Gruppe VIII.

31. **Sauerstoff.** ***O = 15,96.*** Gasförmig, farblos, geruchlos, sp. Gew. 1,1057, etwas lösl. in H_2O, wird von pyrogallussaurem Kalium, heissem met. *Cu*, feuchtem *P*, u. v. verschiedenen Oxydulsalzen (z. B. denen d. *Cu* u. *Fe*) absorbirt, verbindet sich mit *NO* direct zu N_2O_4, unterhält lebhaft die Verbrennung. — Vorkommen: Das verbreitetste Element. Wasser enthält davon 88,87 %, Luft etwa 21 %; findet sich in den meisten Gesteinen, in allen Organismen u. s. f. ***Activer Sauerstoff*** oder ***Ozon*** ist eine in ganz reinem Zustand noch nicht dargestellte Modification des ***O*** (in welche sich dieser verwandelt u. a. unter dem Einfluss der Electricität, bei langsamer Oxyd. des *P*, schneller Verdunstung u. s. f.). Ozon ist ein farbloses, eigenthümlich riechendes Gas, greift in concentrirtem Zustand die Schleimhäute an, wirkt stärker oxydirend als *O*, macht *J* aus *JK* frei, bleicht Indigo, geht, über 250° erhitzt, wieder in gewöhnlichen *O* über.

32. **Schwefel.** ***S = 31,98.*** Existirt in verschiedenen allotropen Zuständen. Der *gewöhnliche S* (1. Modification) ist geruchlos, spröde, gelb, krystallisirt in *rhombischen* Octaëdern, sp. Gew. 2,05, ist unlösl. in H_2O, leicht lösl. in CS_2, schmilzt bei 114°,5 zu einer gelben, beweglichen Flüssigkeit, die beim Erkalten zu langen *monoklinen*, in CS_2 löslichen Prismen (2. Modif.) erstarrt, welche sich allmählich in kleine rhombische Krystalle (1. Modif.) verwandeln. Ueber seinen Schmelzpunkt erhitzt ist der *S* erst dünnflüssig und hell, wird dann dunkler und dicker und bildet bei 250° eine rothbraune, ganz zähe Flüssigkeit; noch höher erhitzt wird er wieder dünnflüssiger. Wird der über 250° erhitzte *S* schnell abgekühlt (in kaltes Wasser gegossen), so verwandelt er sich in eine durchscheinende, amorphe, elastische, in Fäden ausziehbare, in CS_2 nur theilweise lösliche Masse (*plastischer Schwefel*, 3. Modif.), die beim Aufbewahren wieder spröde wird. Der Siedepunkt des *S* liegt bei 440°; sein rothbrauner Dampf verdichtet sich bei schnellem Abkühlen zu lockerem gelben Pulver (*Schwefelblumen*). Aus Polysulfiden kann man den Schwefel als sehr fein vertheiltes *weisses* Pulver fällen (*Schwefelmilch*). Alle Modificationen des *S* sind leicht mit blauer Flamme brennbar und liefern dabei SO_2. — Vorkommen: Verbreitet. Als freier *S* und SO_2 (Producte vulkanischer Thätigkeit); als SH_2, Fäulniss-Product *S*-haltiger organ. Substanz (des Eiweiss). In vielen Schwefelmetallen (*Sulfiden*, od. s. g. Kiesen, Glanzen, Blenden) z. B. Schwefelkies (FeS_2); Bleiglanz (PbS); Zinkblende (ZnS); Zinnober (HgS); Grauspiessglanzerz (Sb_2S_3); Realgar (As_2S_2); Kupferkies ($CuFeS_2$) u. s. w. In schwefelsauren Salzen (*Sulfaten*) z. B. Schwerspath (SO_4Ba); Anhydrit (SO_4Ca); Gyps ($SO_4Ca + 2aq.$); Glaubersalz ($SO_4Na_2 + 10aq.$) u. s. f.

Sauerstoff und ***Schwefel*** weisen beziehentlich der Verbindungsformen, welche sie eingehen, manche Aehnlichkeit auf; sie können sich in vielen Verbindungen wechselseitig vertreten, beide haben grosse Verwandtschaft zu den Metallen u. verbinden sich mit den meisten derselben direct. Der *O* liefert dabei die Oxyde, der *S* die ganz analog zusammengesetzten Sulfide. Beide Elemente verbinden sich auch mit d. meisten Metalloïden.

Während die Verb. des ***O*** in unseren Tabellen an den verschiedensten Stellen aufgeführt werden müssen, werden die wichtigsten Verb. des ***S*** in Folgendem behandelt.

Alle *S*-Verbindungen ausnahmslos können d. Zusammenschmelzen mit Soda im Reductionsfeuer auf Kohle in Schwefelalkali (*Hepar*) übergeführt werden, d. Oxydation (mit NO_3H, HCl u. ClO_3K, Königsw., Zusammenschmelzen m. $NO_3K + CO_3Na_2$) in SO_4H_2.

