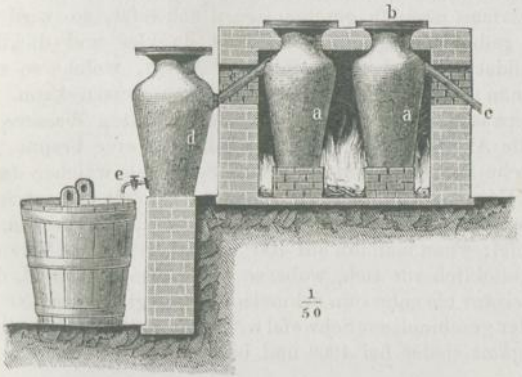
ist nahe das Mittel von denen von Chlor und Jod $\frac{35.5 + 127}{2}$ $= 81{,}25$ (anstatt 80), und in allen seinen Eigenschaften steht es halbwegs zwischen Chlor und Jod.

Schwefel.

Atomgewicht 32 = S. Dichte des Dampfes = 32.

Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt und findet sich im freien Zustande in der Nähe von thätigen, sowie erloschenen Vulcanen, in Europa namentlich in Sicilien und Island. In Verbindung mit Metallen bildet er viele der wichtigsten Erze, wie Bleiglanz PbS, Zinkblende ZnS, Eisenkies FeS_2, Kupferkies Cu_2S, Fe_2S_3 u. s. w. Mit Sauerstoff und Metallen vereinigt bildet er eine Classe von Salzen, welche Sulfate oder schwefelsaure Salze genannt werden, und von denen einige häufig als Mineralien vorkommen, wie Gyps oder Calciumsulfat $SO_4Ca + 2H_2O$, Schwerspath oder Bariumsulfat SO_4Ba, Glaubersalz oder Natriumsulfat, $SO_4Na_2 + 10H_2O$ u. s. w. Der natürlich vorkommende Schwefel enthält gewöhnlich mineralische Beimengungen; er wird zur Reinigung in Thongefässen zum Sieden erhitzt, und der Dampf in ähnlichen Töpfen, welche ausserhalb des Ofens stehen, verdichtet (Fig. 27). Dieser Roh-

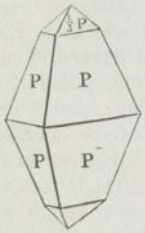
Fig. 27.



schwefel wird gewöhnlich noch einer zweiten Reinigung unterworfen oder raffinirt, indem man ihn in gusseisernen Kesseln destillirt und den Dampf in eine grosse gemauerte Kammer leitet, wo er sich durch schnelle Abkühlung in dem grossen Luftraume anfangs als ein feines krystallinisches Pulver, Schwefelblumen genannt, niederschlägt; ähnlich wie Wasserdampf unter den Gefrierpunkt des Wassers abgekühlt als Schnee niederfällt. Die Kammer erwärmt sich nach und nach und flüssiger Schwefel sammelt sich auf dem Boden an; derselbe wird in hölzerne Formen gegossen und kommt als Stangenschwefel in den Handel.

Der gediegene Schwefel ist gelb, durchscheinend, spröde und findet sich häufig in wohl ausgebildeten Krystallen, welche dem rhombischen System angehören (Fig. 28); er hat das specifische Gewicht 2,07 und schmilzt bei 115° zu einer bernsteingelben Flüssigkeit. Lässt man geschmolzenen Schwefel langsam erkalten, so scheiden sich beim Festwerden lange prismatische Krystalle von glänzend bernsteingelber Farbe aus, welche dem monoklinischen System angehören, biegsam sind und das specifische Gewicht 1,98 besitzen. Diese Modification des Schwefels ist nicht beständig; nach einigen Tagen werden die Krystalle undurchsichtig und spröde und bestehen nun aus einem Haufwerk von kleinen rhombischen Krystallen. Schwefel ist also dimorph; derselbe lässt sich aber noch in dritter allotropischer Form erhalten. Erhitzt man nämlich geschmolzenen Schwefel, so wird die anfangs gelbe, bewegliche Flüssigkeit dunkler und dickflüssiger und bildet bei 230° eine rothbraune Masse, welche so zähe ist, dass man sie aus dem Gefäss kaum ausgiessen kann. Bringt man etwas davon in eine grosse Menge kalten Wassers, so dass schnelle Abkühlung erfolgt, so erhält man eine braune, weiche, elastische Substanz, den amorphen Schwefel, welcher das specifische Gewicht 1,96 hat. Derselbe verwandelt sich nach kurzer Zeit, oft einigen Stunden wieder in gewöhnlichen spröden, gelben Schwefel; wenn man ihn auf 100° erhitzt, geht diese Veränderung augenblicklich vor sich, wobei so viel Wärme frei wird, dass die Temperatur bis nahe zum Schmelzpunkt steigt. Ueber 250° erhitzt, wird der geschmolzene Schwefel wieder dünnflüssig; die rothbraune Flüssigkeit siedet bei 490° und bildet einen rothbraunen Dampf.

