

nähere Zusammengehörigkeit von Chlor, Brom und Jod tritt auch in deren stets gemeinschaftlichem Vorkommen in der Natur deutlich zu Tage. Dabei erscheint jedoch das Chlor stets in weitaus der grössten Menge, das Jod in der geringsten.

Ähnliche Unterschiede wie die freien Halogene zeigen auch manche Verbindungen derselben, beispielsweise diejenigen mit Wasserstoff. Am beständigsten und chemisch wirksamsten erscheint der Fluorwasserstoff; nur durch äussere Energiezufuhr direct aus seinen Elementen darstellbar und sehr unbeständig ist der Jodwasserstoff. Während das Wasser mit grosser Energie durch Fluor zerlegt wird, wirkt Jod auf Wasser nicht ein.

Gruppe VIb. Sauerstoffgruppe.

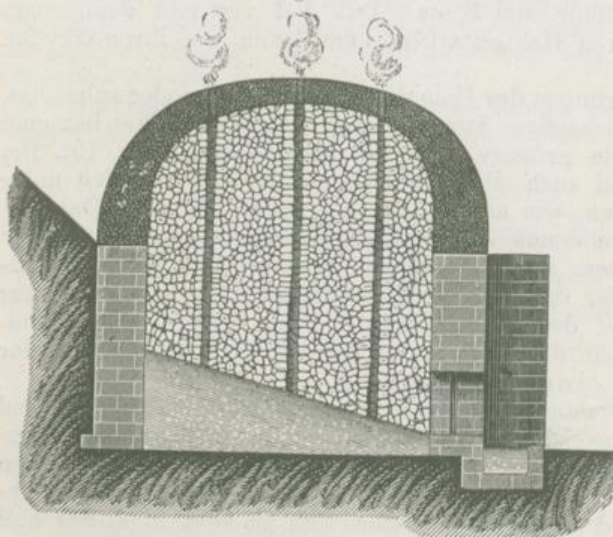
(Der Sauerstoff, das Anfangsglied der Gruppe, wurde S. 10 ff. abgehandelt. An ihn schliessen sich Schwefel, Selen und Tellur an.)

9. Schwefel.

$$S = 32.06.$$

Der Schwefel ist seit den ältesten Zeiten bekannt, da er sich in reichlichster Menge in der Umgebung thätiger wie auch erloschener Vulcane vorfindet; besonders ist dieses der Fall in Sicilien, ferner in

Fig. 56.



Spanien, im Kaukasus, in Aegypten, Polen, Kroatien, Schlesien u. s. f. In solchen Fällen kann das Element sich abgeschieden haben durch Zersetzung von Schwefelwasserstoff vermittelst schwefliger Säure, von Sulfiden bei sehr hoher Temperatur oder durch die Reduction von Sulfaten. Der so vorkommende freie Schwefel ist gewöhnlich mit Kalkstein, Gyps oder Mergel verunreinigt.

Noch verbreiteter sind seine Verbindungen mit Metallen; die wichtigeren Schwefelmetalle oder Sulfide sind: Eisenkies, FeS_2 ; Kupferkies, $Fe_2S_4Cu_2$, Bleiglanz, PbS ; Zinkblende, ZnS ; Zinnober, HgS ; Antimonglanz, Sb_2S_3 ; unter den schwefelsauren Salzen oder Sulfaten verdienen besondere Erwähnung: Gyps, $SO_4Ca + H_2O$;

Anhydrit, SO_4Ca ; Schwerspath, SO_4Ba ; Kieserit, $\text{SO}_4\text{Mg} + \text{H}_2\text{O}$; Bittersalz, $\text{SO}_4\text{Mg} + 7\text{H}_2\text{O}$. In organischen Verbindungen ist der Schwefel gleichfalls häufig enthalten; namentlich bildet er einen zwar geringen (gegen 1 Proc.), aber nie fehlenden Bestandtheil der Eiweissstoffe.

Ein grosser Theil des Schwefels wird wie seit Alters auch jetzt noch aus den Gängen und Ablagerungen des Tertiärgebirges auf Sicilien gewonnen, gewöhnlich durch Ausschmelzung des Rohproductes. Man nimmt dieselbe in offenen, cylindrischen Schmelzöfen oder „Calcaronen“ (Fig. 56) vor, deren Sohlen gegen die Ausflussöffnung stark abfallen. Die bis über 1000 Kubikmeter fassenden Öfen werden mit den schwefelhaltigen Gesteinsstücken so gefüllt, dass zwischendurch Luftzüge von genügender Weite vorhanden sind und zuletzt bedeckt man

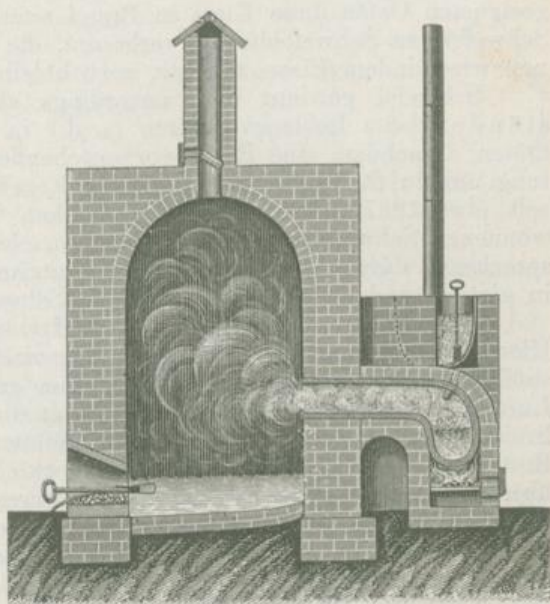
die Füllung mit einer Schichte bereits ausgeschmolzenen, zur Regulirung des Luftzutrittes geeignet zerkleinerten Gesteins. Nachdem man den Schwefel angezündet hat, werden die unteren Oeffnungen des Schmelzofens geschlossen, so dass die Verbrennung nur noch langsam von oben nach unten fortschreiten kann. Hierbei verbrennt ein Theil des Schwefels und entweicht als gasförmiges Schwefeldioxyd; die Hauptmenge sammelt sich geschmolzen auf der Sohle des Ofens an und wird nach einiger Zeit abgelassen. Man gewinnt so durch einen mehrwöchentlichen Schmelzprocess

freilich nur etwa $\frac{2}{3}$ des im Gestein vorhandenen Schwefels, doch ist das Verfahren wegen der hohen Kohlenpreise in Sicilien noch das rationellste.

Ist der natürliche Schwefel nahezu frei von Beimengungen durch Gesteine, so schmilzt man ihn in gusseisernen Kesseln von höchstens 2 Kubikmeter Inhalt aus.

Der ausgeschmolzene sicilianische Rohschwefel enthält noch einige Procente Beimengungen, von denen er fast vollständig vermittelt einer Destillation befreit wird. Man nimmt in den geeigneten Hafenplätzen diese Raffinirung in eingemauerten gusseisernen Retorten vor, welche durch Kohlenföhrung geheizt werden (Fig. 57). Der Schwefel destillirt bei 448° in gemauerte Kammern über, deren Temperatur bei rasch ausgeführter Operation bald über den Schmelzpunkt des Schwefels steigt,

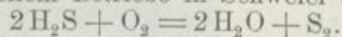
Fig. 57.



so dass der letztere sich geschmolzen am Boden ansammelt, und von Zeit zu Zeit abgelassen werden kann. Man lässt ihn in conischen Formen erstarren und bringt ihn fast chemisch rein als Stangenschwefel in den Handel. Bei langsam geleiteter Destillation steigt die Temperatur der Kammer nicht bis zum Schmelzpunkte des Schwefels (114.5°), und die Dämpfe desselben condensiren sich dann, dem Schnee ähnlich, zu Schwefelblumen, gleichfalls eine Handelsform des Schwefels, welche jedoch stets Spuren von schwefliger oder Schwefelsäure enthält. Die sicilianischen Schwefellager sind mindestens noch für eine Reihe von Jahrzehnten ausreichend und exportiren neuerdings viel nach Amerika.

Schwefel lässt sich auch durch Glühen von Eisenkies gewinnen, den man so stark erhitzt, dass er $\frac{1}{3}$ seines Schwefels abgibt: $3\text{FeS}_2 = \text{Fe}_3\text{S}_4 + \text{S}_2$. In nordischen Ländern nimmt man die Zersetzung der Kiese (Eisenkies, Kupferkies) bisweilen in der Art vor, dass man in geeigneten Oefen diese Kiese in Brand setzt, wobei etwa die Hälfte des Schwefels zu Schwefeldioxyd verbrennt, die andere Hälfte aber gewonnen wird, indem Eisenoxyd etc. zurückbleibt.

Schwefel gewinnt man neuerdings auch aus den Sodarückständen beim Leblancverfahren (s. d.) in sehr beträchtlichen Quantitäten. Nachdem eine Reihe vorhergehender Versuche in dieser Richtung nur zu theilweise befriedigenden Ergebnissen geführt hatte, ist es seit etwa 1887 gelungen, den nach dem Chance-Verfahren gewonnenen Schwefelwasserstoff, einem Vorschlage von C. F. Claus entsprechend, durch Verbrennen mit der genau hinreichenden Luftmenge in glattem und wohlfeilem Betriebe in Schwefel umzuwandeln:



Hierzu mengt man den in grossen Gasometern angesammelten, stickstoffhaltigen Schwefelwasserstoff mit einer genau regulirten Menge von Luft, im Verhältniss $\text{SH}_2 + \text{O}$. und leitet die Gase unter den Rost eines kreisrunden, mit feuerfesten Steinen gefütterten Schachtes. Auf dem Rost liegt zunächst eine Schicht von zerkleinerten Ziegelbrocken, darüber eine weitere von Eisenoxyd. Letzteres wird durch die Reaction selbst auf dunkle Rothglut erhitzt und vermittelt in diesem Zustande die vollständige Verbrennung des Schwefelwasserstoffs zu Wasserdampf und Schwefeldampf. Die Producte werden in gemauerten Kammern condensirt und der Schwefel in noch flüssigem Zustande abgelassen.

Obwohl der Schwefel ein Element ist, vermag er doch, je nach der Art des Zusammentritts seiner Atome schon in festem Aggregatzustande verschiedene Formen anzunehmen; er tritt in mehreren „allotropischen Modificationen“ auf.

Das Moleculargewicht des Schwefels, bei niederen Temperaturen nach der Raoult'schen Methode bestimmt, entspricht der Formel S_8 . Der Schwefeldampf dagegen besteht oberhalb 1000° aus Moleculen S_2 (s. u.). Die mannigfaltigen Formen, welche das Element Schwefel anzunehmen vermag, hängen offenbar mit der verhältnissmässig grossen Complication seines molecularen Aufbaus zusammen.

1. Die beständigste derselben ist der gewöhnliche, oktaedrische oder rhombische Schwefel (Fig. 58), mit dem Axenverhältniss $a : b : c = 0.8106 : 1 : 1.898$. Dergestalt findet sich der Schwefel in der

Natur krystallisirt vor, häufig in schön ausgebildeten glänzenden und durchsichtigen Individuen, welche ausser den Hauptflächen noch eine Anzahl von Nebenflächen aufweisen. Er ist blassgelb (bei -50° fast farblos), hart und spröde, unlöslich in Wasser, sehr schwer löslich in Alkohol und Aether, leichter in Kohlenwasserstoffen, sehr leicht in Schwefelmonochlorid und Schwefelkohlenstoff; letzterer löst bei 22° 0.46 Theile Schwefel. Lässt man seine Lösungen langsam verdunsten, so krystallisirt der Schwefel in schönen rhombischen Oktaedern aus. Das specifische Gewicht des rhombischen Schwefels ist bei $0^{\circ} = 2.07$; bei 114.5° schmilzt er zu einer leicht beweglichen, hellgelben Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.803, welche bei sofortiger Abkühlung alsbald monclin (s. u.) erstarrt. Erhitzt man den geschmolzenen Schwefel höher, so wird er unter dunkler Färbung wieder dickflüssiger und lässt sich bei ca. 250° nicht mehr ausgießen; oberhalb 300° nimmt er wieder dünnflüssige Beschaffenheit an, behält jedoch sein dunkelbraunes Aussehen und kommt unter gewöhnlichem Druck bei 448° in's Sieden unter Entwicklung eines braungelben Dampfs.

Fig. 58.

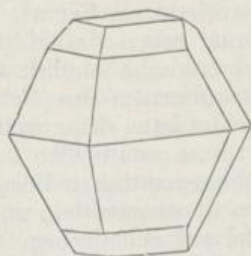
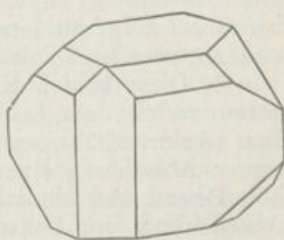


Fig. 59.



2. Der prismatische oder monocline Schwefel (Fig. 59) wird erhalten, wenn man Schwefel schmilzt und an der Luft erkalten lässt. Am besten führt man den Versuch in einem geräumigen Schmelztiegel aus, in welchen man während des Erhitzens soviel Schwefel einträgt, dass der Tiegel zu zwei Dritttheilen mit geschmolzenem Schwefel gefüllt ist. Man lässt den vom Feuer entfernten Tiegel mit aufgelegtem Deckel, in einen zweiten Tiegel oder auf eine Sandschicht gesetzt, solange stehen, bis die Oberfläche seines Inhalts ganz erstarrt ist und auch die Seiten entsprechend abgekühlt sind; dann durchstösst man die erstarrte Oberfläche und lässt den noch flüssigen Theil des Inhalts möglichst abfließen. Entfernt man nunmehr die feste Decke, oder zerschlägt man den Tiegel, so findet man die Wände mit glänzenden, honiggelben durchscheinenden, langen Prismen bekleidet. Dieselben gehören dem monoclinen System an und besitzen das Axenverhältniss $1.004 : 1 : 1.004$. Der monocline Schwefel hat das specifische Gewicht 1.98 und schmilzt erst bei 120° . Er löst sich in den nämlichen Lösungsmitteln wie der rhombische Schwefel auf; aus diesen Lösungen krystallisirt beim Verdunsten wieder der gewöhnliche rhombische Schwefel aus.