Schwefelwasserstoff, SH_2: ist ein farbloses, höchst widerwärtig riechendes, sehr giftiges, unter Druck zu einer Flüssigkeit verdichtbares Gas von sp. Gew. 1,18, wenig lösl. in H_2O (3,23 Vol. in 1 Vol. H_2O b. 15°), die Lös. röthet Lacmusp. u. zersetzt sich allmählich a. d. Luft u. Abscheid. v. *S*. Oxydirend wirkende Agentien (u. a. *J*-Lös., Ferrisalze, Chromsäure), ebenso wie ***conc. SO_4H_2*** *zerlegen den SH_2 gleichfalls unter S-Ausscheidung*.

Unter bestimmten Bedingungen (Zersetz. v. *Persulfiden* mit *HCl*) lassen sich Wasserstoffpersulfide gewinnen: S_2H_2, S_3H_2 u. s. f., *gelbe, stinkende, sehr zersetzliche Oele*.

Der SH_2 giebt zwei Reihen von ***Salzen***, saure (***Sulfhydrate***) u. neutrale (***Sulfide***). Die Salze mit *Alkalien* (z. B. *KHS*, K_2S, NH_4SH, $(NH_4)_2S$) u. *alkal. Erden* sind *farblos* u. *leicht lösl. in Wasser*, die mit d. schweren Metallen meist unlösl. in H_2O u. charakteristisch gefärbt (s. d. entspr. Metalle). Zur Erkennung des freien SH_2 bedient man sich vorzugsweise d. *Bleisalze*, welche schon v. den kleinsten Mengen SH_2 *braun*, von grösseren *schwarz* gefärbt werden. *Lösliche SH_2-Verb.* erkennt man daran, dass sie auf *blankem Silber einen schwarzen Fleck* (Ag_2S) hervorrufen. Die in H_2O lösl. SH_2-Salze u. auch viele in H_2O unlösl. (Sb_2S_3, *FeS*, *MnS*, *ZnS*) werden d. *HCl* unter SH_2-Entw. zerlegt.

Die in H_2O lösl. Salze nehmen beim Digeriren mit Schwefel *S* auf und liefern Polysulfide, welche auch als Salze der Wasserstoffpersulfide aufgefasst werden können. Die Alkalipolysulfide (die Ammoniumverbind. $S_2(NH_4)_2$, $S_3(NH_4)_2$ u. s. f. *mehrfach* od. *gelbes* Schwefelammonium genannt) sind meist *gelb* gefärbt u. unterscheiden sich von den entsprechenden Sulfiden ferner dadurch, dass sie durch Säuren unter Entwicklung von SH_2 und *gleichzeitiger Abscheidung von S* (Schwefelmilch) zerlegt werden.

Alle in H_2O lösl. SH_2-Verb. (nicht aber freier SH_2) haben d. Eigensch., Lös. v. Nitroprussidnatrium eine intensiv purpur-violette Färb. mitzutheilen.

Schwefelige Säure: *Das Hydrat* ***SO_3H_2*** *ist nur in wässriger Lös. bekannt, es zerfällt schon b. Erwärmen in H_2O u. Schwefligsäure-Anhydrid,* ***SO_2***, farbloses, sehr erstickend riechendes, zum Husten reizendes, bei −10° verflüchtb. Gas von *spec. Gew. 2,21*. Es verbindet sich mit PbO_2 direct zu $PbSO_4$, ist leicht lösl. in H_2O (1 Vol. H_2O löst b. 0° 80 Vol.), die wäss. Lös. reagirt stark sauer. Die schweflige Säure nimmt leicht *O* auf (unter Verwandl. in SO_4H_2), *wirkt also stark reducirend* (MnO_4K wird entfärbt, Chromsäure in Cr_2O_3, Ferrisalze in Ferrosalze verwandelt u. s. w.), auch *bleichend* und fäulnisswidrig. *Mit Zn und HCl liefert sie SH_2, mit $SnCl_2$ und HCl erwärmt SnS_2.*

Von den ***Salzen*** der schwefl. Säure (***Sulfiten***) sind die der Alkalimetalle in H_2O lösl., die der schweren Metalle meist unlöslich.

Durch Reduction der schwefligen Säure mittelst *Zn* erhält man eine sauerstoffärmere Säure, die Hydroschweflige Säure, ***SO_2H_2*** (noch wenig bekannt), welche sich d. besonders energisches *Reductionsvermögen* auszeichnet: Indigo wird durch Auflös. ders. sofort entfärbt.

Schwefelsäure: Das Anhydrid, ***SO_3***, bildet weisse, bei 16° schmelzende, bei 46° siedende Nadeln, die leicht in eine über 50° schmelzende Modification übergehen. Schwefel löst sich darin zu blau-grünem S_2O_3. Das SO_3 raucht stark an der Luft, zieht mit grosser Begierde Feuchtigkeit an und löst sich in H_2O mit explosionsartiger Heftigkeit zu SO_4H_2.