Fig. 28.



Dithionsäure

$(SO_2)_2 + MnO_2 = S_2MnO_6$

Tetrathionsäure

$(S_2NaO_3)_2 + I_2 = S_4Na_2O_6 + 2(NaI)$

Pentathionsäure

$H_2S + SO_2 =$

Schwefel ist unlöslich in Wasser, wenig löslich in Alkohol, aber leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und in Terpentinöl; aus diesen Lösungen scheidet er sich beim langsamen Verdampfen des Lösungsmittels in wohlausgebildeten Krystallen ab, welche dieselbe Form besitzen, wie der natürlich vorkommende Schwefel. Der amorphe Schwefel ist, auch nachdem er festgeworden ist, in Schwefelkohlenstoff unlöslich; die Schwefelblumen sind ein Gemisch von solchem unlöslichen und von rhombischem Schwefel. Erhitzt man Schwefel an der Luft oder in Sauerstoff, so entzündet er sich und verbrennt mit blauer Flamme zu Schwefeldioxid, ein Gas, das einen eigenthümlichen, erstickenden Geruch besitzt; er geht ferner directe Verbindung ein mit den Elementen der Chlorgruppe, mit Kohlenstoff und der Mehrzahl der einfachen Körper; viele Metalle verbrennen in Schwefeldampf ähnlich wie in Sauerstoffgas, und bilden Sulfide.

Oxide und Oxysäuren des Schwefels.

Schwefel bildet mit Sauerstoff zwei Oxide: Schwefeldioxid, SO_2, und Schwefeltrioxid, SO_3; beide vereinigen sich mit einem Molecül Wasser, wodurch H_2SO_3, Wasserstoffsulfit oder schweflige Säure, und H_2SO_4, Wasserstoffsulfat oder Schwefelsäure entstehen; ausser diesen bildet der Schwefel noch fünf andere Oxysäuren, deren entsprechenden Oxide unbekannt sind. Letztere Säuren sind von geringer Wichtigkeit und im freien Zustand äusserst unbeständig, dieselben bilden aber durch Ersetzung von Wasserstoff durch Metalle wohl definirte Salze. Die Zusammensetzung dieser Oxysäuren ist die folgende:

Schweflige Säure . . .	H_2SO_3
Schwefelsäure	H_2SO_4
Unterschweflige Säure .	$H_2S_2O_3$
Dithionsäure *)	$H_2S_2O_6$
Trithionsäure	$H_2S_3O_6$
Tetrathionsäure	$H_2S_4O_6$
Pentathionsäure	$H_2S_5O_6$.

Diese Verbindungen sind ein schönes Beispiel des Gesetzes der multiplen Proportionen.

---

*) Die vier letzten Verbindungen, die Polythionsäuren, haben ihren Namen von θεῖον, Schwefel, erhalten.

Schwefeldioxid SO_2.

Moleculargewicht 64. — Dichte 32.

Schwefeldioxid ist ein farbloses Gas, das den erstickenden Geruch des brennenden Schwefels besitzt, und das specifische Gewicht 2,21 hat; 1 Raumtheil Wasser absorbirt bei 10^0 51,3 Vol., bei 20^0 36,22 Vol. Auf -10^0 abgekühlt verdichtet es sich zu einer farblosen Flüssigkeit, welche bei -76^0 zu einer eisähnlichen Masse erstarrt.

Anstatt durch Verbrennen von Schwefel stellt man das Schwefeldioxid gewöhnlich durch Erhitzen von Kupferfeilspänen mit concentrirter Schwefelsäure dar:

$$2\left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 + Cu = SO_2 + \left.\begin{matrix}SO_2\\Cu\end{matrix}\right\}O_2 + 2\left.\begin{matrix}H\\H\end{matrix}\right\}O,$$