Der monocline oder prismatische Schwefel ist nur wenig beständig. Nach einigen Tagen, häufig schon nach Stunden werden die vorerwähnten glänzenden, durchscheinenden Prismen ohne Aenderung ihrer äusseren Form matt, blassgelb und porzellanartig; sie haben sich dann unter Wärmeentbindung und entsprechender Zunahme ihres specifischen Gewichts in ein Haufwerk kleiner rhombischer Krystalle verwandelt. —

Eine derartige Umwandlung hat auch der Stangenschwefel des Handels durchgemacht: ursprünglich zu monoclinen Prismen erstarrt, hat er sich alsbald in die rhombische Modification umgewandelt. — Umgekehrt wird ein durchsichtiger rhombischer Schwefelkrystall, wenn man ihn längere Zeit bis in die Nähe der Schmelztemperatur erhitzt, undurchsichtig und besteht nun aus einer Masse kleiner monocliner Krystalle.

Kühlt man eine bei 80° bereitete Lösung von Schwefel in Benzol oder Toluol vorsichtig auf 15° ab, ohne dass Krystallisation eintritt, so erstarrt diese übersättigte Lösung zu einem Brei von rhombischen oder monoclinen Krystallen, je nachdem man ein Fragment der einen oder der anderen allotropischen Modification in die Lösung einträgt; derart lassen sich beim Einbringen zweier verschiedenartiger Krystallproben in der nämlichen Lösung beide Modificationen gleichzeitig auskrystallisiren. Die monoclinen Prismen wachsen rascher wie die rhombischen Oktaeder; bei Berührung mit letzteren gehen sie sofort unter Wärmeentbindung und Mattwerden in die rhombische Modification über.

3. Diese beiden Krystallformen des Schwefels sind nicht die einzigen, welche man beobachtet hat. Eine weitere monocline Modification (Axenverhältnisse $a : b : c = 1.0609 : 1 : 0.7094$) entsteht bei langsamer Abkühlung einer heissgesättigten Lösung von Schwefel in Alkohol, Benzol und ähnlichen Lösungsmitteln und regelmässig auch bei der Abscheidung von Schwefel auf chemischem Wege, z. B. bei der Einwirkung von Wasser auf Chlorschwefel, oder der Zersetzung von alkoholischem Schwefelammonium durch den Luftsauerstoff.

4. Kühlt man Schwefel, der bei 250° dunkel und äusserst zähflüssig geworden ist, rasch ab oder giesst den bei noch höherer Temperatur wieder dünnflüssig gewordenen Schwefel in möglichst feinem Strahle in kaltes Wasser, so bildet er eine braune, durchsichtige, fadenziehende und knetbare Masse, den plastischen Schwefel, sp. Gew. 1.91—1.93, welche beim Aufbewahren gewöhnlich erst nach einigen Tagen erhärtet und spröde wird. Behandelt man das erhärtete Product mit Schwefelkohlenstoff, so löst es sich nur theilweise, ein Theil dagegen bleibt als hellbraunes amorphes Pulver zurück, unlöslich in Schwefelkohlenstoff und den anderen Lösungsmitteln des gewöhnlichen Schwefels, mit dem specifischen Gewichte 1.95. Durch Erwärmen auf 100°, sowie durch Berührung mit verschiedenen Substanzen geht der amorphe Schwefel wieder in die gewöhnliche Form über. Amorpher Schwefel scheidet sich aus einer Schwefelkohlenstofflösung des gewöhnlichen Schwefels in Pulverform aus, wenn man dieselbe dem Lichte aussetzt. Die Schwefelblumen bilden ein Gemenge von gewöhnlichem krystallinischen und amorphem, in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefel. Dasselbe gilt für die aus Polysulfiden durch Säuren ausgefällte Schwefelmisch.

5. Die Dichte des Schwefeldampfes bei 468° beträgt etwa 7.94. Mit steigender Temperatur nimmt sie allmählich ab, ist zwischen 1000° und 1700° constant 2.2 und entspricht bei diesen hohen Temperaturen der Moleculargrösse S_2 . Unterhalb 1000° besteht der Schwefeldampf aus einem Gemisch von Moleculen verschiedener Grösse.

An der Luft über 250° erhitzt, entzündet sich der Schwefel und verbrennt mit schwachleuchtender blauer Flamme zu „schwefliger Säure“

oder Schwefeldioxyd SO_2 , welches einen eigenthümlichen stechenden Geruch besitzt. Ueberhaupt kennt man Verbindungen des Schwefels mit den meisten Elementen, welche fast sämmtlich direct erhalten werden können, wenn auch für das Stattfinden der Vereinigung in der Regel Erwärmen erforderlich ist. In seinem chemischen Verhalten zeigt der Schwefel eine sehr weitgehende Aehnlichkeit mit dem Sauerstoff, der ihm im periodischen System der Elemente benachbart ist. Diese Uebereinstimmung tritt besonders in der analogen Zusammensetzung zahlreicher Verbindungen der beiden Elemente zu Tage; man hat z. B. H_2O und H_2S — Ag_2O und Ag_2S — KOH und KSH — CO_2 und CS_2 u. s. f.

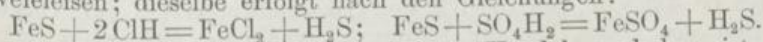
Schwefelwasserstoff, H_2S .

Um die Mitte des 18. Jahrhunderts wurde zuerst beobachtet, dass das widerlich riechende Gas, welches sich bei Zersetzung der Schwefeleber durch Säuren, bei der Darstellung von Schwefelmilch entwickelt, entzündlich ist. Genauer untersucht wurde dieses Gas durch Scheele (um 1777), der auch beobachtete, dass es sich beim Erhitzen von Schwefel in Wasserstoffgas bildet und dass seine beste Darstellungsmethode auf der Zersetzung von Schwefeleisen durch verdünnte Säuren beruht. Das Gas wurde als Schwefelwasserstoff (hydrogène sulfuré) bezeichnet, und von 1786 an wandte man grössere Aufmerksamkeit auch den Niederschlägen zu, welche dasselbe in Metallsalzlösungen hervorbringt und die für die chemische Analyse hervorragende Bedeutung haben.

In der Natur tritt der Schwefelwasserstoff nur in spärlichen Mengen auf, in den sogenannten Schwefelwässern, in vulkanischen Gasen; ferner bildet er sich bei der Fäulniss schwefelhaltiger organischer Substanzen, besonders des Eiweisses, weshalb faule Eier seinen Geruch haben.

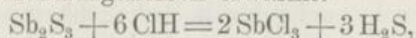
Schwefel vereinigt sich zwar direct mit Wasserstoff, jedoch ist in Folge der Dissociation des Schwefelwasserstoffs durch höhere Temperaturen (oberhalb 400°) diese Vereinigung eine nur sehr unvollständige. Ebenso bildet sich das Gas beim Ueberleiten von Wasserstoff über erhitzte Sulfide, wie z. B. Antimonsulfid. Endlich lässt sich Schwefelwasserstoff auch durch Erhitzen von Schwefel mit Paraffin entwickeln.

Um den Schwefelwasserstoff in etwas grösserer Menge darzustellen, zersetzt man Schwefelmetalle durch Mineralsäuren. Gewöhnlich benutzt man die Einwirkung von verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure auf Schwefeleisen; dieselbe erfolgt nach den Gleichungen:



Das Schwefeleisen, welches billig im Handel zu haben ist, wird durch Zusammenschmelzen von 3 Theilen Eisenfeilspähnen und 2 Theilen gepulvertem Schwefel in einem bedeckten Tiegel, oder durch Glühen von Eisenkies FeS_2 bei Luftabschluss, bis derselbe die Hälfte seines Schwefels verloren hat, dargestellt; man bringt es in nussgrossen Stücken zur Anwendung. In constanten Gasentwicklungsapparaten (Fig. 60) wird das Schwefeleisen durch die verdünnten Säuren zerlegt und das nicht benutzte Gas entweder in gut ventilirte Abzüge oder in Natronlauge geleitet, welche es bis zu ihrer Sättigung (als NaSH) völlig absorbirt. Dem Schwefeleisen ist gewöhnlich noch etwas Eisen, und dem sich

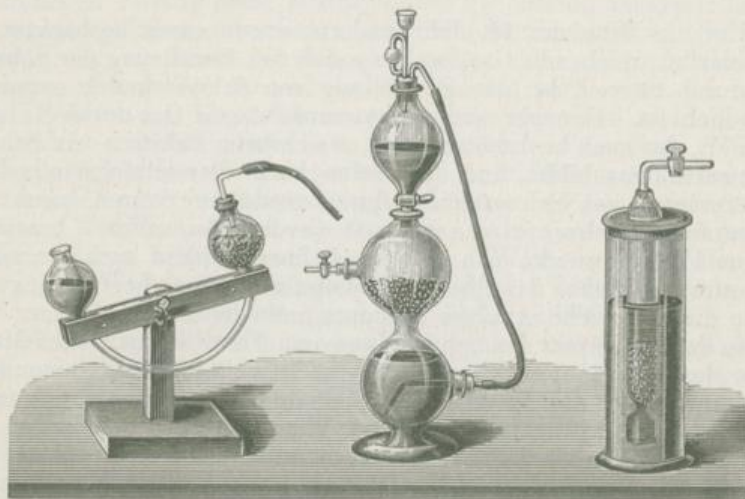
daraus entwickelnden Schwefelwasserstoff somit noch Wasserstoff beigemischt. Um hiervon freies Schwefelwasserstoffgas zu erhalten, benutzt man fein gepulvertes Grauspiessglanzerz (Antimontrisulfid), indem man dasselbe mit concentrirter Salzsäure in einem mit Sicherheitsröhre versehenen Gasentwicklungskolben erwärmt:



und das in langsamem Strome entweichende Gas durch Wasser streichen lässt, um es vom Chlorwasserstoff zu befreien.

Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, höchst widerlich riechendes Gas vom spec. Gew. 1.178 (in Bezug auf Luft = 1); eingeathmet wirkt

Fig. 60.



er zunächst betäubend und in grösseren Mengen giftig. Bei 10° wird er durch einen Druck von 15 Atmosphären verflüssigt; die Flüssigkeit ist leichter als Wasser (spec. Gew. ca. 0.9), siedet unter gewöhnlichem Druck bei -74° und erstarrt bei -85° zu einer farblosen krystallinischen Masse. Die Dissociation des Schwefelwasserstoffs, bei Luftabschluss nur durch die Wärme, beginnt gegen 400° . 1 Volum Wasser löst bei 0° 4.3 Vol., bei 15° 3.2 Vol. Schwefelwasserstoff auf. Das durch Einleiten des Gases bis zur Sättigung erhaltene „Schwefelwasserstoffwasser“ hat denselben Geruch wie das Gas, welches es beim Erwärmen leicht abgibt.

Durch den Sauerstoff wird der in Lösung befindliche Schwefelwasserstoff auch in schlechtverschlossenen Gefässen, unter Abscheidung von Schwefel allmählich oxydirt: $2 \text{H}_2\text{S} + \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + \text{S}_2$; in gleicher Weise verbrennt auch das trockene Gas bei beschränktem Luftzutritt, z. B. in engen hohen Glaszylindern, unter Schwefelabscheidung, während bei hinlänglicher Sauerstoffzufuhr Wasser und Schwefeldioxyd als Verbrennungsproducte auftreten: $2 \text{H}_2\text{S} + 3 \text{O}_2 = 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{SO}_2$. Dem Sauerstoff ähnlich wirken Oxydationsmittel, wie Salpetersäure oder

Chromsäure, welche zuerst Schwefel ausscheiden, den sie bei fortgesetzter Einwirkung jedoch in Schwefelsäure überführen. In Folge seines leichten Zerfalls ist der Schwefelwasserstoff ein energisches Reductionsmittel: Eisenoxydsalze werden in Eisenoxydulsalze übergeführt, saure Chromatlösungen geben grünes Chromoxydsalz, Chamäleonlösungen werden entfärbt. Wie der Sauerstoff werden auch die Halogene durch H_2S in ihre Wasserstoffverbindungen umgewandelt, das Jod nur bei Gegenwart von Wasser. Die meisten Metalle gehen im Schwefelwasserstoffgas unter Abscheidung eines dem ursprünglichen Gasquantum gleichen Wasserstoffvolums in Sulfide über.

Mit stark erhitzten Metalloxyden setzt sich Schwefelwasserstoff zu Metallsulfiden und Wasser um; dieselbe Reaction findet oft auch statt, wenn man die in Säuren gelösten Metalloxyde (Metallsalzlösungen) mit ihm oder seiner wässrigen Lösung behandelt. Die Metallsulfide fallen dann vollständig aus, wenn sie in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich sind (namentlich As, Sb, Sn, Ag, Pb, Cu, Bi, Cd, Hg etc.); hat man eine Mischung zahlreicher Metallsalze in derselben Lösung, so kann man die ebengenannten, in Form ihrer unlöslichen Sulfide abgeschiedenen Metalle auf einem Filtrum sammeln und das vollkommen wasserhelle Filtrat nach dem Zusatze von überschüssigem Ammoniak nochmals mit Schwefelwasserstoff behandeln. Hierbei fallen die zwar in Säuren, aber nicht in wässrigem Ammoniak löslichen Sulfide der Eisengruppe (Fe, Mn, Co, Ni, Zn etc.) nieder, während gleichzeitig die Erden (Al etc.) und etwa vorhandenes Chrom durch das Ammoniak als Oxydhydrate gefällt werden. In Lösung bleiben jetzt nur noch die alkalischen Erdmetalle und Alkalimetalle, welche man schliesslich durch Zusatz von Ammoniumcarbonat in 2 Gruppen zerlegen kann. Für die chemische Analyse, den Nachweis und nöthigenfalls auch die Trennung der verschiedenen Elemente sind diese hier kurz angedeuteten Verhältnisse von wesentlichster Bedeutung. In speciellen Lehrbüchern der „analytischen Chemie“ finden dieselben eingehendste Erörterung.

Wasserstoffpersulfid, H_2S_5 .

Man mischt eine frisch bereitete gelbe Lösung von Mehrfachschwefelcalcium in der Kälte unter Umschütteln in einem Scheidetrichter mit Salzsäure. Nach wenigen Minuten hat sich Wasserstoffpersulfid als unlösliches gelbes Oel unten im Scheidetrichter abgesetzt und kann leicht getrennt werden.