Schwefelsäurehydrat, ***SO_4H_2***, ist eine farblose bei 10,5° erstarrende Flüssigkeit von 1,840 sp. Gew. bei 15°, giebt beim starken Erhitzen z. Th. SO_3 ab und siedet bei 338°. SO_4H_2 absorbirt begierig H_2O u. mischt sich mit H_2O unter Erhitzung. $SO_4H_2 + 1H_2O$ bildet bei 7°,5 schmelzende Krystalle. Auch anderen Substanzen entzieht die Schwefelsäure Wasser, organischen Stoffen (z. B. Zucker) oft unter Verkohlung. Die meisten Metalle werden von Schwefelsäure gelöst (ausgenommen *Au* u. *Pt*), entweder von verdünnter unter *H*-Entwicklung, oder von concentrirter heisser unter SO_2-Entwicklung. Die ***Salze*** der Schwefelsäure (***Sulfate***) sind meist in H_2O löslich.

Pyroschwefelsäure, ***$S_2O_7H_2$***, (*rauchende Schwefelsäure, Nordhäuser Vitriolöl*) entsteht durch Vereinigung von SO_3 mit SO_4H_2 und ist eine stark rauchende, bei 35° zu öliger Flüssigkeit schmelzende Krystallmasse, welche beim Erwärmen SO_3 abgiebt.

Polythionsäuren: Unterschweflige-(Dithionige-)Säure, ***$S_2O_4H_2$***; Unterschwefel-(Dithion-)Säure, ***$S_2O_6H_2$***; Trithionsäure, ***$S_3O_6H_2$***; Tetrathionsäure, ***$S_4O_6H_2$***; sind weder in freiem Zustande noch als Anhydride, sondern nur in ihren *Salzen*, z. Th. auch in wäss. Lös. bekannt.

Vergleichende Reactionen der *O*-haltigen Säuren des Schwefels

gegen	**Schweflige Säure** SO_4H_2	**Schwefelsäure** SO_4H_2	**Unterschweflige Säure** $S_2O_2H_2$	**Dithionsäure** $S_2O_6H_2$	**Trithionsäure** $S_3O_6H_2$	**Tetrathionsäure** $S_4O_6H_2$
Baryumchlorid	*weiss*, lösl. in *HCl*	*weiss*, unlöslich in Säurrn.	nur in conc. Lös. *weiss*.	—	—	—
Silbernitrat	*weiss*, SO_4Ag_2, zerfällt b. Kochen unter Schwärz. (in Ag_2, SO_4Ag_2, SO_3).	—	*weiss*, in $S_2O_3Na_2$ lösl., nach einiger Zeit u. b. Erhitzen *schwarz*.	—	*weiss*, schwärzt sich schnell.	*gelb*, beim Kochen *schwarz*.
Mercurichlorid	b. Kochen *weiss* ($HgCl$).	—	*weiss*, b. Erhitz. *schwarz*.	—	*weiss*, schwärzt sich.	*gelb*.
Mercuronitrat	*grau* (Hg).	*weiss*.	*schwarz*.	—	*schwarz*.	*gelb*, beim Kochen *schwarz*.
Bleiacetat	*weiss*.	*weiss*.	*weiss*, b. Erhitz. *schwarz*; b. Ueberschuss d. unterschw. Salzes kein Niederschlag.	—	*weiss*.	*weiss*.
Salzsäure	Entwicklung von SO_2.	—	nach kurz. Zeit Abscheid. von *S* u. Entw. von SO_2.	b. Kochen Entw. von SO_2 (*ohne* Abscheid. v. *S*), in d. Lös. findet sich dann SO_4H_2.	Abscheid. von *S*.	Abscheid. von *S*.
/	Werden d. Salze m. Essigs. angesäuert u. m. SO_4Zn versetzt, dem Nitroprussidnatrium beigem. ist, so färbt sich d. Lös. *violett* roth oder nach dem Zusatz von Ferrocyankalium.		$S_2O_3Na_2$ löst $AgCl$, AgJ, $HgCl$, SO_4Pb u. s. w. — Jodlös. werden davon unt. Bildung v. Tetrathions. Salz entfärbt. — $FeCl_3$-Lös. wird *sofort* roth-*violett* gefärbt, d. Färb. verschw. bald.	Sämmtliche Salze sind löslich in Wasser, *beim Kochen mit SO_4H_2 entsteht nur selbe SO_4H_2* (bezüglich Sulfat).	Mit *Kupfer*-Salzen geben Trithionate beim Kochen schwarzes *S*.	*Kupfer*-Salze werden beim Kochen mit Tetrathionaten nicht od. nur langsam verändert.