und fängt dasselbe wie Kohlensäure durch Verdrängung der Luft oder über Quecksilber auf; um es als Flüssigkeit zu erhalten, leitet man das gewaschene Gas durch eine spiralförmig gewundene Röhre, welche mit einem Gemenge von Eis und Salz umgeben ist und sammelt die condensirte Flüssigkeit in einem kleinen Kölbchen, das in derselben Kältemischung steht. Hat sich eine hinlängliche Menge der Flüssigkeit angesammelt, so schmilzt man den Hals des Kölbchens zu und kann so das flüssige Oxid zu weiteren Versuchen aufbewahren. Der Luft ausgesetzt verdampft diese Flüssigkeit äusserst rasch, und dabei wird so viel Wärme gebunden, dass man leicht Quecksilber zum Erstarren bringen kann, wenn man dasselbe in ein dünnes Probirröhrchen bringt, dasselbe mit Baumwolle umwickelt, auf die man die flüssige Verbindung giesst, deren Verdampfung man durch Daraufblasen beschleunigt. Wenn Schwefel in Ueberschuss von Sauerstoff zu Dioxid verbrannt wird, so verändert sich das Volumen des Gases nicht; da aber die Dichte des Schwefeldioxides genau doppelt so gross als die des Sauerstoffs ist, so folgt daraus, dass es aus gleichen Gewichtstheilen von Sauerstoff und Schwefel besteht und dass 1 Raumtheil Schwefeldampf sich mit 2 Raumtheilen Sauerstoff zu 2 Raumtheilen Schwefeldioxid vereinigen.

Schwefeldioxid bleicht mehrere organische Farbstoffe, wie die der Blumen; man benutzt es im Grossen zum Bleichen der Wolle und Seide, welche durch Chlor zerstört werden; das Bleichen beruht darauf, dass Schwefeldioxid in Gegenwart von

Wasser durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure übergeht und der freiwerdende Wasserstoff mit dem Farbstoff eine farblose Verbindung eingeht. Hält man die durch gefärbte Früchte, wie Heidelbeeren, auf Leinenzeug verursachten Flecke angefeuchtet über die Dämpfe von brennendem Schwefel, so verschwinden dieselben, kommen aber der Luft ausgesetzt nach einiger Zeit wieder zum Vorschein, wenn man den gebleichten Farbstoff nicht durch Auswaschen entfernt, indem durch den Sauerstoff der Luft der mit dem Farbstoffe verbundene Wasserstoff wieder zu Wasser oxidirt wird. Die bleichende Wirkung dieser Verbindung ist reducirend, während die des Chlors oxidirend ist; man benutzt daher Schwefeldioxid, um in durch Chlor gebleichten Papierstoffen einen Ueberschuss desselben, der aufs Zeug zerstörend wirken würde, zu entfernen:

$$SO_2 + H_2O + Cl_2 = H_2SO_4 + 2HCl.$$

Die wässerige Lösung des Schwefeldioxids schmeckt sauer und röthet blaues Lackmus; dieselbe muss als eine Lösung von schwefliger Säure oder Hydrosulfit betrachtet werden, H_2SO_3, obgleich diese Verbindung nicht isolirt werden kann, indem die wässerige Lösung beim Abdampfen wieder in Wasser und Schwefeldioxid zerfällt; kühlt man dieselbe aber bis zu -5^0 ab, so scheiden sich Krystalle aus, welche die Formel $H_2SO_3 + 14H_2O$ haben.

Ersetzt man den Wasserstoff der schwefligen Säure durch Metalle, so erhält man eine Reihe von Salzen, welche Sulfite genannt werden; dieselben werden durch starke Säuren ähnlich den Carbonaten zersetzt unter Freiwerden von Schwefeldioxid:

$$Na_2SO_3 + 2HCl = 2NaCl + H_2O + SO_2.$$

Schwefeltrioxid oder Schwefelsäureanhydrid: SO_3.

Moleculargewicht 80. — Dichte 40.

Leitet man ein Gemisch von Schwefeldioxid und Sauerstoff über erhitztes feinvertheiltes Platin (Platinschwamm), so verbinden sie sich zu Schwefeltrioxid oder Schwefelsäureanhydrid. Leichter lässt sich diese Verbindung erhalten, wenn man die sogenannte rauchende oder Nordhäuser Schwefelsäure in einer Glasretorte vorsichtig erhitzt und die Dämpfe in einer gut getrockneten Vorlage, welche man am besten mit einer Kältemischung umgiebt, auffängt.

Schwefeltrioxid bildet weisse, faserige, seidenglänzende

Krystalle, welche bei 29° schmelzen und bei 46° kochen; längere Zeit aufbewahrt erleiden sie eine Veränderung und werden dann erst auf 100° erhitzt flüssig. Dieselben haben keine Wirkung auf blaues Lackmuspapier und lassen sich wie Wachs kneten, ohne auf die Haut ätzend zu wirken. Leitet man den Dampf durch eine rothglühende Röhre, so zerfällt derselbe in 2 Raumtheile Schwefeldioxid und 1 Raumtheil Sauerstoff. Diese Verbindung hat eine ausserordentlich grosse Verwandtschaft zu Wasser, und verbindet sich damit zu Schwefelsäure, $SO_3 + H_2O = H_2SO_4$, unter bedeutender Wärmeentwickelung und zischendem Geräusch, als ob ein glühender Körper abgelöscht würde. Das Schwefeltrioxid wird gewöhnlich Schwefelsäureanhydrid (d. h. Schwefelsäure minus Wasser) genannt; unter einem Anhydrid versteht man ein Oxid, das sich mit Wasser zu einer Säure umsetzt.