Ein ebensolches Product erhält man auch aus anderen löslichen Polysulfiden. Ausser dem Natriumsulfid Na_2S , das sich vom H_2S ableitet, kennt man noch die Polysulfide Na_2S_2 , Na_2S_3 , Na_2S_4 und Na_2S_5 . Wie es nach neueren Arbeiten von Rebs (1888) scheint, entspricht jedoch das Wasserstoffpersulfid stets der Formel H_2S_5 , und bildet sich nicht nur beim Zersetzen des Pentasulfids Na_2S_5 durch Säuren, sondern auch beim Zersetzen der niederen Polysulfide; dann freilich unter gleichzeitigem Entweichen von H_2S , z. B. $4 Na_2S_2 + 8 HCl = 8 NaCl + H_2S_5 + 3 H_2S$. Wasserstoffpersulfid bildet ein hellgelbes durchsichtiges Oel, vom spec. Gew. 1.71 bei 15° und siedet in einem fast vollkommenen Vacuum unzersetzt bei ca. $60-80^\circ$. In Wasser ist es unlöslich, in Schwefelkohlenstoff leicht löslich. Ueber trockenem Chlorcalcium in Röhren eingeschmolzen, ist dasselbe in der Kälte verhältnissmässig beständig; dagegen zersetzt es sich allmählich bei Gegenwart von Feuchtigkeit und rasch beim Erwärmen auf erhöhte Temperatur.

Die Zusammensetzung des Persulfids bedarf noch der Bestätigung; theils weil man eine gut krystallisirende Verbindung des Brucins mit H_2S_2 , und eine solche des Strychnins mit H_2S_3 kennt, theils wegen der Analogie mit Wasserstoffsperoxyd H_2O_2 , haben mehrere Forscher auch die Existenz niederer Wasserstoffpersulfide, die in der Mitte zwischen H_2S und H_2S_2 stehen würden, angenommen.

Das Persulfid zerfällt langsam in Schwefel und Schwefelwasserstoff. Schmilzt man es sofort nach der Darstellung in ein starkwandiges, knieförmig gebogenes Glasrohr ein, so condensirt sich der Schwefelwasserstoff durch seinen eigenen Druck zur Flüssigkeit und wenn man den leeren Schenkel des Knierohrs in einer Kältemischung abkühlt, condensirt sich reiner Schwefelwasserstoff als wasserhelle, leichtbewegliche Flüssigkeit auf der abgekühlten Seite. Dieser Versuch erfordert jedoch Vorsicht wegen des starken Drucks im Rohr.

Das Wasserstoffpersulfid bleicht organische Farbstoffe; die Oxyde der Edelmetalle werden von ihm mit äusserster Heftigkeit reducirt und das Jod in Jodwasserstoff umgewandelt.

Oxyde und Oxysäuren des Schwefels.

Beim Verbrennen des Schwefels an der Luft oder in Sauerstoff bildet sich nicht das in der Hitze wenig beständige Schwefeltrioxyd, SO_3 , sondern das hohe Temperaturen ertragende Schwefeldioxyd, die sogenannte „schweflige Säure“, SO_2 . Derselbe gasförmige Körper wird auch beim Rösten der schwefelhaltigen Kiese, wie des Eisenkieses, in sehr grosser Menge erhalten. In Folge dessen ist das Schwefeldioxyd das wichtigste Ausgangsmaterial für die übrigen Sauerstoffverbindungen des Schwefels. Einige der einfacher zusammengesetzten Oxyde und Oxysäuren des Schwefels sind:

	[Hydroschweflige Säure SO_2H_2]
Schwefeldioxyd . . . SO_2	Schweflige Säure SO_2H_2
Schwefeltrioxyd . . SO_3	Schwefelsäure SO_3H_2

Ausserdem kennt man noch eine Anzahl complicirter Oxysäuren des Schwefels, die Polythionsäuren, die weiter unten zusammengestellt sind.

Schwefeldioxyd, Schwefligsäureanhydrid, SO_2 .

Schon zur Zeit Homers waren die Dämpfe des brennenden Schwefels als Räucherungsmittel bekannt; Plinius erwähnt ihre Benutzung zum Bleichen von Wollstoffen; dass auch Pflanzenfarbstoffe, wie rothe Rosen, gebleicht werden, wusste bereits Paracelsus. Doch verwechselte man die wässrige Lösung des Schwefligsäureanhydrids stets mit der Schwefelsäure, bis um 1700 Stahl den Unterschied zwischen beiden Säuren darlegte. Im gasförmigen Zustande wurde das Schwefligsäureanhydrid 1775 von Priestley rein gewonnen, und 1777 bewies Lavoisier, dass der Unterschied desselben von dem Schwefelsäureanhydrid SO_3 auf dem verschiedenen Sauerstoffgehalte beruht. — Man bezeichnete damals die Anhydride kurzweg als „Säuren“, und so war SO_2 als „Schweflige Säure“, SO_3 als „Schwefelsäure“ bekannt: während aber SO_3 seine Benennung als „Säure“ später an das Hydrat SO_3H_2 abgegeben hat, ist inconsequenterweise dem Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid, weil es ein beständiges Hydrat (SO_2H_2) nicht

zu bilden vermag, nebenher noch jene ältere Bezeichnung als „Schweflige Säure“ verblieben [dasselbe gilt auch von der jetzt noch sehr gebräuchlichen Benennung des Kohlendioxyds oder Kohlensäureanhydrids CO_2 als „Kohlensäure“, deren Hydratform (CO_2H_2) man ebenfalls nicht kennt].

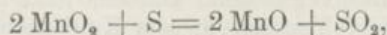
In der Natur findet sich das Schwefeldioxyd nur in vulcanischen Gasen, mitunter in sehr erheblicher Menge; sonst trifft man es weder in freiem Zustande, noch in seinen salzartigen Verbindungen, da es frei wie auch gebunden durch den Sauerstoff der Luft, besonders in Gegenwart von Wasser, mit Leichtigkeit in die höhere Oxydationsstufe, die Schwefelsäure, übergeführt wird.

Schwefeldioxyd SO_2 ist das gasförmige Verbrennungsproduct des Schwefels und schwefelhaltiger Erze an der Luft oder in Sauerstoff: $\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$. In der chemischen Grossindustrie wird es in sehr bedeutenden Quantitäten als Ausgangsmaterial für die Fabrication der Schwefelsäure erzeugt; während dieses jedoch früher durch Verbrennen von sicilianischem Schwefel geschah, gewinnt man seit etwa 50 Jahren weitaus das meiste Schwefeldioxyd durch Verbrennen oder Abrösten von Pyriten in dazu eigens construirten Oefen. Man hat hierbei häufig nicht nur die Gewinnung des Schwefeldioxyds als Ziel vor sich, sondern zugleich auch die für die Metallgewinnung nothwendige Entfernung des Schwefels aus den kupferhaltigen Pyriten und Zinkblenden. Besonders häufig benutzt wird der wohlfeile Eisenkies (Schwefelkies) FeS_2 , der sich in Schlesien, Westfalen, Belgien, Frankreich vorfindet. Nach dem Entzünden brennen die Kiese in Folge der starken Wärmeentwicklung, wie die Kohle, auf den Rosten der Stückkiesöfen oder den Platten der Feinkiesöfen in der fortwährend zutretenden Luft weiter. Der Schwefel liefert theilweise sofort SO_2 ; theilweise entstehen SO_4Fe und $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2$, welche in Folge der hohen Temperatur in feuerbeständiges Fe_2O_3 und in SO_2 , resp. SO_3 zerfallen. Die Röstgase, welche ohne weiteres in den Process der Schwefelsäurefabrication (s. d.) eintreten, enthalten auch bei gut geleitetem Abrösten nur etwa 8–9 Procent SO_2 ; flüssiges Schwefeldioxyd wird auf westfälischen und schlesischen Hütten aus diesen Röstgasen im Grossen dargestellt, indem man zunächst SO_2 durch Wasser absorbirt, während die beigemengten Gase entweichen. Hierauf erwärmt man die wässrige Lösung, welche SO_2 leicht abgibt, dem mit Schwefelsäure die Feuchtigkeit entzogen und das dann durch Druck und Kälte verdichtet wird. Das schon bei -8° siedende Schwefeldioxyd gelangt in gusseisernen (bisweilen auch kupfernen) Druckflaschen zur Versendung. In der Technik wird es namentlich zur Kälteerzeugung in Eisfabriken, zur „Saturation“ in Zuckerfabriken, und zur Herstellung von „Sulfitstoff“ in Papierfabriken benutzt.

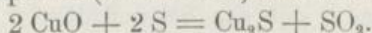
Von der Richtigkeit der Verbrennungsgleichung des Schwefels kann man sich leicht durch einen volumetrischen Versuch überzeugen, indem man Schwefel in einem durch Quecksilber abgesperrten und mit Sauerstoff gefüllten Kugelrohr durch einen vom galvanischen Strom zum Glühen gebrachten Platindraht entzündet. Die Verbrennung bewirkt keine Aenderung des Gasvolums: $\text{S} + \text{O}_2$ (1 Vol.) = SO_2 (1 Vol.).

Schwefeldioxyd bildet sich auch beim Erhitzen verschiedener Metalloxyde mit Schwefel, z. B. durch vorsichtiges Glühen einer innigen

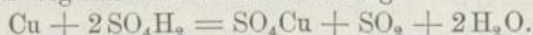
Mischung von feingepulvertem Braunstein (8 Theile) und Schwefelblumen (1 Theil):



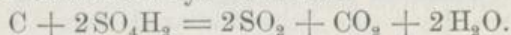
oder von Kupferoxydpulver (3—4 Theile) und Schwefelblumen (1 Theil):



Zur Darstellung von reinem Schwefeldioxyd im Laboratorium verwendet man gewöhnlich nicht die Oxydation des Schwefels, sondern desoxydirt die sauerstoffreichere Schwefelsäure. Hierzu erwärmt man Kupferdrehspähne, welche in einem geräumigen Glaskolben (mit Sicherheitstrichter) nur theilweise mit concentrirter Schwefelsäure bedeckt sind, vorsichtig (zur Vermeidung von Ueberschäumen des Kolbeninhalts) bis zur beginnenden Gasentwicklung:

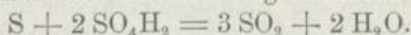


In derselben Weise lässt sich die Schwefelsäure auch durch Holzkohlenpulver zu Schwefeldioxyd reduciren:

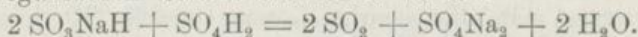


Dabei entweicht ein Gemenge von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd, was indessen für die Darstellung eines schwefligsauren Salzes gleichgiltig ist, indem das erstere Gas das letztere aus seinen Salzen, den Carbonaten, austreibt.

Reines Schwefeldioxyd entsteht auch beim starken Erhitzen von Schwefel mit Schwefelsäure; die verhältnissmässig geringe Oberfläche des bei dem Process alsbald geschmolzenen Schwefels gestattet indessen auf diesem Wege nur die Entwicklung eines schwachen Gasstromes:



Zersetzt man die schwefligsauren Salze oder Sulfite in concentrirter Lösung durch eine stärkere Säure, so erhält man nicht das noch unbekannte Schwefligsäurehydrat (SO_3H_2), sondern dieses zerfällt sofort in Wasser und sein Anhydrid, das Schwefeldioxyd. Letzteres kann demnach bequem aus dem leicht zugänglichen technischen Natriumbisulfit in Lösung durch Zutropfenlassen von verdünnter Schwefelsäure, in leicht regulirbarem Strome entwickelt werden:



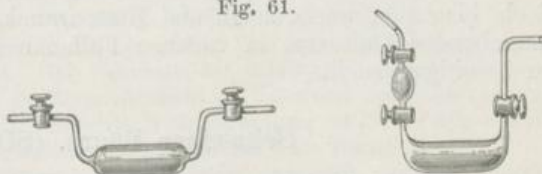
Unter den gewöhnlichen Temperatur- und Druckbedingungen bildet das **Schwefeldioxyd** ein farbloses Gas von erstickendem Geruch. Sein specifisches Gewicht ist 2.22, weshalb man es wie das Chlor, in aufrecht stehenden Cylindern durch Luftverdrängung aufsammeln kann; will man es indessen vollkommen luftfrei haben, so fängt man es über Quecksilber auf. Das Schwefeldioxyd lässt sich bei gewöhnlicher Temperatur schon durch einen Druck von etwa 3 Atmosphären verflüssigen und bildet dann ein farbloses, leicht bewegliches Liquidum (spec. Gew. bei $-20^\circ = 1.49$), dessen Siedepunkt unter gewöhnlichem Druck bei -8° liegt und dessen Dampf bei 0° eine Tension von 1.165 m Quecksilber hat. Bei -76° erstarrt das Schwefeldioxyd krystallinisch.

Kleinere Mengen des Gases kann man leicht in starkwandigen U-röhren (Fig. 61), die in eine Kältemischung eingestellt sind, verflüssigen

und nach dem Zudrehen der sehr gut eingeschliffenen Glashähne bei nicht zu hohen Temperaturen beliebig lange aufbewahren.

Beim Verdunsten entzieht das flüssige Schwefeldioxyd sich und seiner Umgebung sehr viel Wärme: giesst man z. B. auf wenig Wasser, in einem Becherglase, flüssiges Schwefeldioxyd, so erstarrt der Inhalt des Glases unter Aufschäumen zu Eis (Eisfabrication s. S. 65); selbst Quecksilber kann man so zum Gefrieren bringen, wenn man das Verdunsten des aufgegossenen, flüssigen Schwefeldioxyds durch Aufblasen eines kräftigen Luftstroms befördert.

Fig. 61.



In Wasser ist das Schwefeldioxyd mit saurer Reaction leicht löslich: 1 Volum Wasser löst bei $0^\circ = 79.8$ Vol. SO_2 , bei $20^\circ = 39.4$ Vol. SO_2 , bei $40^\circ = 18.8$ Vol. SO_2 . Beim Erwärmen entweicht das SO_2 vollständig aus seiner Lösung.

