man kann sie aber auch durch Kochen der Alkalien mit überschüssigem Schwefel hervorbringen, wobei sie jedoch mit unterschweifligsaurem Alkali gemengt erhalten werden. Wird dann eine Flüssigkeit, die man dadurch erhält, dass man ein Gemeng von gleichen Theilen Schwefel und kohlsaurem Kali in glühendem Fluss zusammenschmilzt, und die im Wasser gelöste Masse mit Schwefelblumen kocht, in kleiner Menge auf einmal in überschüssige verdünnte Salzsäure gegossen, so scheidet sich die hydrothionige Säure als eine gelbe, ölige, halbflüssige Masse aus. Jene Flüssigkeiten können nemlich als hydrothionigsaure Alkalien betrachtet werden, die durch Säuren auf die angegebene Weise zersetzt werden. Würde man umgekehrt die Salzsäure in die Auflösung des hydrothionigsauren Alkalis giessen, so würde keine hydrothionige Säure ausge-

schieden, vielmehr blos Schwefel niedergeschlagen und Hydrothionsäure entwickelt werden. Es scheint, dass die hydrothionige Säure nur bei Gegenwart einer stärkeren Säure bestehen könne; wird sie sich selbst überlassen, so zersetzt sie sich sehr bald in Schwefelwasserstoffgas, welches entweicht, und in zurückbleibenden Schwefel.

In diesem Wasserstoffschwefel scheint der Schwefelwasserstoff durch Hülfe von Wasser, welches einen Bestandtheil des Wasserstoffschwefels ausmacht, in Verbindung mit dem Schwefel erhalten zu werden, denn er zersetzt sich sehr rasch in sich entwickelndes Schwefelwasserstoffgas und in Schwefel, wenn man ihn mit Körpern in Berührung bringt, die sich, wie trockenes Chlorcalcium, verwittertes Glaubersalz u. s. f., begierig mit Wasser verbinden. — Wird zur Darstellung des Wasserstoffschwefels eine auf nassem Weg bereitete Schwefelverbindung angewendet, die daher unterschwefligsaures Alkali beigemischt enthält, so wird die unterschweflige Säure dieses Salzes durch die Salzsäure in schweflige Säure und in Schwefel zersetzt; die schweflige Säure aber wirkt zersetzend auf den Schwefelwasserstoff ein, indem sich Schwefel und Wasser bildet. Daher kommt es, dass die Zusammensetzung des auf solche Weise dargestellten Wasserstoffschwefels ungleichförmig ist, und dass sich die Verbindung noch viel schneller zersetzt, als wenn man sich zu ihrer Darstellung einer Schwefelverbindung bedient, die auf trockenem Weg erhalten wurde, mithin nur schwefelsaures, nicht unterschwefligsaures Alkali beigemischt enthalten kann.

4. Verbindungen des Schwefels mit Chlor, Brom und Jod.

Mit dem Chlor bildet der Schwefel zwei Verbindungen, eine rothe und eine gelbe; erstere entspricht der unterschwefligen Säure, letztere aber keiner bekannten Oxydationsstufe des Schwefels. —

Die gelbe Verbindung wird erhalten, wenn man in der

Kälte trockenes Chlorgas durch Schwefelblumen leitet, und die Operation unterbricht, bevor die ganze Menge des Schwefels verschwunden ist; man destillirt die Masse bei gelinder Wärme, und befreit die überdestillirte Flüssigkeit durch nochmalige Destillation von etwas überschüssigem Schwefel. — Dieser Chlorschwefel (Schwefelchlorür) ist gelb, etwas zähe nach Art der fetten Oele, von 1.687 spec. Gew. Siedet bei 138°. Zersetzt sich, durch längeres Schütteln mit Wasser, in Salzsäure, Schwefel und unterschweflige Säure, welche sich allmählig in schweflige Säure und Schwefel zersetzt. Löst beim Erwärmen noch mehr Schwefel auf, der beim Erkalten herauskrystallisirt. Bildet mit trockenem Ammoniakgas eine purpurfarbene, nicht näher untersuchte Verbindung. — Dieser Chlorschwefel ist deswegen merkwürdig, weil er die Existenz einer Sauerstoffverbindung des Schwefels wahrscheinlich macht, welche weniger Sauerstoff als die unterschweflige Säure enthalten würde.

Die *rothe* Verbindung des Schwefels mit Chlor wird erhalten, wenn man einen Ueberschuss von Chlor über Schwefelblumen leitet, bis der Schwefel gänzlich verschwunden ist. Durch wiederholte Destillation in einem mit Chlorgas erfüllten Apparat erhält man die Verbindung rein. — Dieser Chlorschwefel (Schwefelchlorid) ist eine tief granatrothe, sehr flüssige Flüssigkeit, die bei 64° siedet. Specif. Gewicht = 1.620. Er ist der unterschwefligen Säure proportional zusammengesetzt, wird daher durch Wasser in Salzsäure und unterschweflige Säure zersetzt, welche letztere dann weiter in schweflige Säure und Schwefel zerfällt. Dieses Schwefelchlorid entfärbt schwefelsauren Indigo nicht, enthält mithin kein ungebundenes Chlor. Es verbindet sich, wie das Schwefelchlorür, mit trockenem Ammoniak, wobei ein pulverförmiger, purpurfarbener Körper, neben viel salzsaurem Ammoniak gebildet wird. — Durch Salpetersäure

wird der Schwefel beider Arten von Chlorschwefel in Schwefelsäure verwandelt.