Schwefelsäure oder Dihydrosulfat: H_2SO_4.

Moleculargewicht 98.

Die Schwefelsäure ist die wichtigste aller Säuren; sie findet eine ausgebreitete Anwendung in Künsten und Gewerben und dient dem Chemiker als Mittel, fast alle anderen Säuren darzustellen, wie wir bei der Darstellung von Salpetersäure, Salzsäure u. s. w. gesehen haben. Die Verwendung derselben ist eine so vielfache und bedeutende, dass allein in einem englischen Fabrikbezirke, dem von Südlancashire, wöchentlich mehr als 60000 Centner producirt werden.

Die Schwefelsäure ist schon lange bekannt und wurde früher in Deutschland, besonders in Nordhausen am Harze durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol (Eisensulfat) dargestellt, wobei ein Gemisch von Schwefelsäure und Schwefeltrioxid destillirt, welches den Namen rauchende Schwefelsäure führt, und welches besonders zum Auflösen von Indigo in der Färberei verwendet wird.

Eisenvitriol ist $FeSO_4 + 7H_2O$; beim Erhitzen verliert derselbe 6 Molecüle Wasser; das siebente entweicht erst bei einer Temperatur, wo das Salz selbst Zersetzung erleidet; zuerst entweichen viel Schwefeldioxid und verdünnte Schwefelsäure und zuletzt destillirt die rauchende Säure, während Eisensesquioxid zurückbleibt:

$$2\,FeSO_4 = Fe_2O_3 + SO_2 + SO_3.$$

Die Methode, welche jetzt im Grossen zur Fabrikation der Schwefelsäure benutzt wird, gründet sich darauf, dass eine wässerige Lösung von Schwefeldioxid sich unter Sauerstoffaufnahme zu Schwefelsäure oxidirt; dies geschieht langsam, wenn eine solche Lösung der Luft ausgesetzt wird, schneller, wenn eine Verbindung gegenwärtig ist, welche leicht Sauerstoff abgiebt. Solche Verbindungen sind Salpetersäure, Stickstofftetroxid und Stickstofftrioxid, welche dabei zu Stickoxid reducirt werden:

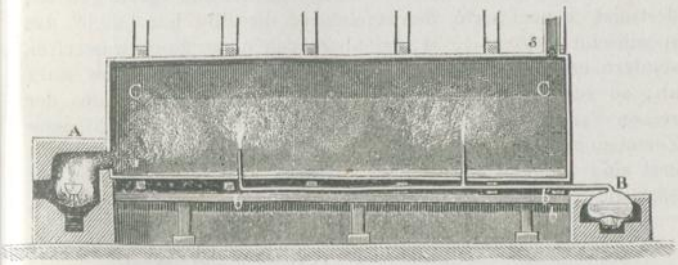
$$3\,SO_2 + 2\,H_2O + 2\,HNO_3 = 3\,H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Stickoxid verbindet sich aber wieder mit Sauerstoff je nach dessen Menge zu Sticktrioxid, oder Sticktetroxid, welche wiederum mit Wasser und Schwefeldioxid unter Bildung von Schwefelsäure Stickoxid geben:

$$SO_2 + H_2O + N_2O_3 = H_2SO_4 + 2\,NO.$$

Die Oxide des Stickstoffs spielen so die Rolle eines Sauerstoffträgers, und die Oxidation, welche unter dem Einfluss des atmosphärischen Sauerstoffs nur langsam stattfindet, geht in Gegenwart dieser Verbindungen rasch vor sich, und theoretisch sollte eine unendlich kleine Menge derselben eine unbeschränkte Menge von Schwefeldioxid, Wasser und Sauerstoff in Schwefelsäure zu verwandeln im Stande sein. Um vermittelst dieser eigenthümlichen Reaction Schwefelsäure fabrikmässig darzustellen, wird Schwefel in einem Luftstrome verbrannt, oder Eisenkies oder Kupferkies werden in einem Rostofen erhitzt, wobei sich die Metalle oxidiren und Schwefeldioxid entweicht. Das Schwefeldioxid tritt mit Luft gemengt in grosse, innen mit Bleiplatten

Fig. 29.