Die Verwandtschaft des Schwefels zum Sauerstoff ist ziemlich bedeutend; daher unterhält das SO_2 die Verbrennung kohlenstoffhaltiger Substanzen (z. B. einer Kerze) nicht. Dagegen verbrennen einzelne Metalle, wenn man sie in SO_2 erhitzt, wie Kalium (zu Thiosulfat und Sulfit), Zinn und Eisen (zu Sulfit neben Oxyd). Während aber das Schwefeldioxyd seinen Sauerstoff nur schwierig abgibt, vermag es umgekehrt sich unter geeigneten Bedingungen auch im trockenen Zustande weiter mit Sauerstoff zu vereinigen, z. B. wenn man das Gemenge beider Gase über schwach erwärmten Platinschwamm, oder glühendes Eisenoxyd und andere Contactsubstanzen leitet: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$. In wässriger Lösung findet diese Oxydation schon leicht vermittelt Luft-sauerstoff statt, da die Reaction unterstützt wird durch die beträchtliche Wärmemenge, welche bei Verbindung von SO_3 mit H_2O zum Hydrat SO_4H_2 in Freiheit tritt: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4\text{H}_2$.

Sehr rasch verläuft die Oxydation des in Wasser gelösten Schwefeldioxyds durch die Halogene (Chlor, Brom, Jod): $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{J}_2 = \text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{HJ}$. Diese Reaction in stark verdünnter Lösung ausgeführt, eignet sich vortrefflich zur quantitativen Bestimmung der schwefeligen Säure durch eine Jodlösung von genau bekanntem Wirkungsgrad.

Um sich zu Schwefelsäure zu oxydiren, entzieht das Schwefeldioxyd zahlreichen Verbindungen den Sauerstoff, es wirkt reducirend auf dieselben; aus Goldchloridlösung scheidet sich beim Erwärmen Gold in feiner Zertheilung ab, Eisenoxydsalze gehen in Oxydulsalze über, die rothgelbe Lösung von Kaliumbichromat wird in Folge der Reduction zu Chromoxyd grün, die purpurrothe Chamäleonlösung ebenso unter Bildung von Manganoxydul entfärbt.

Auf zahlreiche organische Farbstoffe, besonders Pflanzenfarben, wirkt SO_2 bleichend: Lakmustinctur wird zuerst durch die saure Reaction des in Wasser gelösten SO_2 geröthet, hierauf langsam entfärbt. Bringt man einige rothe Rosen unter eine grosse Glocke und stellt eine kleine Schale mit brennendem Schwefel daneben, so erfolgt durch das

alsbald gebildete Schwefeldioxyd nach einiger Zeit die Bleichung der Rosen. Im Grossen dienen Schwefligsäureanhydrid, wie auch das saure schweflige Natron zum Bleichen von Seide und Wolle, die durch die Chlorbleiche zerstört werden würden.

Als energisches „Antisepticum“ zerstört Schwefeldioxyd die Fäulniss- und Gährungserreger, weshalb man es zum Desinficiren, zur Conservirung des Fleisches, zum „Schwefeln“ des Weines verwendet.

Die aggressiven Eigenschaften des Schwefeldioxyds machen es jedoch bisweilen auch, z. B. als Hüttenrauch, recht schädlich für die umgebenden Culturen, in welchen Fällen man es durch Kalk und dgl. zu beseitigen sucht.

Schweflige Säure. (SO_3H_2).

In freiem Zustande ist die schweflige Säure nicht bekannt, man kann jedoch annehmen, dass sie in der wässrigen Lösung des Schwefeldioxyds vorhanden ist, wenn auch beständig in Dissociation in ihre Componenten ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) begriffen. Aus der bei 0° gesättigten wässrigen Lösung scheidet sich ein Hydrat ($\text{SO}_2 + 15\text{H}_2\text{O}$) oder ($\text{SO}_3\text{H}_2 + 14\text{H}_2\text{O}$) in farblosen Würfeln mit Abstumpfung der Kanten, aus. Dieselben schmelzen jedoch schon gegen 4° unter Entbindung von SO_2 .

Die leichte Oxydirbarkeit dieser wässrigen Lösung von Schwefeldioxyd ist schon bei dem letzteren besprochen. — Lässt man das Sonnenlicht durch eine Linse hindurch in eine mit trockenem, gasförmigem Schwefeldioxyd gefüllte Röhre treten, so beobachtet man in Folge der zersetzenden Lichtwirkung eine weisse Wolke von staubförmigem Schwefel, während Schwefeltrioxyd gebildet wird: $3\text{SO}_2 = 2\text{SO}_3 + \text{S}$; in gleicher Weise scheidet die wässrige Lösung des Schwefeldioxyds beim Stehen, langsam Schwefel ab: $3\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{S}$.

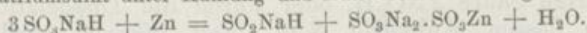
Während in diesem Falle ein Theil der schwefligen Säure den anderen reducirt, wird dieselbe durch verschiedene energische Reductivmittel selbst reducirt. Mit Zn, Fe, Sn gibt sie hydroschweflige Säure (s. u.), nascirender Wasserstoff führt in Schwefelwasserstoff über, phosphorige Säure reducirt sogar zu Schwefel. Als „zweibasische“ Säure liefert die schweflige Säure zwei Reihen von Salzen, die neutralen und sauren Sulfite. Die sauren Salze werden durch Sättigen der Basen in wässriger Lösung mit SO_2 gewonnen; so das Natriumbisulfid SO_3NaH aus Natronlauge oder, da SO_2 die Kohlensäure aus ihren Salzen vertreibt, aus Sodalösung. Fügt man dann eine der schon angewendeten gleiche Menge von Natronlauge oder Sodalösung hinzu, so krystallisirt das alkalisch reagirende neutrale Natriumsulfid $\text{SO}_3\text{Na}_2 + 7\text{H}_2\text{O}$ aus. Leicht in Wasser lösen sich nur die Alkalisulfite, die neutralen Sulfite der anderen Metalle sind in Wasser entweder schwer oder nicht löslich; in wässriger schweflicher Säure lösen sie sich jedoch zu sauren Sulfiten auf, die indessen schon bei der Concentrirung der Lösung in unlösliche neutrale Sulfite und Schwefeldioxyd zerfallen. Man erkennt die Sulfite an der Leichtigkeit, mit der sich aus ihnen durch verdünnte Schwefelsäure SO_2 erhalten lässt.

Hydroschweflige Säure, SO_2H_2 (oder $\text{S}_2\text{O}_4\text{H}_2$).

Löst man Zink in wässriger schwefliger Säure auf, so bildet sich schwefligsaures Zink; der hierbei austretende Wasserstoff wird jedoch nicht frei, sondern verwandelt die schweflige Säure in hydroschweflige Säure: $\text{SO}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 = \text{SO}_2\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Man erhält so eine gelbe Flüssigkeit, welche noch energischer reducirend wirkt als die schweflige Säure, namentlich Farbstoffe sofort bleicht und aus Silber- und Quecksilbersalzen die Metalle ausfällt: $\text{SO}_2\text{H}_2 + \text{HgCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2\text{H}_2 + 2\text{HCl} + \text{Hg}$.

Das hydroschwefligsaure Natron entsteht, wenn man Zink in eine concentrirte Lösung von saurem Natriumsulfit unter Kühlung und Luftabschluss einträgt:



Das Doppelsalz krystallisirt fast ganz aus, worauf man feine Nadeln von Natriumhydrosulfit durch Alkohol ausfällt. Das Natronsalz hat dieselbe reducirende Wirkung wie die freie Säure, und wird in der Kattundruckerei zur Reduction des Indigos benutzt.

Nach einer neueren Untersuchung verläuft die Einwirkung des Zn auf SO_2 anders: $2\text{SO}_2 + \text{Zn} = \text{S}_2\text{O}_4\text{Zn}$ und das hydroschwefligsaure Natron wäre sonach $\text{S}_2\text{O}_4\text{Na}_2$.

Die freie hydroschweflige Säure ist äusserst leicht zersetzlich, und aus diesem Grunde wurde ihre Existenz bis vor Kurzem übersehen.

Schwefelsäure, SO_4H_2 .

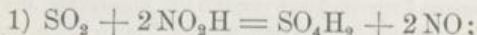
Freie Schwefelsäure findet man nur sehr selten, so z. B. in Wasserläufen nahe bei Vulcanen. Recht verbreitet sind dagegen ihre Salze, die Sulfate, wie schwefelsaurer Kalk (Gyps $\text{SO}_4\text{Ca} + \text{H}_2\text{O}$ oder Anhydrit SO_4Ca), schwefelsaure Magnesia (Bittersalz), sowie Sulfate des Eisens, Zinks und Kupfers.

Unter allen Säuren ist die Schwefelsäure von hervorragender Bedeutung, denn die meisten anderen dieser Substanzen werden mit ihrer Hilfe gewonnen und ebenso ist sie unentbehrlich für manche Industrien, wie diejenige der Sodabereitung nach Leblanc, des Superphosphats, Alauns, Stärkezuckers und anderer mehr. Der grösste Theil der so beträchtlichen Schwefelsäureproduction wird in unmittelbarer Verbindung mit solchen Betrieben erzeugt und sofort weiter verarbeitet.

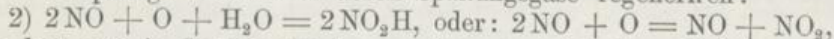
Die Schwefelsäure ist schon seit langer Zeit bekannt. Ihre Bereitung durch Erhitzen von grünem Eisenvitriol SO_4Fe , wie sie den Alchymisten geläufig war und zu der Benennung „Vitriolöl“ führte, beschreibt zuerst Basilius Valentinus im 15. Jahrhundert. Derselbe kannte übrigens auch schon die Säure, welche durch Verpuffen von Schwefel mit Salpeter erhalten wird. Das letztere Verfahren, welches dem heutigen Kammerprocess zu Grunde liegt, wurde 1746 durch Dr. Roebuck in Birmingham wesentlich verbessert, indem derselbe die Operation in kleinen Kammern aus Bleiplatten vornahm; nachdem er etwas Wasser eingegossen hatte, entzündete er das Gemisch von Schwefel und Salpeter in der Kammer und schloss dieselbe. Sobald das Wasser die Gase absorbirt hatte, wurde neue Luft zugelassen und neuer Schwefel in der Kammer verbrannt. Diese Säure gelangte nicht nur in England, sondern auch auf dem Continente zur Verwendung und noch jetzt bezeichnet man die durch Verbrennen von Schwefel gewonnene Schwefelsäure als „englische Schwefelsäure.“ Das heutige System der continuirlichen Schwefelverbrennung unter Luft- und Wasserdampfzuleitung war erst um 1810 in der Hauptsache abgerundet; der Gay-Lussathurm datirt

von 1827, der Gloverthurm von 1859. Das Material für die Schwefelsäurefabrication, das Schwefeldioxyd (s. d.), wird seit der Preissteigerung des sicilianischen Schwefels grösstentheils durch Abrösten natürlicher Schwefelerze (Eisenkies FeS_2 mit 53 Proc. S, Kupferkies $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot \text{Cu}_2\text{S}$ mit 35 Proc. S, Zinkblende ZnS mit 33 Proc. S) gewonnen. Jährlich wird mehr als eine Million Tonnen Eisenkies auf Schwefelsäure verarbeitet; ausserdem allein in Preussen 400.000 Tonnen Zinkblende.

Unter Vermittlung der höheren Oxyde des Stickstoffs (besonders durch salpetrige Säure $2\text{NO}_2\text{H}$, oder durch die Dissociationsgase $\text{NO} + \text{NO}_2$ von dessen Anhydrid N_2O_3 , und Wasser) wird SO_2 vom Sauerstoff der Luft und von Wasser in Schwefelsäure umgewandelt; nach der älteren Anschauung wäre dieser Process folgendermassen auszudrücken:



mit dem überschüssig vorhandenen Luftsauerstoff sollte das Stickoxyd sofort salpetrige Säure oder deren Spaltungsgase regenerieren:



so dass man in der Hauptsache nur für ununterbrochene Zuführung von SO_2 , H_2O und O zu sorgen hat, um den Schwefelsäurebildungsprocess zu einem continuirlichen zu gestalten.

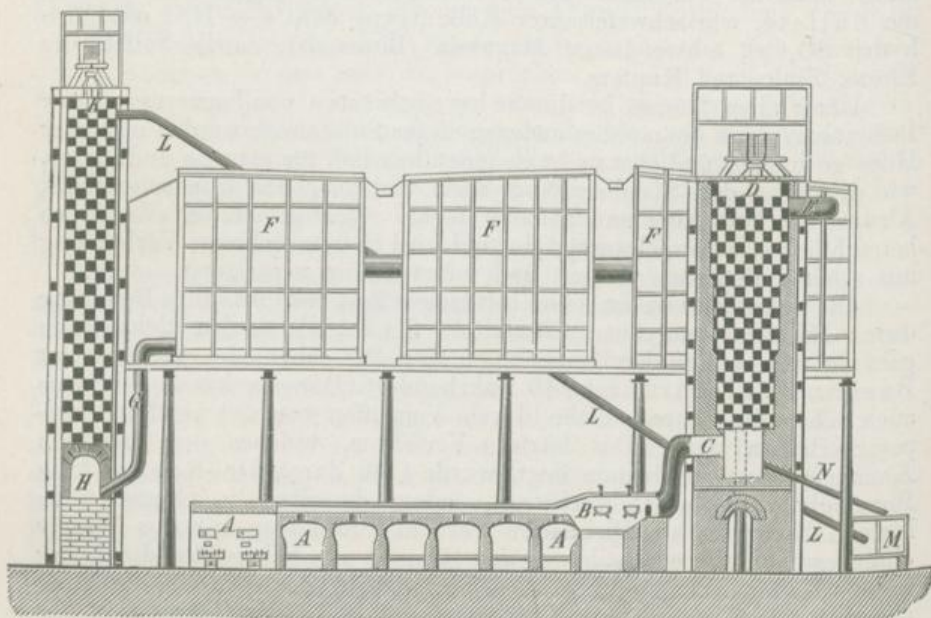
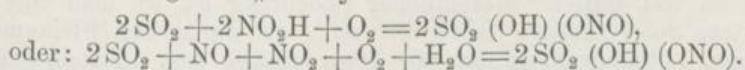


Fig. 62. Schematische Darstellung einer Schwefelsäurefabrik.