Mit *Brom* bildet der Schwefel zwei, denen des Chlors analoge Verbindungen. — Mit *Jod* verbindet sich der Schwefel nur bei etwas erhöhter Temperatur; die Verbindung geht auch unter Wasser vor sich. Sie ist im Wasser unauflöslich, wird mithin nicht durch Wasser zersetzt.

Darstellung des Selen und seiner Verbindungen mit den bisher betrachteten Elementen.

1) *Selen*. Dieser Körper findet sich hauptsächlich in Verbindung mit verschiedenen Metallen, Blei, Silber, Kupfer, Quecksilber u. s. f., und die Selenmetalle haben oft eine täuschende Aehnlichkeit mit den entsprechenden Schwefelmetallen. Auch in mehreren Schwefelkiesen findet sich etwas Selen, so wie in manchem vulkanischem Schwefel. Der Bodensatz, der sich bei der Fabrikation der Schwefelsäure in Bleikammern absetzt, enthält häufig etwas Selen, und wird zur Darstellung desselben benützt. Man trocknet diesen Bodensatz, erhitzt ihn in einer Porzellanröhre nicht bis zum Schmelzen, und leitet trockenes Chlorgas darüber; die sich bildenden Dämpfe von Chlorselen und Chlorschwefel lässt man in ein wasserhaltendes Gefäß treten: es schlägt sich selenhaltiger Schwefel nieder, und die davon abfiltrirte Flüssigkeit lässt, mit wässrigem schwefligsaurem Kali erhitzt, reines Selen fallen. Durch das Wasser wird nemlich der Chlorschwefel in Salzsäure und unterschweflige Säure, das Chlorselen in Salzsäure und selenige Säure zersetzt; die unterschweflige Säure, welche isolirt nicht bestehen kann, zersetzt sich sogleich in niederfallenden Schwefel und in schweflige Säure, und die Flüssigkeit enthält daher Salzsäure, schweflige und selenige Säure. Ein Theil der selenigen Säure scheint sogleich durch schweflige Säure in

Selen und Schwefelsäure zersetzt zu werden, daher der niederfallende Schwefel selenhaltig ist; beim Kochen mit schwefligsaurem Kali aber, dessen schweflige Säure durch die freie Salzsäure in Freiheit gesetzt wird, fällt alles Selen der selenigen Säure nieder, indem sich die schweflige Säure auf Kosten des Sauerstoffs der selenigen Säure in Schwefelsäure verwandelt.

2) *Verbindungen des Selens mit Sauerstoff.*

Es sind drei Verbindungen des Selens mit Sauerstoff bekannt: gasförmiges Selensuboxyd, selenige Säure und Selensäure.

Beim Brennen des Selens an der Luft bildet sich Selensuboxyd und selenige Säure; das Selen ist aber weit schwieriger brennbar als der Schwefel, verdampft bei gelindem Erhitzen an der Luft unverändert, und verbrennt bloß bei stärkerem Erhitzen, z. B. durch Berührung mit einer Flamme. Das *Selensuboxyd* lässt sich von der selenigen Säure durch Schütteln mit Wasser, welches diese letztere auflöst, trennen, es ist dann nur noch mit Sauerstoffgas gemengt, wenn das Brennen des Selens in Sauerstoffgas erfolgt war. — Das Selensuboxyd ist eine durch einen durchdringenden Rettiggeruch ausgezeichnete gasförmige Verbindung, die vom Wasser nur wenig verschluckt wird, und Lacmus nicht röthet.

Die *selenige Säure* wird nicht nur durch das Brennen des Selens an der Luft erhalten, indem man durch in einer gläsernen Kugel bis zum Kochen erhitztes Selen Sauerstoffgas leitet, wobei die durch Verbrennen entstandene Säure sich sublimirt, sondern noch bequemer aus Chlorselen, das durch Wasser in Salzsäure und selenige Säure zersetzt wird; zuerst verdampft die Salzsäure, später sublimirt sich die selenige Säure als ein fester, krystallisirter, leichter als Vitriolöl verdampfbarer Körper.

Die *Selensäure* ist blos in Verbindung mit Salzbasen oder mit Wasser bekannt. Sie bildet sich beim Glühen von Selen, seleniger Säure oder selenigsäuren Salzen mit salpetersaurem Kali. In Verbindung mit Wasser stellt sie eine dem Vitriolöl ähnliche Flüssigkeit dar.

3) *Verbindung des Selens mit Wasserstoff.*

Das *Selenwasserstoffgas* (*Hydroselensäure*) ist die einzige bekannte Verbindung des Selens mit dem Wasserstoff, die man auf dieselbe Weise, wie den Schwefelwasserstoff, durch Zersetzung von Selenmetallen, z. B. Selenkalium, Seleneisen, mittelst verdünnter Säuren erhält. Das Selenwasserstoffgas hat die grösste Analogie mit dem Schwefelwasserstoffgas; es wird vom Wasser in bedeutender Menge verschluckt, die Flüssigkeit röthet *Lacmus* u. s. f. Merkwürdig ist die ausserordentlich heftige Wirkung, welche dieses Gas auf den Organismus zeigt, selbst wenn es nur äusserlich mit Theilen des Körpers in Berührung kommt.

4) *Die Verbindungen des Selens mit Chlor und Brom* sind den Schwefelverbindungen dieser Elemente analog. Eine Verbindung des Selens mit *Jod* ist nicht dargestellt.

5) Mit *Schwefel* lässt sich das Selen in allen Verhältnissen zusammenschmelzen.