ausgelegte Kammern, in welche zu gleicher Zeit aus einem Dampfkessel Dampf eingeblasen wird (Fig. 29). Die Salpeter-

säure erzeugt man entweder dadurch, dass man ein Gemisch von Schwefelsäure und Salpeter durch den brennenden Schwefel erhitzt und die Dämpfe mit dem Schwefeldioxid in die Kammern eintreten lässt, oder man bringt in denselben flache, mit Salpetersäure gefüllte Gefässe an. Das dem Schwefelofen entgegengesetzte Ende der Kammern ist mit einem hohen Kamin in Verbindung, welcher den nöthigen Zug unterhält*); da hierdurch die Oxide des Stickstoffs theilweise mit fortgerissen werden, leitet man die entweichenden Gase erst durch einen hohen Bleicylinder, welcher mit Schwefelsäure befeuchtete Coaks enthält; die Schwefelsäure absorbirt die Stickstoffverbindungen und wird mit denselben beladen wieder in die Kammern gebracht. Auf dem Boden der Bleikammer sammelt sich verdünnte Schwefelsäure an, die sogenannte Kammersäure, welche das specifische Gewicht 1,6 hat. Dieselbe wird in Bleipfannen erhitzt, wobei Wasser entweicht, bis sie das specifische Gewicht 1,72 erreicht hat; diese Pfannensäure kann ohne weitere Concentration schon zu vielen Zwecken verwendet werden; um die concentrirte Säure darzustellen, muss das weitere Eindampfen in Gefässen aus Glas oder Platin geschehen, da die starke Säure das Blei angreift; es destillirt hierbei verdünnte Säure, die man in die Bleipfannen zurückbringt, und man setzt das Erhitzen fort, bis die rückständige Säure das specifische Gewicht 1,8 erlangt hat. Dieses im Handel unter dem Namen englische Schwefelsäure vorkommende Rohproduct ist noch nicht wasserfrei und enthält gewöhnlich Blei, Oxide des Stickstoffs und häufig auch Arsen. Um daraus reine Schwefelsäure zu erhalten, muss dieselbe destillirt werden; verdünnte Säure destillirt zuerst, und wenn der Siedepunkt auf 338° gestiegen ist, destillirt concentrirte Schwefelsäure; dieselbe hat bei 0° das specifische Gewicht 1,854, ist aber noch nicht ganz wasserfrei, sondern enthält 98,5 Proc. H_2SO_4. Kühlt man dieselbe stark ab, so scheiden sich farblose Krystalle aus, welche aus der reinen Verbindung H_2SO_4 bestehen; dieselbe kann nicht ohne Zersetzung destillirt werden, sondern beim Erhitzen entweicht erst eine kleine Menge Schwefeltrioxid und dann destillirt bei 338° die 98,5 Proc. haltige Säure.

---

*) Fehlt es in der Bleikammer an Wasserdampf, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle, $SO_2 \begin{cases} NO_2 \\ NH \end{cases}$, eine feste, in weissen Krystallen auftretende Verbindung, welche von Wasser in Schwefelsäure, Salpetersäure und Stickdioxid zerlegt wird.

200 g [illegible] in 50,0 [illegible]
[illegible]

Die concentrirte Schwefelsäure hat grosse Verwandtschaft zu Wasser und absorbirt sehr rasch den Wasserdampf der Luft, weshalb sie als Trockenmittel, besonders für Gase, häufige Verwendung findet. Mit Wasser mischt sich dieselbe unter starkem Erhitzen, und man darf beide Flüssigkeiten nur allmälig zusammenbringen, da sonst die Vereinigung mit explosionsähnlicher Heftigkeit vor sich gehen würde. Ein Molecül Schwefelsäure verbindet sich mit einem Molecül Wasser zu der Verbindung $H_2SO_4 + H_2O$, welche bei $+ 7^0$ zu rhombischen Krystallen erstarrt. Auf der grossen Verwandtschaft, welche die concentrirte Säure zu Wasser hat, beruht, dass dieselbe vielen organischen Stoffen Sauerstoff und Wasserstoff entzieht und damit Wasser bildet; hierauf beruht, wie schon früher erwähnt, die Darstellung von Kohlenoxid aus Oxalsäure und Ameisensäure und die von Aethylen aus Alkohol; aus demselben Grunde werden Holz und Zucker durch die concentrirte Säure verkohlt.

Leitet man den Dampf der Schwefelsäure über rothglühende Ziegelsteine, so zerfällt dieselbe in Schwefeldioxid, Sauerstoff und Wasser; man benutzt diese Zersetzung, um Sauerstoff auf billige Weise im Grossen darzustellen; das Gasgemisch wird durch Wasser geleitet, welches das Schwefeldioxid auflöst, das man in den Bleikammern wieder in Schwefelsäure verwandeln kann, und reiner Sauerstoff entweicht.