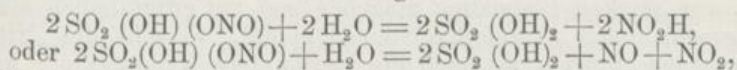
AAA Röstöfen für die Kiese. (Vorderansicht und geöffnet). B Schalen für Salpeter. C Eintrittsrohr der Röstgase in den Gloverthurm. D (Durchschnitt). N Rohr, durch welches die Gloversäure in das Reservoir M fliesst. E Eintrittsrohr der Röstgase in die Bleikammern. FFF Bleikammern (Vorderansicht; die Tiefe ist sehr beträchtlich). G Eintrittsrohr der Gase in den Gay-Lussachthurm. HK Gay-Lussachthurm (Durchschnitt). L Rohr, durch

welches Gloversäure aus dem Reservoir M auf den Gay-Lussacthurm hinaufgepumpt wird. Die Röhren, durch welche (aus einem besonderen Kessel) Wasserdampf in die Bleikammern eintritt, sind auf der Figur verdeckt; ebenso fehlt das Rohr, durch welches die 60 bis 70procentige Kammersäure zur stärkeren Concentrirung auf den Gloverthurm gepumpt wird.

Neuerdings nimmt man mit Lunge an, dass die Entstehung der Schwefelsäure im Bleikammerprocess hauptsächlich auf der zunächst erfolgenden Bildung von „Nitrosylschwefelsäure“ beruhe:



Beim Zusammentreffen mit überschüssigem Wasser wird die Nitrosylschwefelsäure in Schwefelsäure umgesetzt:



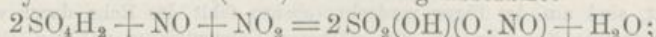
wobei die salpetrige Säure als Hydrat oder als in Gase dissociirtes Anhydrid wieder in Freiheit gesetzt ist und der Process bei regelmässiger Zufuhr der oben genannten Substanzen (SO_2 , H_2O und Luft) auf's Neue beginnen kann.

So einfach die obenstehenden Gleichungen den Bleikammerprocess im Allgemeinen veranschaulichen, reichen sie doch für eine erschöpfende Erklärung der Vorgänge nicht ganz aus, da dieselben von den wechselnden Verhältnissen der zusammentretenden Gase, der Temperatur und dem Druck nach mehrfachen Richtungen umgestaltet werden können. Ueber einzelne Punkte gehen die Ansichten jedoch noch auseinander. Ferner ist zu bemerken, dass nach der Theorie eine kleine Menge von Stickoxyden — welche ursprünglich in Form von Salpeter, respective Salpetersäure zugeführt werden — ausreichen sollte, um jede beliebige Menge von SO_2 in SO_4H_2 überzuführen; erfahrungsgemäss beträgt jedoch der Verlust an Salpeter 1—2 Proc. von der gewonnenen Schwefelsäure, indem ein kleiner Theil der N_2O_3 , besonders wenn nicht genug davon vorhanden, bis zum Stickoxydul N_2O reducirt wird und dieser Verlust muss also durch stets erneute Zufuhr gedeckt werden.

Eine weitere und zwar nicht die geringste Complication erfolgt durch den Umstand, dass nicht reiner Sauerstoff in die Bleikammern hineingeleitet wird, sondern die Röstgase, also neben dem Schwefeldioxyd die stickstoffreiche Luft, welche noch dazu beim Abrüsten der Schwefelerze einen beträchtlichen Theil ihres Sauerstoffs hat abgeben müssen; dieser Zutritt von grossen Mengen Stickstoff fordert eine verhältnissmässig bedeutende Menge von Stickoxyden, damit der Process rasch genug verlaufe; dann aber muss der Stickstoff wieder aus der Kammer herausgelassen werden, wobei er die braunen salpetrigen Dämpfe beständig mit wegführt.

Um den hierdurch drohenden Verlust zu vermeiden, leitet man die entweichenden Gase von unten nach oben durch den sogenannten Gay-Lussacthurm, einen mit Bleiplatten ausgekleideten Thurm, in dem durch oben angebrachte Vertheiler 80-procentige Schwefelsäure beständig über eine Coaksfüllung herunterrieselt; bei richtiger Regulirung werden

NO und NO₂ (und ev. N₂O₄) von der Schwefelsäure unter Bildung von Nitrosylschwefelsäure (s. d.) vollständig absorbirt:



aus der am Boden des Gay-Lussacthurms sich sammelnden Schwefelsäure, welche die salpetrige Säure aufgenommen hat, kann letztere leicht wiedergewonnen und auf's neue in den Kammerprocess eingeführt werden.

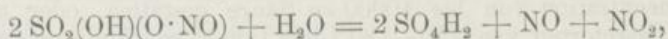
Es geschieht das seit 1859 im Gloverthurm, welcher im Betriebe überall da von weiterer wesentlicher Bedeutung ist, wo man eine concentrirtere Schwefelsäure fabriciren will, als die in den Bleikammern erhaltene, nothgedrungen nur 60–70-procentige sog. „Kammersäure“. Der Gloverthurm ist mit einem Durchmesser von etwa 3 m und einer Höhe von etwa 10 m auf einer soliden Steinbasis aus säurefesten Steinen gebaut, von starken Bleiplatten umgeben und mit gitterähnlich auf einander geschichteten säurefesten Steinen gefüllt. Sowohl die „Nitrose“ des Gay-Lussacthurms, als auch die verdünntere Kammersäure werden auf den Gloverthurm hinaufgepumpt und rieseln aus Vertheilern langsam über die Steinfüllung des Thurmes herab. Aus den mit Schwefelerten beschickten Stückkiesöfen und Feinkiesöfen herkommend und zweckmässiger Weise zunächst durch den zum beständigen Ersatz für N₂O₃ dienenden „Salpeterofen“ geleitet, strömen von unten die heissen Röstgase der im Gloverthurm herabfliessenden Säure entgegen, denitriren $[2\text{SO}_2(\text{OH})(\text{O}.\text{NO}) + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 3\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{NO}]$ und concentriren dieselbe bis auf eine Stärke von circa 80 Proc.; eine noch weitergehende Concentration würde das Material des Gloverthurms zerstören. Ein kleiner Theil der im Gloverthurm bis auf 80 Procent eingegangenen Schwefelsäure wird durch Vermittelung eines gusseisernen Druckkessels auf den Gay-Lussacthurm gehoben, um dort in angegebener Weise die mit dem Stickstoff aus den Bleikammern entweichende salpetrige Säure zu absorbiren; die Hauptmenge der Säure ist ohne weiteres zur Leblanc-Soda und anderen Zwecken verwendbar.

Durch den Gloverthurm hindurch gelangen also die heissen Röstgase, mit der nothwendigen Luft und salpetrigen Säure beladen, und auf eine Temperatur von 60–80° abgekühlt, in den Hauptraum der Schwefelsäurefabrik, die Bleikammern.

Die gasförmige Natur der Materialien, wie die lange Zeitdauer des Schwefelsäurebildungsprocesses fordern ungefähr 0.5 m³ Kammerraum auf je 1 Kilogramm Eisenkies, der innerhalb 24 Stunden abgeröstet wird. Die Bleikammern, aus zusammengelötheten Bleiplatten bestehend, die an ein Holzgerüst befestigt glockenähnlich auf einem Bleiboden mit hohem Rande hängen, so dass die am Boden schwimmende Kammersäure den Verschluss bildet, fassen 1500–3000 m³. Die aus dem System von meistens zwei oder drei Bleikammern wieder austretenden fast schwefelfreien Gase gehen mit einer Temperatur von circa 40° in den Gay-Lussacthurm zur Abgabe der N₂O₃.

Das der Kammersäure bei deren Concentrirung entzogene Wasser, natürlich nur ein Theil des ursprünglich zugeführten, tritt gleichfalls mit in die Bleikammer zurück; ausserdem wird fortwährend Wasserdampf in dieselbe aus einem Dampfkessel eingeblasen, so dass auf 1 kg

Schwefel etwa 2.5 kg Wasser kommen. Man erhält so freilich nur die verdünnte wässrige Kammer Säure, vermeidet jedoch möglichst die Zerstörung der Bleiplatten durch eine allzu concentrirte Säure. Auch die andauernde Bildung von Nitrosylschwefelsäure in der Bleikammer muss verhindert werden, damit die vorhandene salpetrige Säure nicht allzu sehr dem Oxydationsprocesse der „Röstgase“ entzogen wird; durch hinlängliche Anwesenheit von Wasser, welches im Ueberschuss die sich beständig bildende Nitrosylschwefelsäure sofort wieder zurückersetzt:



wird dieses erreicht. Gegen Ende des Bleikammersystems nimmt das SO_2 der Röstgase immer mehr ab, das regenerirt vorhandene N_2O_3 dagegen mehr und mehr zu: zuletzt müssen die Gase intensiv rothgefärbt und noch mit etwas Sauerstoffgehalt in den Gay-Lussacthurm treten, da Stickoxyd NO dort nicht absorbirt werden, sondern verloren gehen würde. Durch fortwährende Analysen der Kammergase wird der Betrieb controlirt; aus 100 Theilen Schwefel, welche nach der Theorie 306 Theile Schwefelsäure liefern sollten, erhält man in gutgeleiteten Fabriken leicht 290–300 Theile.

Der in neuester Zeit vielfache Beachtung findende Lunge-Rohrman'sche Plattenthurm verringert den für die Erzeugung einer bestimmten Menge Schwefelsäure erforderlichen Kammerraum indem er den in Gas oder Nebelform befindlichen Agentien eine grosse Oberfläche darbietet.

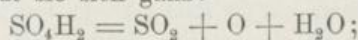
Ein sehr grosser Theil aller Schwefelsäure findet Verwendung zur Darstellung des Natriumsulfats in einem der wichtigsten Processe der chemischen Grossindustrie, dem Leblanc-Sodaverfahren. Jahrzehnte hindurch ging diese Säure in Form der Sodarückstände (wesentlich aus Schwefelcalcium, CaS , bestehend) verloren, obwohl es an Versuchen zur billigen Wiedergewinnung der Säure, oder des darin enthaltenen Schwefels nicht gefehlt hat. Der Erfolg dieser Bestrebungen war jedoch ein nur theilweiser, bis es 1888 Chance gelang, durch Einleiten der an Kohlendioxyd reichen, sonst werthlosen Kalkofengase in die mit Wasser zu einem Brei angerührte Schwefelcalciummasse dieselbe in technisch nutzbarer Weise in Calciumcarbonat CO_3Ca , und Schwefelwasserstoff, H_2S , überzuführen ($\text{CaS} + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3\text{Ca} + \text{H}_2\text{S}$; näheres s. unter „Natriumcarbonat“). Das letztere Gas verbrennt beim Anzünden zu Schwefeldioxyd und Wasserdampf; die Hitze genügt zum Betriebe des Gloverthurms und ausserdem zur Concentration von Säure in auf den Ofen gesetzten Bleifannen; die Verbrennungsproducte werden nach ihrem Durchgang durch den Gloverthurm in die Bleikammern geleitet, wo man 98 bis 99 Procent des Schwefelwasserstoffs als Schwefelsäure wiedergewinnt. — Wie seiner Zeit der sicilianische Schwefel durch das Abrösten natürlicher Schwefelerze aus der Schwefelsäurefabrication verdrängt worden ist, drückt nun dieses neue Verfahren, wo es bis jetzt eingeführt worden ist, den Bedarf an Pyriten auf ein sehr geringes Maass hinab. Will man keine Schwefelsäure regeneriren, deren Qualität in diesem Falle durch das Fehlen von Arsen und Eisen eine ganz

vorzügliche ist, so kann man den Schwefelwasserstoff auch in Schwefel (S. 168) überführen.

Die im Gloverthurm concentrirte Säure ist eisenhaltig und dunkel gefärbt; zum weiteren Eindampfen empfiehlt sich eine Säure, die man aus den Bleikammern direct in Bleipfannen abgelassen und dort durch Erhitzen auf eine Stärke von 78–82 Procent SO_4H_2 gebracht hat. Da bei grösserer Concentrirung das Blei zu stark angegriffen werden würde, führt man das letzte Eindampfen in Platinretorten aus, welche die tägliche Concentration von bis 10000 *kg* Säure gestatten, oder man verwendet Glasretorten von 150–180 Liter Inhalt, welche in grossen Sandbädern geheizt werden. Die Platinapparate von oft höchst ingenieuser Construction haben den Uebelstand des sehr hohen Preises, die Glasgefässe sind dem Springen ausgesetzt. Kammersäure beginnt bei 130–135° zu sieden, der Siedepunkt steigt aber fortwährend, bis er 338° erreicht hat. Dort destillirt Schwefelsäure, die 98 Procent SO_4H_2 neben Wasser enthält und die man durch Erhitzen auch nicht stärker erhalten kann, da das reine Monohydrat sich beim Erhitzen leicht dissociirt und eine Säure von 98–98.5 Procent zurücklässt. Beim Abkühlen der 98-procentigen Säure auf wenig unter 0° lässt sich aber leicht selbst fabrikmässig reines Monohydrat SO_4H_2 vom Schmelzpunkt + 10.5° auskrystallisiren, und auch aus 97–96-procentiger Säure kann man dasselbe bei etwa – 10°, unter Einleitung der Krystallisation durch bereits vorhandene Krystalle, noch gewinnen. Das auskrystallisirte Monohydrat wird in Centrifugen von der noch wasserhaltigen Säure getrennt. Bei gewöhnlicher Temperatur bildet es eine vollkommen farblose ölige Flüssigkeit, die indessen meistens durch Staub und dgl. gelblich gefärbt erscheint. Das spec. Gew. des reinen Hydrats ist etwas kleiner wie das der 98-procentigen Säure, und beträgt bei 15° = 1.8384. — Die gewöhnliche Schwefelsäure des Handels von 1.83–1.84 spec. Gew. enthält 93–96 Procent Monohydrat. — Kühlt man eine Säure von nur etwa 85 Proc. Hydrat auf 0° ab, so scheiden sich grosse, farblose prismatische Krystalle $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ vom Schmp. + 7.5° ab. Mischt man die Schwefelsäure mit noch mehr Wasser, so tritt ein Maximum der Contraction beider Flüssigkeiten für das spec. Gew. 1.63 ein und die Zusammensetzung entspricht nunmehr dem Hydrat $\text{SO}_4\text{H}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$. — Theoretisch kann man die Existenz der drei genannten Hydrate im Hinblick auf die Sechswerthigkeit des Schwefels durch die Annahme von Hydroxylgruppen erklären; man hat $\text{S}(\text{OH})_6$, Hexahydroxylschwefelsäure; $\text{SO}(\text{OH})_4$, Tetrahydroxylschwefelsäure; $\text{SO}_2(\text{OH})_2$, Dihydroxylschwefelsäure (Monohydrat); man kennt jedoch nur Salze, in welchen die zwei Wasserstoffatome des Monohydrats durch Metalle ersetzt sind, während z. B. für die Ueberjodsäure die Verhältnisse anders liegen.