Die Schwefelsäure ist eine zweibasische Säure, d. h. sie enthält 2 Atome Wasserstoff, welche durch Metalle ersetzt werden können; unter den Salzen der Schwefelsäure oder den Sulfaten zeichnen sich Bariumsulfat und Bleisulfat dadurch aus, dass sie in Wasser und Säuren unlöslich sind, und man benutzt deshalb lösliche Barium- oder Bleisalze, um die Gegenwart von Schwefelsäure oder von einem Sulfat in einer Flüssigkeit nachzuweisen; giesst man z. B. in höchst verdünnte Schwefelsäure einige Tropfen einer Lösung von Bariumchlorid, so entsteht augenblicklich eine weisse Trübung, indem durch doppelte Zersetzung Wasserstoffchlorid und unlösliches Bariumsulfat entstehen:

$$H_2SO_4 + BaCl_2 = 2\,HCl + BaSO_4.$$

Unterschweflige Säure oder Hydrohyposulfit: $H_2S_2O_3$.

Kocht man eine Lösung von Natriumsulfit mit Schwefelblumen oder leitet man Schwefeldioxid in eine Lösung von Natriumsulfit, so erhält man Natriumhyposulfit (unterschwefligsaures Natron), ein Salz, welches in der Photographie zum Fixiren

der Bilder gebraucht wird, indem es die Eigenschaft hat, die unlöslichen Silberverbindungen, auf welche das Licht nicht gewirkt hat, aufzulösen. Bringt man eine stärkere Säure zu einer Lösung dieser Verbindung, so wird unterschweflige Säure frei; dieselbe zersetzt sich nach wenigen Augenblicken in Schwefel, der sich als feines Pulver ausscheidet, und in schweflige Säure:

$$H_2S_2O_3 = S + H_2SO_3.$$

Schwefeldioxid verbindet sich nicht nur direct mit Sauerstoff zu Schwefeltrioxid, sondern auch mit Chlor und bildet die Verbindung SO_2Cl_2. Ebenso wie sich Schwefeltrioxid mit einem Molecül Wasser zu Schwefelsäure vereinigt, verbindet es sich auch mit einem Molecül Chlorwasserstoff zu SO_3HCl. Diese Verbindungen sind deshalb von Interesse, da sie auch aus der Schwefelsäure durch eine Reaction entstehen, welche für viele Körper gültig ist, die man, wie die Säuren, als Wasser betrachten kann, in welchem 1 Atom Wasserstoff durch eine Atomgruppe, ein zusammengesetztes Radical, vertreten ist. Bringt man Wasser mit einer Verbindung von Chlor und Phosphor, dem Phosphorpentachlorid, PCl_5, zusammen, so entstehen Wasserstoffchlorid und Phosphoroxichlorid:

$$H_2O + PCl_5 = 2HCl + POCl_3.$$

Lässt man Phosphorpentachlorid auf concentrirte Schwefelsäure einwirken, so geht die Reaction in zwei Stadien vor sich:

1. $H_2SO_4 + PCl_5 = HCl + POCl_3 + HClSO_3.$
2. $HClSO_3 + PCl_5 = HCl + POCl_3 + Cl_2SO_2.$

Der Vorgang ist also, dass der Schwefelsäure bei jeder Reaction 1 Atom Wasserstoff und 1 Atom Sauerstoff entzogen wird und dafür Chlor eintritt; die Atomgruppe OH wird demnach durch Chlor ersetzt. Wir können aber die Schwefelsäure auffassen als 2 Molecüle Wasser, in welchem 2 Atome Wasserstoff durch die Gruppe SO_2 ersetzt sind:

$$\left.\begin{matrix}H_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \qquad \left.\begin{matrix}SO_2\\H_2\end{matrix}\right\}O_2 \text{ oder } \begin{matrix}HOH\\HOH\end{matrix} \qquad SO_2\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$$

Nach der letzteren Schreibweise, die für Darstellung vieler Reactionen grosse Vorzüge bietet, lassen sich die von dem Schwefeldioxid und Schwefeltrioxid abgeleiteten Verbindungen leicht übersichtlich zusammenstellen:

SO_2	$SO_2\left\{\begin{matrix}O\\ \end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}H\\OH\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}\right.$
Schwefeldioxid	Schwefeltrioxid	Schweflige Säure	Schwefelsäure
$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\SH\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\Cl\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}Cl\\Cl\end{matrix}\right.$	$SO_2\left\{\begin{matrix}OH\\NO_2\end{matrix}\right.$
Unterschweflige Säure	Chlorhydrosulfat	Sulfurylchlorid	Bleikammerkrystalle.

Verbindungen von Schwefel und Wasserstoff.

Schwefelwasserstoff oder Hydrosulfid: H_2S. — Moleculargewicht 34. — Dichte 17.