Schwefelsäuremonohydrat SO_4H_2 beginnt schon bei 40° unter Entweichen von SO_3 zu rauchen und geht beim Destilliren in die bei 338° siedende Säure mit 98.5 Proc. SO_4H_2 über. Die Verflüchtigung der Schwefelsäure ist kein eigentliches Sieden, sondern findet unter theilweiser Dissociation, d. h. unter theilweiser Zersetzung in SO_3 und H_2O statt: bei 420° ist diese Dissociation, wie aus der Dampfdichtebestimmung

hervorgeht, bereits vollständig. In der Glühhitze zerfällt das SO_3 in $\text{SO}_2 + \text{O}$, und wenn man daher die Schwefelsäure auf glühende Steine oder in ein mit Bimstein gefülltes glühendes Platinkölbchen tropfen lässt (vgl. Fig. 32), zersetzt sie sich ganz:



da das gebildete Schwefeldioxyd von Wasser leicht aufgenommen und in Schwefelsäure zurückverwandelt werden kann, ist der Process zur technischen Gewinnung von Sauerstoff vorgeschlagen worden.

Die 60–70-procentige Kammerssäure wird benutzt für Thonerdesulfat und Kunstdünger; die 80-procentige Säure des Gloverthurms für das „Sulfat“ der Leblancsoda und für Pottasche. Ferner wird die Schwefelsäure in mannigfaltigster Weise bei der Gewinnung anderer Säuren verwendet, ebenso bei der Darstellung des Chlors, Phosphors; besonders ausgedehnt ist ihr Gebrauch in der organischen Chemie.

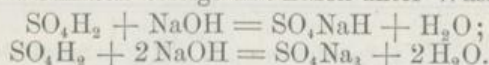
Aus dem specifischen Gewichte einer verdünnten, wasserhaltigen Schwefelsäure lässt sich deren Procentgehalt an Schwefelsäurehydrat annähernd ersehen. Oberhalb 90 Proc. sind die Veränderungen des spec. Gew. so gering und hängen ausserdem so sehr von der (nicht immer feststehenden) Reinheit der Säure ab, dass man hier den Procentgehalt besser durch Maassanalyse bestimmt.

Specif. Gew. bei 15°	100 Gew.- Thle. enth. SO_4H_2	Specif. Gew. bei 15°	100 Gew.- Thle. enth. SO_4H_2	Specif. Gew. bei 15°	100 Gew.- Thle. enth. SO_4H_2
1.008	1	1.399	50	1.8294	92
1.031	5	1.451	55	1.8339	93
1.069	10	1.502	60	1.8372	94
1.106	15	1.549	65	1.8390	95
1.143	20	1.615	70	1.8406	96
1.184	25	1.675	75	1.8410	97
1.223	30	1.740	80	1.8412	98
1.266	35	1.782	85	1.8403	99
1.306	40	1.8185	90	1.8395	99.5
1.352	45	1.8241	91	1.8384	100

An der Luft raucht kaltes Schwefelsäurehydrat nicht, weil es sich nicht verflüchtigt; indessen ist seine Verwandtschaft zum Wasser sehr bedeutend. Giesst man die concentrirte Säure unter Umrühren in nicht allzuviel Wasser (um Spritzen zu vermeiden, darf man nicht umgekehrt das Wasser in die Säure fliessen lassen), dann erfolgt starke Temperaturerhöhung, so dass Dampfentwicklung eintritt. Zugleich findet ganz bedeutende Contraction statt, welche man am deutlichsten wahrnimmt, wenn man eine unten zugeschmolzene, meterlange Glasröhre zu $\frac{2}{3}$ mit Schwefelsäure füllt, Wasser darüber schichtet, das obere Flüssigkeitsniveau mit einem Kautschukring markirt und nach dem Zustopfen der Röhre den Inhalt durch Neigen mischt; hierbei sinkt in Folge der Contraction das Flüssigkeitsniveau 5 bis 6 cm unter den ersten Stand. An der Luft zieht die Schwefelsäure deren Feuchtigkeit so energisch an, dass ein mit der Säure nahezu gefülltes offenes Becherglas schon nach kurzer Zeit überfließt; sie kann schliesslich das Fünfzehnfache ihres eigenen Volums Wasser aufnehmen. Deshalb findet sie zum Trocknen von Gasen in Trockenflaschen, durch welche man dieselben hindurchstreichen lässt, Anwendung; ebenso geben Flüssigkeiten und namentlich feste Körper, welche in den sogenannten Exsiccatoren über Schwefelsäure verweilen, ihre Feuchtigkeit an letztere ab, besonders, wenn man die Luft aus dem starkwandigen und hierzu mit einem gut schliessenden Glashahn versehenen Exsiccator („Vacuumexsiccator“)

auspumpt. Zahlreichen organischen Substanzen, die Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, entzieht die Schwefelsäure diese Elemente: der Alkohol $C_2H_5.OH$ geht unter Wasseraustritt je nach den Bedingungen in Aether $C_2H_5.O.C_2H_5$ oder Aethylen C_2H_4 über; andere Substanzen, wie Cellulose, Kohlenhydrate, werden dabei verkohlt. Aus demselben Grunde wirkt die Schwefelsäure, auf die Haut gebracht, bald zerstörend.

Die Schwefelsäure ist eine starke Säure, die selbst in sehr verdünnter Lösung noch scharf sauer schmeckt und reagirt. Ihre beiden Wasserstoffatome sind durch Metalle unter Bildung von neutralen schwefelsauren Salzen oder Sulfaten ersetzbar; tritt das Metall nur an Stelle eines Wasserstoffatoms, so bilden sich die sauren Salze oder Bisulfate. Die meisten Sulfate sind in Wasser löslich; unlöslich oder sehr schwer löslich sind besonders das zur qualitativen Erkennung und quantitativen Bestimmung der Schwefelsäure dienende Baryumsulfat SO_4Ba , ferner Bleisulfat SO_4Pb , Calciumsulfat SO_4Ca . Unter allen flüchtigen Säuren besitzt die Schwefelsäure die grösste Verwandtschaft zu den Metalloxyden (Basen), und treibt daher die anderen, namentlich beim Erhitzen aus ihren Salzen aus; ihrerseits wird sie in der Glühhitze (unter theilweiser Dissociation in SO_2 , O und H_2O) durch Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure aus ihren Salzen verdrängt. Die Bildung von Sulfaten erfolgt mit Basen unter Wasseraustritt, z. B.:



Verdünnte Schwefelsäure löst zahlreiche Metalle (Fe, Zn, Co etc.) unter Entwicklung von Wasserstoff. Concentrirte Schwefelsäure gibt in der Wärme mit manchen Metallen (Cu, Ag, Hg etc.) Sulfate unter Bildung von Schwefeldioxyd; auch Metalloide, wie C, P, S werden oxydirt. Schwefelsaure Salze entstehen ferner durch Oxydation von Schwefelmetallen; aus SO_2 und Peroxyden (PbO_2 erhitzt sich in SO_2 zum Glühen, indem SO_4Pb entsteht); durch Oxydation von Sulfiten.

Schwefeltrioxyd, Schwefelsäureanhydrid, SO_3 .

Schwefeldioxyd verbindet sich mit Sauerstoff beim Ueberleiten über erhitztes fein zertheiltes Platin zu Schwefeltrioxyd, fast vollständig bei Anwendung der richtigen Verhältnisse. Man kann zu dem Zwecke Schwefelsäure SO_4H_2 in der Glühhitze in $SO_2 + O + H_2O$ zerlegen, das Wasser verdichten und absorbiren, worauf man die getrockneten Gase, um sie zu SO_3 zu vereinigen, über erhitzten platinirten Asbest leitet. (Letzteren erhält man durch successives Eintauchen von Asbest in Platinchlorid- und Salmiaklösung; auf der Faser schlägt sich Platinsalmiak $PtCl_4$, $2NH_4Cl$ nieder, welcher beim nachherigen Glühen Platin in äusserst feiner Zertheilung zurücklässt.) Man condensirt das so erhaltene Schwefeltrioxyd für sich, eventuell auch in concentrirter SO_4H_2 zur Gewinnung von rauchender Schwefelsäure. — Die Darstellung von SO_3 lässt sich im Kleinen als Vorlesungsversuch demonstrieren. Im Grossen scheint ein ähnlicher Process auch mit den Röstgasen ausführbar zu sein. Die älteste Methode der Anhydridgewinnung besteht in der Zerlegung trockner Sulfate beim Glühen; so gibt $Fe_2(SO_4)_3 = Fe_2O_3 + 3SO_3$ (Näheres s. u. bei Dischwefelsäure).

Ein ähnliches Verfahren zur Gewinnung von Schwefeltrioxyd beruht darauf, dass das (bei der Salpetersäurebereitung im Rückstand bleibende) Natriumbisulfat SO_4NaH beim Erhitzen Wasser abgibt, so dass pyroschwefelsaures Natron entsteht: $2\text{SO}_4\text{NaH} = \text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2 + \text{H}_2\text{O}$; erhitzt man das Pyrosulfat nunmehr bis auf etwa 600° , so zerfällt es in neutrales Sulfat und Schwefeltrioxyd: $\text{S}_2\text{O}_7\text{Na}_2 = \text{SO}_4\text{Na}_2 + \text{SO}_3$. Diese Zersetzung des Natriumpyrosulfats wird durch Zusatz von Magnesiumsulfat erleichtert, indem ein Doppelsalz $\text{SO}_4\text{Na}_2 \cdot \text{SO}_4\text{Mg}$ entsteht.

Am bequemsten erhält man im kleineren Maassstabe SO_3 durch Erwärmen von rauchender Schwefelsäure $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$ (s. u.); die entweichenden Dämpfe von SO_3 fängt man in einer gut gekühlten Vorlage auf.

Neuerdings kommt Schwefelsäureanhydrid im Handel in gelötheten Blechdosen vor, die 98 Proc. SO_3 und 2 Proc. SO_4H_2 enthalten.

Das Schwefeltrioxyd SO_3 erstarrt bei langsamer Abkühlung zu durchsichtigen Prismen, die bei 14.8° zu einer beweglichen Flüssigkeit schmelzen und bei 46.2° siedend. Das flüssige Trioxyd hat bei 20° das spec. Gew. 1.97. Die abweichenden Eigenschaften, namentlich der höhere Schmelzpunkt des gewöhnlichen Schwefeltrioxyds scheinen auf Anwesenheit kleiner Mengen von $(3\text{SO}_3 + \text{SO}_4\text{H}_2)$ zu beruhen.

Das Schwefeltrioxyd ist sehr hygroskopisch und raucht stark an der Luft. In Wasser löst es sich unter heftigem Zischen, grössere Mengen explosionsartig, zu Schwefelsäure auf.

Leitet man seine Dämpfe durch eine glühende Porzellanröhre, so zerfällt es in SO_2 und Sauerstoff. Aus diesem Zerfall erklärt es sich, warum beim Verbrennen des Schwefels fast ausschliesslich SO_2 und nur Spuren von SO_3 entstehen. Auch die sehr oft beobachteten, mehr oder weniger glatt verlaufenden Oxydationswirkungen des Schwefelsäureanhydrids sowie seiner Hydrate sind gewöhnlich auf einen derartigen Zerfall zurückführbar und daher vom Freiwerden von SO_2 begleitet.

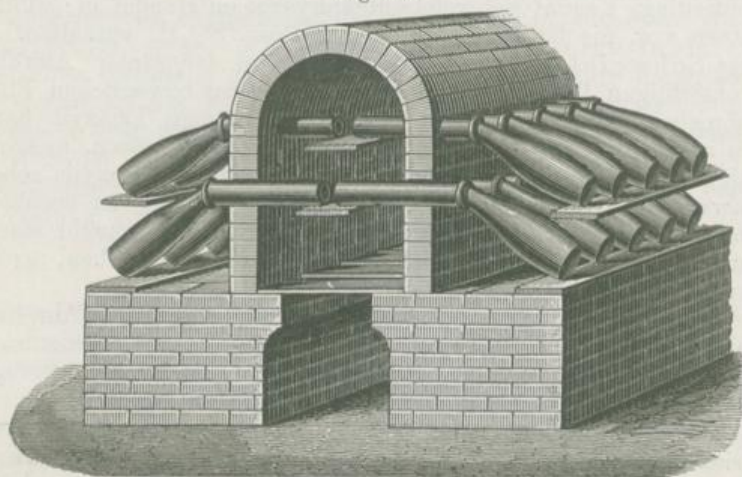
Dischwefelsäure, Pyroschwefelsäure, $\text{S}_2\text{O}_7\text{H}_2$.

Die Pyroschwefelsäure entsteht durch Vereinigung gleicher Moleküle Schwefelsäure und Schwefelsäureanhydrid: $\text{SO}_4\text{H}_2 + \text{SO}_3 = \text{SO}_2(\text{OH}) \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2(\text{OH})$. In Böhmen wird sie noch immer nach der ältesten Methode der Schwefelsäuregewinnung, durch Glühen von leicht zersetzbaren Sulfaten, gewonnen. Man benutzt dazu den an mikroskopischen Eisenkieskrystallen sehr reichen Vitriolschiefer, welcher möglichst gleichmässig zerkleinert an der Luft sich nach etwa dreijährigem Liegen auf Halden zu Ferro- und Ferrisulfat oxydirt hat. Man laugt aus, dampft ein, calcinirt den erhaltenen rohen „Vitriolstein“ in Flammöfen zur möglichsten Entwässerung und Ueberführung in Ferrisulfat. Den calcinirten zerkleinerten Vitriolstein destillirt man aus Thonkolben in Galeerenöfen (Fig. 63), welche mehrere Reihen der Retorten aufnehmen: $(\text{SO}_4)_3\text{Fe}_2 = \text{Fe}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_3$, und fängt das entweichende Anhydrid in wenig Wasser oder englischer Schwefelsäure auf, bis die Concentration von $79-80^\circ \text{Bé}$ erreicht ist. Der Retortenrückstand, „caput mortuum“, wird roh oder nach weiterer Verarbeitung in mehreren Nuancen (gelb, braun, roth) als Farbe verwendet. Aus der so

erhaltenen, an der Luft rauchenden und mehr oder weniger gefärbten sogenannten rauchenden Schwefelsäure vom specif. Gewichte 1.85—1.9, scheiden sich beim Abkühlen grosse, farblose, durchsichtige Krystalle von Pyroschwefelsäure $S_2O_7H_2$ ab, die bei 35° schmelzen und beim Erwärmen leicht in Schwefelsäure und Anhydrid zerfallen, welch' letzteres sich so bequem isoliren lässt.