Hydrodisulfid: H_2S_2. — Moleculargewicht 66.

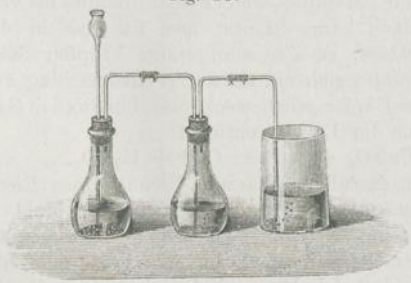
1. Schwefelwasserstoff oder Hydrosulfid: H_2S.

Schwefel verbindet sich nicht direct mit Wasserstoff; man kann aber in vielen Metallsulfiden das Metall durch Wasserstoff ersetzen; bringt man zu Eisensulfid verdünnte Schwefelsäure, so erhält man Eisensulfat und Schwefelwasserstoff:

$$FeS + H_2SO_4 = H_2S + FeSO_4.$$

Zur Darstellung dieses Gases benutzt man einen Apparat wie ihn Fig. 30 darstellt. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses

Fig. 30.



Gas, welches stark und unangenehm nach faulen Eiern riecht (es ist in denselben enthalten). Angezündet verbrennt es mit blauer Flamme zu Schwefeldioxid und Wasser; es ist giftig und

wirkt schon in kleiner Menge mit viel Luft verdünnt schädlich auf die Gesundheit. In Wasser ist es ziemlich löslich; 1 Raumtheil Wasser löst bei 0° 4,37 Raumtheile und bei 15° 3,23 Raumtheile des Gases; die Lösung röthet Lackmuspapier und besitzt den eigenthümlichen Geruch und Geschmack der Verbindung. Auf — 74° abgekühlt oder bei gewöhnlicher Temperatur unter einem Drucke von 17 Atmosphären verdichtet es sich zu einer farblosen, beweglichen, stark lichtbrechenden Flüssigkeit, welche bei — 85° zu einer festen, eisähnlichen Masse erstarrt. Schwefelwasserstoff findet sich in der Natur in vulcanischen Gasen und in Wasser gelöst in den sogenannten Schwefelquellen; es bildet sich bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Stoffe, wie Eiweiss, und durch Desoxidation von Sulfaten in Gegenwart von faulender organischer Materie. Die Zusammensetzung des Gases lässt sich dadurch ermitteln, dass man dünnes Zinnblech (Stanniol) in einem gemessenen Volum erhitzt, wobei sich Zinnsulfid bildet und der Wasserstoff frei wird, welcher denselben Raum einnimmt wie das ursprüngliche Gas; 2 Raumtheile Schwefelwasserstoff oder 34 Gewichtstheile bestehen demnach aus 2 Raumtheilen oder 2 Gewichtstheilen Wasserstoff und 1 Raumtheil Schwefeldampf, dessen Gewicht 32 ist. Bringt man in das Gas einen Platindraht, welcher durch den elektrischen Strom zum Glühen erhitzt ist, so wird es ebenfalls in Schwefel, welcher sich niederschlägt, und in Wasserstoff zerlegt, und es lässt sich die Zusammensetzung auch auf diese Weise feststellen.

Schwefelwasserstoff ist ein wichtiges Reagens und Scheidungsmittel für Metalle, welche man damit in verschiedene Gruppen trennen kann. Leitet man das Gas in die Lösung eines Kupfersalzes, zu der man einige Tropfen Salzsäure gesetzt hat, so bildet sich ein schwarzer Niederschlag von Kupfersulfid, und das Kupfer wird, wenn man hinlänglich Gas einleitet, vollständig aus der Lösung entfernt:

$$CuSO_4 + H_2S = CuS + H_2SO_4.$$

Thut man dasselbe mit einer Lösung eines Eisensalzes, so tritt keine Veränderung ein; Eisensulfid kann nicht in Gegenwart einer Säure bestehen, wie wir bei der Darstellung des Schwefelwasserstoffes gesehen haben; setzt man aber Alkali hinzu, so scheidet sich Eisensulfid aus, indem die freie Säure neutralisirt wird:

$$FeSO_4 + 2KOH + H_2S = FeS + K_2SO_4 + 2H_2O.$$

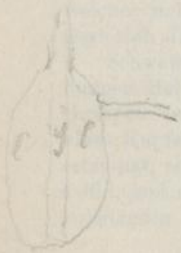
Wie das Kupfer verhalten sich einige andere Metalle, deren Sulfide von Säuren nicht angegriffen werden; eine zweite Gruppe

Liquor fumans Boylii

$3 Fe_2O_3 + 2 NH_4H + 3 H$ verdient

Zeile; $3 (NH_4)_2$ wird an der Luft

entgehen. Flüchtigkeit [illegible] NH_4, O_3 entf.



giebt, wie das Eisen, Sulfide, welche im Wasser unlöslich sind, aber von Säuren zersetzt werden, und eine dritte Gruppe von Metallen bildet Sulfide, welche in Wasser löslich sind, und in deren Salzlösungen Schwefelwasserstoff demnach keinen Niederschlag erzeugt. Viele der unlöslichen Sulfide zeichnen sich durch charakteristische Färbungen aus, und Schwefelwasserstoff wird nicht bloss als Scheidungsmittel für diese drei Gruppen, sondern auch als Erkennungsmittel für einzelne Metalle benutzt.

Wasserstoffdisulfid: H_2S_2.

Giesst man eine Lösung von Calciumdisulfid, CaS_2, tropfenweise in verdünnte Salzsäure, so scheidet sich Wasserstoffdisulfid als schwere ölige Flüssigkeit aus:

$$CaS_2 + 2HCl = H_2S_2 + CaCl_2.$$

Diese Verbindung besitzt einen eigenthümlichen reizenden Geruch; bleicht organische Farbstoffe und zersetzt sich leicht, besonders beim Erwärmen in Schwefelwasserstoff und Schwefel, und schliesst sich in diesen Eigenschaften dem Wasserstoffdioxid an.

Schwefelkohlenstoff oder Kohlendisulfid: CS_2.

Moleculargewicht 76. — Dichte 38.

Wird Schwefeldampf über glühende Holzkohlen geleitet, so bildet sich eine flüchtige Verbindung CS_2, welche abgekühlt sich zu einer schweren farblosen Flüssigkeit verdichtet, die unlöslich in Wasser ist und sehr unangenehm riecht. Schwefelkohlenstoff siedet bei 43,3° und hat das specifische Gewicht 1,272; es ist sehr entzündlich; der Dampf entzündet sich schon mit Luft gemengt bei 149° und verbrennt zu Kohlendioxid und Schwefeldioxid. Schwefelkohlenstoff ist ein vortreffliches Lösungsmittel für Harze, fette Oele, Kautschuk, Schwefel, Phosphor u. s. w. und wird technisch vielfach verwendet; wegen seiner Entzündlichkeit und Flüchtigkeit sowohl als wegen der giftigen Eigenschaften, welche er besitzt, muss er mit Vorsicht gebraucht werden.

Die Verbindungen des Schwefels mit Wasserstoff und Kohlenstoff haben grosse Analogie mit den Oxiden dieser Elemente nicht bloss in ihrer Zusammensetzung wie:

Wasser, H_2O	und	Wasserstoffsulfid, H_2S
Wasserstoffdioxid, H_2O_2	„	Wasserstoffdisulfid, H_2S_2
Kohlendioxid, CO_2	„	Kohlendisulfid, CS_2,

sondern auch in ihrem chemischen Verhalten zeigen sie viel Uebereinstimmung, und dasselbe gilt für viele andere Oxide und Sulfide.

Schwefel verbindet sich direct mit den Elementen der Chlorgruppe; leitet man Chlorgas über geschmolzenen Schwefel, so bilden sich die Verbindungen Cl_2S_2 und Cl_2S; beide sind flüssig; die erstere kocht bei 138° und die zweite bei 64°.

Selen*).

Atomgewicht 79,5 = Se. — Dichte des Dampfes 79,5.

Selen ist ein seltenes Element, welches grosse Aehnlichkeit mit Schwefel hat und im freien Zustande sowohl als mit Metallen verbunden, besonders als Bleiselenid, $PbSe_2$, vorkommt; es wurde von Berzelius entdeckt, der es in schwedischen Eisenkiesen auffand. Wie Schwefel existirt es in verschiedenen allotropischen Formen; wird geschmolzenes Selen rasch erkaltet, so bildet es eine dunkelbraune, glasige Masse, welche in dünnen Schichten roth durchscheinend ist und einen muscheligen Bruch hat; bei sehr langsamem Erkalten wird es krystallinisch und bleigrau metallisch glänzend; aus Kohlendisulfid krystallisirt es in monoklinischen Prismen; im feinvertheilten Zustand, wie es sich aus manchen Verbindungen ausscheidet, erscheint es als ein ziegelrothes Pulver. Es schmilzt bei 217°, geräth etwas unter Rothglühhitze zum Sieden und bildet einen dunkelgelben Dampf. An der Luft verbrennt es mit blauer Flamme und verbreitet dabei einen eigenthümlichen Geruch, der an faulen Kohl erinnert, und welcher einem noch nicht näher untersuchten Oxide angehört.

---

*) Von Σελήνη, der Mond.