Seit einigen Jahren wird die feste, krystallinische Pyroschwefelsäure durch Einleiten der berechneten Mengen von SO_3 (aus SO_2 und O, oder aus $S_2O_7Na_2$, s. o. Schwefeltetroxyd) in concentrirte Schwefelsäure im Grossen fabrikmässig dargestellt.

Fig. 63.



In der organischen Farbentechnik findet die rauchende Schwefelsäure vielfach Verwendung, z. B. zum Lösen von Indigo, bei der Fabrication des künstlichen Alizarins, Eosins u. s. f.; ferner bei Verarbeitung von Erdöl, Paraffinöl, Ozokerit.

Schwefelheptoxyd S_2O_7 .

Diese Substanz wurde zuerst dargestellt von Berthelot aus einem Gemenge gleicher Volume SO_2 und O_2 durch Einwirkung dunkler elektrischer Entladungen von starker Spannung. Zähflüssige an der Luft rauchende Tropfen, die bei 0° krystallinisch erstarren. In diesem Zustande lässt es sich während mehrerer Tage unverändert aufbewahren, zerfällt aber schliesslich, wie beim Erhitzen augenblicklich, in $2SO_3$ und O. In Wasser löst es sich, indem Schwefelsäure entsteht und Sauerstoff unter Aufbrausen entweicht. Schwefelheptoxyd wirkt auf einzelne Körper, wie $FeSO_4$, $SnCl_2$ u. s. w. oxydirend, jedoch minder stark, als Chlor oder Ozon.

Ueberschwefelsäure $S_2O_8H_2$.

Dem Schwefelheptoxyd entspricht die noch nicht rein erhaltene Ueberschwefelsäure $S_2O_8H_2$, die bei der Elektrolyse von concentrirter, besser noch von 40-procentiger Schwefelsäure an der Anode (wo Sauerstoff und Ozon auftreten) erhalten wird. Diese schwefelsaure Lösung zeigt einzelne Oxydationserscheinungen, ähnlich dem Wasserstoffsuperoxyd (s. o.), gibt jedoch weder mit Chromsäure die blaue, wahrscheinlich auf Bildung von Ueberchromsäure beruhende Färbung, noch entfärbt sie Permanganatlösung.

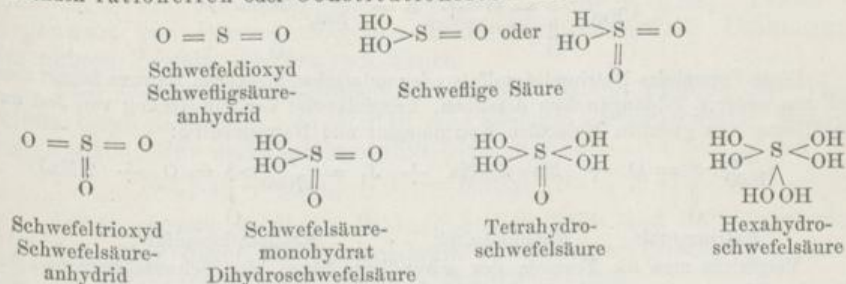
Ueberschwefelsaures Kali, $S_2O_8K_2$, scheidet sich bei der Elektrolyse einer gesättigten Lösung von Kaliumbisulfat an der Anode als krystallinischer Niederschlag aus. Durch rasches Eintragen in heisses Wasser und Abkühlen krystallisirt das Salz in kleinen Säulen. Oberhalb 100° zersetzt dieses Salz sich in Sauerstoff und $S_2O_7K_2$.

Ueberschwefelsaures Ammoniak, $S_2O_8(NH_4)_2$, durch Elektrolyse von Ammoniumsulfat, wird neuerdings in grösserem Maassstabe technisch dargestellt und als Oxydationsmittel, besonders organischer Substanzen benutzt. Leicht lösliche monokline Krystalle. Die wässrige Lösung zersetzt sich unter Entweichen von Sauerstoff. Das Salz kann zur Darstellung anderer Persulfate benutzt werden.

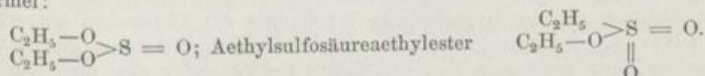
Das Gesamtverhalten der Ueberschwefelsäure kommt am besten in einer dem Wasserstoffsuperoxyd ähnlichen Formel zum Ausdruck: $HO \cdot SO_3 \cdot O \cdot O \cdot SO_3 \cdot OH$.

Rationelle oder Constitutionsformeln der Schwefelsäure.

Die Stellung des Schwefels im periodischen System, sowie die Existenz des Schwefeltrioxyds SO_3 sprechen dafür, dass der Schwefel gegen Sauerstoff sechswerthig ist. Dasselbe gilt auch vom Schwefelatom des Schwefelhexajodids SJ_6 . Im Schwefeldioxyd SO_2 und im Schwefeltetrachlorid SCl_4 ist das Schwefelatom vierwerthig. Zweiwerthigen Schwefel findet man im Schwefelwasserstoff SH_2 und im Schwefeldichlorid SCl_2 ; ein Oxyd SO ist dagegen bisher unbekannt. Für die vorstehend näher beschriebenen Oxyde und Säuren des Schwefels gelangt man unter diesen Voraussetzungen zu den nachstehenden rationellen oder Constitutionsformeln:



Die beiden verschiedenen Formeln der schwefligen Säure gelten nicht für das Hydrat, denn dieses ist überhaupt nicht bekannt, sondern nur für gewisse Derivate, in denen die beiden Wasserstoffatome der schwefligen Säure durch kohlenstoffhaltige Atomgruppen („organische Radicale“) ersetzt sind. Es entstehen auf solche Weise die organischen Ester der schwefligen Säure, und von diesen sind zwei Reihen bekannt, deren eine sich ihrem Gesamtverhalten nach durch die erste Formel der schwefligen Säure (mit vierwerthigem Schwefel), deren andere sich dagegen durch die zweite Formel derselben (mit sechswerthigem Schwefel) schreiben lässt: Sogenannter Schwefligsäureaethylester bekommt die Formel:

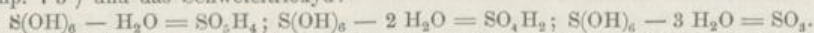


Derartige Substanzen, die bei gleicher Zusammensetzung sich nur durch die „verschiedenartige Bindung der Atome“ innerhalb des Molecüls von einander unterscheiden, bezeichnet man als „isomer“. In der organischen Chemie sind ähnliche Fälle überaus häufig, weshalb die Isomerie für diese letztere von grosser Bedeutung ist.

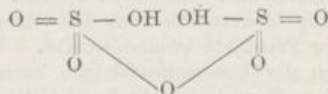
Den Esterarten der schwefligen Säure entsprechend zusammengesetzt sind deren Salze, wie z. B. Natriumsulfit, SO_3Na_2 . Die rationelle Formel dieser letzteren muss man, wie es scheint, mit sechswerthigem Schwefel schreiben.

Einfacher wie für die schweflige Säure liegt die Frage nach einer rationellen Formulirung für die Schwefelsäure; beim heutigen Stande unserer Kenntnisse kann man nicht umhin, wie dies durch die obigen Formeln veranschaulicht wird, das Monohydrat

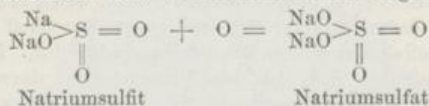
SO_4H_2 als eine Anhydridform der Hydroxylverbindung $\text{S}(\text{OH})_6$ des sechswerthigen Schwefelatoms aufzufassen, und das Gleiche gilt auch für die Tetrahydroschwefelsäure (Smp. 7.5°) und das Schwefeltrioxyd:



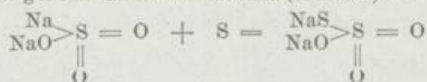
Auch die Pyroschwefelsäure ist eine Anhydridform der Schwefelsäure, deren Formel man durch eine Condensation von zwei Moleculen des Monohydrats unter Austritt von H_2O deuten kann:



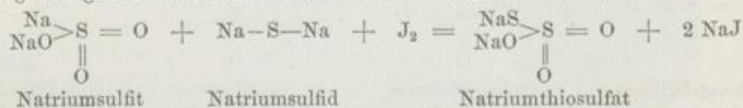
Will man die Formel der schwefligen Säure (oder ihre Salze) mit sechswerthigem Schwefelatom formuliren, so geht sie (oder ihre Salze) in Schwefelsäure (resp. deren Salze) unter Aufnahme eines Sauerstoffatoms wahrscheinlich nach folgendem Schema über:



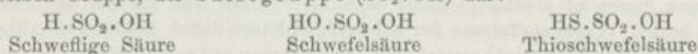
In derselben Weise nimmt eine Natriumsulfitlösung beim Kochen mit Schwefel diesen letzteren auf, und geht in Natriumthiosulfat (s. unten) über:



Diese Formel des Natriumthiosulfats oder unterschweifligsauren Natrons folgert man auch aus anderen Bildungsweisen desselben, beispielsweise der Einwirkung von Jod auf eine Lösung von gleichen Moleculen Natriumsulfit und Natriumsulfid:

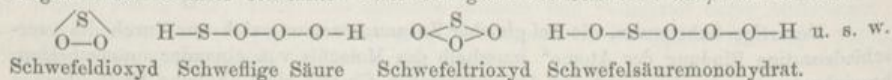


Vergleicht man die Formeln der schwefligen Säure, der Schwefelsäure und der Thioschwefelsäure mit einander, so stellen sich diese drei Säuren als Verbindungen einer und derselben Gruppe, der Sulfogruppe ($\text{SO}_2.\text{OH}$) dar:



Dasselbe gilt für die obige Formulirung der Pyroschwefelsäure: $\text{SO}_3\text{H}.\text{O}.\text{SO}_3\text{H}$. Eine ähnliche Annahme macht man auch für die Polythionsäuren (s. unten). Mit Hilfe dieser Formeln lassen sich das Gesamtverhalten und die genetischen Beziehungen der Säuren des Schwefels unschwer überblicken. Bei alledem wird man gut thun, diese und ähnliche Formulirungen zwar als eine sehr sachentsprechende und kaum zu entbehrende, aber immer doch nur als eine hypothetische Wiedergabe der Thatsachen anzusehen.

Die älteren, jetzt aufgegebenen Formeln der Schwefelsäuren gingen von der irrigen Annahme einer constanten Zweiwerthigkeit des Schwefels aus; man schrieb:



Schwefelsesquioxyd, S_2O_3 .

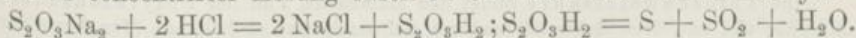
Löst man reine trockene Schwefelblumen ganz allmählich bei $12-15^\circ$ in flüssigem Schwefelsäureanhydrid auf, so bilden sich blaue Tropfen, die untersinken und am Boden zu blaugrünen, warzigen Krystallaggregaten erstarren, welche beim vorsichtigen Verdampfen des überschüssigen Schwefeltrioxyds als leicht zerreibliche, zerfließliche Krystallkrusten zurückbleiben. In der Wärme zerfällt die Substanz in Schwefel und Schwefel-

dioxyd: $2 \text{S}_2\text{O}_3 = 3 \text{SO}_2 + \text{S}$; durch Wasser werden aus ihr unter Abscheidung von Schwefel Thioschwefelsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure gebildet. In rauchender Schwefelsäure löst sich das Schwefelsesquioxyd mit blauer Farbe auf.

Ein dem Schwefelsesquioxyd entsprechendes Hydrat ist nicht bekannt.

Unterschweflige Säure, Thioschwefelsäure. $\text{S}_2\text{O}_3\text{H}_2$.

Die freie Säure ist nicht bekannt, denn sie spaltet sich, wenn man sie aus ihren Salzen durch Mineralsäuren in Freiheit setzt, namentlich in concentrirter Lösung rasch in Schwefel und Schwefeldioxyd:



Dagegen krystallisiren die meisten in Wasser löslichen Salze der unterschwefligen Säure (Thiosulfate) gut, gewöhnlich mit Krystallwasser, dessen letztes Molecül nur schwierig entweicht.

Gerade so, wie die schwefligsauren Salze in wässriger Lösung unter Sauerstoffaufnahme leicht in Sulfate übergehen, wandeln sie sich unter Schwefelaufnahme in Thiosulfate um; man erhält demgemäss Natriumthiosulfat (unterschwefligsaures Natron) durch Kochen einer Natriumsulfitlösung mit Schwefelblumen: $\text{SO}_3\text{Na}_2 + \text{S} = \text{S}_2\text{O}_3\text{Na}_2$. Dieser in Gegenwart von Basen erfolgende Bildungsprocess ist die Umkehrung des obigen Zerfalls der freien Säure.

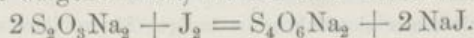
Von besonderem theoretischen Interesse ist die Bildung der Thiosulfate beim Eintragen von Jod in eine Lösung entsprechender Mengen von Natriumsulfit und Natriumsulfid (Spring):



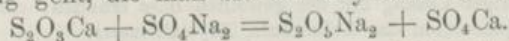
Im Gegensatz zu dieser Bildung aus Sulfiden und Sulfiten werden die Thiosulfate durch Natriumamalgam in wässriger Lösung gespalten:



Cl_2 , Br_2 und J_2 werden vom Natriumthiosulfat unter Entstehung von Tetrathionat aufgenommen, worauf eine Titrationsmethode beruht:



Das stark reducirende Natriumthiosulfat dient daher als „Antichlor“ (zur Entfernung des Chlors aus gebleichten Gespinnsten etc.); in der Photographie, wegen seiner Fähigkeit Doppelsalze zu bilden, zum Fixiren (Entfernen des nicht vom Licht veränderten Chlor-, Brom- und Jodsilbers) u. s. w. Es wird ein nicht unbedeutender Theil der Sodarückstände (wesentlich CaS) auf Natriumthiosulfat verarbeitet, indem man durch Einwirkung von Luftsauerstoff und Wasser zunächst $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ca}$, Calciumthiosulfat, gewinnt und dieses mit Glaubersalz (auch mit Soda) umsetzt, wobei Gyps (resp. Calciumcarbonat) ausfällt und Natriumthiosulfat in Lösung geht, die man bis zur Krystallisation einengt:



Silbernitrat erzeugt in der Lösung eines Thiosulfats einen weissen Niederschlag von Silberthiosulfat $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ag}_2$, der in überschüssigem Natriumthiosulfat löslich ist und, besonders in der Wärme, rasch unter Schwärzung zerfällt: $\text{S}_2\text{O}_3\text{Ag}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SAg}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$.

Die erwähnte Löslichkeit des Silberthiosulfats $S_2O_3Ag_2$ in überschüssigem $S_2O_3Na_2$ beruht auf dem Bestreben der Thiosulfate (lösliche) Doppelsalze zu bilden: $S_2O_3Ag_2 + S_2O_3Na_2 = 2 S_2O_3AgNa$.

Das krystallisirte Natriumsilberthiosulfat $S_2O_3AgNa + H_2O$ bildet süß schmeckende Krystalle. In gleicher Weise erklärt sich die Auflösung z. B. von Chlorsilber, die für die Photographie (s. o.) so wichtig ist: $S_2O_3Na_2 + AgCl = S_2O_3AgNa + NaCl$.

Polythionsäuren.

Die Thioschwefelsäure bildet den einfachsten Fall der Polythionsäuren (von πολλός viel und θζελον Schwefel, mehrere Schwefelatome enthaltend). Man kennt von diesen, wegen ihrer Unbeständigkeit freilich meistens nur in Form von Salzen, die folgenden, deren Molecularformeln auch gleich die rationellen Formeln unter Hinweis auf die obenstehenden theoretischen Bemerkungen über die Schwefelsäuren beigelegt seien:

$S_2O_3H_2$, Thioschwefelsäure, $HS.SO_2.OH$

$S_2O_6H_2$, Dithionsäure, $\begin{matrix} SO_2.OH \\ SO_2.OH \end{matrix}$

$S_3O_6H_2$, Trithionsäure, $S: \begin{matrix} SO_2.OH \\ SO_2.OH \end{matrix}$

$S_4O_6H_2$, Tetrathionsäure, $\begin{matrix} S.SO_2.OH \\ S.SO_2.OH \end{matrix}$

$S_5O_6H_2$, Pentathionsäure, $S: \begin{matrix} S.SO_2.OH \\ S.SO_2.OH \end{matrix}$

Wie das speciell für die Thioschwefelsäure schon aus dem oben mitgetheilten, namentlich der Synthese vermittelt Jod und der Spaltung durch Natriumamalgam sich ergibt, kann man das Gesamtverhalten dieser Säuren am einfachsten durch die Annahme erklären, dass in denselben eine oder zwei Gruppen ($SO_2.OH$), sog. Sulfogruppen, enthalten sind (wie auch in den zahlreichen organischen Sulfosäuren); zwischen diese schiebt sich für die höheren Polythionsäuren je ein Schwefelatome mehr ein. Uebrigens lässt sich die Reihe in ungezwungener Weise auch durch Vorausschicken der Hydrate der schwefligen Säure $H.SO_2.OH$ und Schwefelsäure $HO.SO_2.OH$ vervollständigen.

Dithionsäure, $S_2O_6H_2$.

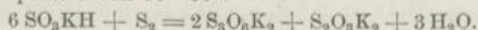
Das Mangansalz dieser ziemlich unbeständigen Säure bildet sich bei der Einwirkung von wässriger schwefliger Säure auf Mangandioxyd in der Kälte:



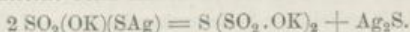
Die wässrige Lösung, in welcher sich ein Theil des Mangans als Mangansulfat befindet ($SO_2 + MnO_2 = SO_4Mn$), wird durch Hinzufügen einer Baryhydratlösung in das in Wasser leicht lösliche Baryumdithionat übergeführt, das nach dem Eindampfen in grossen rhombischen Krystallen $S_2O_6Ba + 2 H_2O$ anschießt. Versetzt man die Lösung des Salzes mit genau der entsprechenden Menge verdünnter Schwefelsäure, so erhält man eine Lösung von Dithionsäure, welche durch Verdunsten im Vacuum über Schwefelsäure bis zum spec. Gew. 1.35 concentrirt werden kann, beim weiteren Einengen jedoch zerfällt ($S_2O_6H_2 = SO_2 + SO_4H_2$). Die dithionsauren Salze, Dithionate, werden durch Doppelersetzung des Barytsalzes mit Sulfaten oder durch Sättigen der Säure in wässriger Lösung mit der gewollten Base erhalten; sie krystallisiren gut und enthalten, ausgenommen das Kaliumsalz, Krystallwasser.

Trithionsäure, $S_3O_6H_2$.

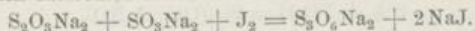
Kaliumtrithionat bildet sich durch Digeriren von Schwefelblumen mit Kaliumbisulfit bei einer Temperatur von 50–60°:



Dasselbe Salz entsteht beim Erwärmen von Kaliumsilberthiosulfat mit Wasser:



Jod gibt mit gleichen Moleculen Natriumthiosulfat und Sulfit Natriumtrithionat:



Umgekehrt wird seine wässrige Lösung durch Natriumamalgam in die genannten Componenten gespalten. Fällt man aus der Kalisalzlösung Kieselfluorkalium aus, so erhält man eine unbeständige, besonders beim Erwärmen rasch in Schwefel, Schwefeldioxyd und Schwefelsäure zerfallende Lösung der Trithionsäure.

Tetrathionsäure, $\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2$.

Die Tetrathionate entstehen bei der Einwirkung von Jod auf Thiosulfate:

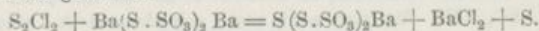


Auf diese von dem Grade der Verdünnung nicht abhängige und auch in saurer Lösung stattfindende Reaction gründen sich die quantitativen volumetrischen Bestimmungen mittelst Jods und Natriumthiosulfats.

Durch Natriumamalgam werden die Tetrathionate im umgekehrten Sinne gespalten. Sie krystallisiren grösstentheils aus Wasser, zerfallen aber leicht in Schwefel und Trithionate. Die wässrige Lösung der freien Tetrathionsäure zersetzt sich gleichfalls bei einer gewissen Concentration ($\text{S}_4\text{O}_6\text{H}_2 = 2\text{S} + \text{SO}_2 + \text{SO}_4\text{H}_2$).

Pentathionsäure $\text{S}_5\text{O}_6\text{H}_2$.

Diese Säure soll beim Durchleiten von Schwefelwasserstoff durch eine wässrige Lösung von Schwefeldioxyd entstehen. Das Baryumsalz lässt sich aus Schwefelmonochlorid und Baryumthiosulfat gewinnen:



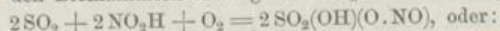
Schwefelstickstoff.

Stickstoffpentasulfid, N_2S_5 , bildet oberhalb seines Schmelzpunkts $+11^\circ$ eine tiefrothe Flüssigkeit. $D_{18} = 1,9$. Riecht dem Jod ähnlich und greift die Schleimhäute stark an.

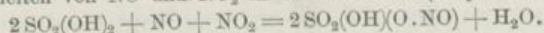
Schwefelstickstoff, N_4S_4 , entsteht bei der Einwirkung von trockenem NH_3 auf S_2Cl_2 und krystallisirt in durchsichtigen, orangefarbenen rhombischen Säulen. Er schmilzt unter Verpuffung bei 179° , und explodirt auch durch Stoss. Wässrige Säuren und Alkalien wirken zersetzend.

Nitrosylschwefelsäure, Nitrosulfonsäure, (Bleikammerkrystalle), $\text{SO}_2(\text{OH})(\text{O}.\text{NO})$.

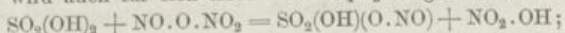
Diese Substanz hat Interesse als Zwischenproduct bei der Schwefelsäurefabrication, wie auch für die quantitative Bestimmung der Stickstoffoxyde. Sie bildet sich beim Zusammentreffen von Schwefeldioxyd, salpetriger Säure (oder Stickoxyden), Sauerstoff und wenig Wasser in den Bleikammern als sogenannte „Bleikammerkrystalle“:



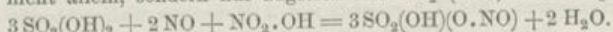
ebenso beim Einleiten von NO und NO_2 in Schwefelsäure (Gay-Lussacthurm):



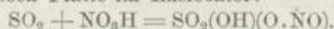
NO_2 oder N_2O_4 wird auch für sich allein von SO_4H_2 aufgenommen:



dagegen NO nicht allein, sondern nur zugleich mit NO_2 (s. o.) oder NO_3H :



Nitrosylschwefelsäure lässt sich am bequemsten darstellen durch Einleiten von Schwefeldioxyd in sehr kalt gehaltenes Salpetersäurehydrat und Trocknen des erhaltenen Krystallbreis auf einer porösen Platte im Exsiccator:

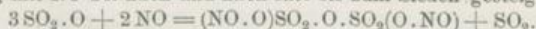


Nitrosylschwefelsäure bildet farblose rhombische Krystalle, zerfliesslich und mit Wasser besonders in der Wärme (Gloverthurm) in Schwefelsäure und N_2O_3 zerfallend (das sich sofort in $\text{NO} + \text{NO}_2$ dissociirt):



In concentrirter Schwefelsäure (im Gay-Lussachthurm) löst sie sich unzersetzt.

Nitrosylschwefelsäureanhydrid, $\text{S}_2\text{O}_7(\text{NO})_2$. Entsteht beim Erhitzen der vorgenannten Säure, neben NO , NO_2 und SO_4H_2 , und wird am einfachsten dargestellt durch Sättigen von SO_2 mit NO bei nach und nach fast bis zum Sieden gesteigerter Temperatur:



Es bildet aus Schwefelkohlenstoff krystallisirt, farblose, harte, quadratische Krystalle, schmilzt bei 217° und siedet bei ca. 360° . Zersetzt sich mit viel Wasser.

Nitrosulfarylchlorid, $\text{NO} \cdot \text{O} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{Cl}$. Bildet sich aus SO_3 und Nitrosylchlorid NOCl als weisse, blättrige, leicht sich zurück zersetzende Masse:



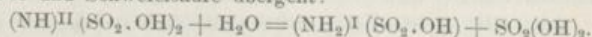
Amidartige Derivate der Schwefelsäure.

Sulfamid, $(\text{NH}_2) \text{SO}_2 (\text{NH}_2)$, lässt sich nach W. Traube (Berl. Ber. 26, 607) isoliren aus den Producten der Einwirkung von NH_3 auf in Chloroform gelöstes Sulfurylchlorid $[\text{SO}_2\text{Cl}_2 + 4 \text{NH}_3 = \text{SO}_2 (\text{NH}_2)_2 + 2 \text{NH}_4\text{Cl}]$. Grosse farblose Krystalle, sehr löslich in Wasser, unlöslich in Alkohol; schmilzt gegen 81° . Durch „Verseifung“ mit Alkalien gibt das Sulfamid als Endproducte K_2SO_4 und 2NH_3 . In jeder NH_2 -gruppe ist 1 H-atom durch Metalle vertretbar, so entsteht z. B. das Silbersalz $\text{SO}_2(\text{NHAg})_2$.

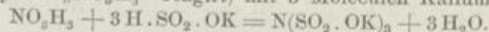
Sulfimid, $\text{SO}_2(\text{NH})$, für sich noch nicht rein dargestellt, aber als einbasische Säure gut krystallisirende Salze gebend, bildet sich neben dem Sulfamid, sowie auch beim Erhitzen desselben auf 200° . Sulfimidsilber, SO_2NAg , glänzende Nadeln, die sich in 500 Th. Wasser lösen. Sulfimid gibt durch verdünnte Säuren in der Wärme rasch SO_4H_2 und NH_3 .

Amidosulfonsaures Ammoniak $(\text{NH}_2) \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{O}(\text{NH}_4)$ bildet sich bei directer Einwirkung von NH_3 auf SO_3 ; die in diesem Salz enthaltene Amidosulfonsäure $(\text{NH}_2) \cdot \text{I} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$ gibt mit Baryumchlorid die gewöhnliche Reaction der Schwefelsäure nicht mehr, ist jedoch eine in freiem Zustande beständige Säure und kann in grossen durchsichtigen monoclinen Krystallen erhalten werden. Amidosulfonsäure stellt man am bequemsten durch Anlagerung von SO_2 an Hydroxylamin $\text{NH}_2 \cdot \text{OH}$ dar (Berl. Ber. 25, 473); aus 100 Th. Hydroxylaminchlorhydrat erhält man mindestens 60 Th. Amidosulfonsäure. Die Säure zersetzt sich unter Schmelzung wenig oberhalb 200° , und auch beim Kochen der wässrigen Lösung nur langsam (zu Ammoniumbisulfat).

Imidosulfonsaures Ammoniak $\text{HN} < \begin{smallmatrix} \text{SO}_2 \cdot \text{O}(\text{NH}_4) \\ \text{SO}_2 \cdot \text{O}(\text{NH}_4) \end{smallmatrix}$ entsteht durch Einwirkung von NH_3 auf Chlorsulfonsäure $\text{Cl} \cdot \text{SO}_2 \cdot \text{OH}$; basisches Salz $(\text{NH}_4)\text{N}(\text{SO}_3\text{NH}_4)_2$ entsteht aus der Lösung des amidosulfonsauren Ammoniaks, beim Abdampfen derselben, in grossen wohl ausgebildeten Krystallen, welche in Lösung mit Baryumchlorid gleichfalls keine merkliche Reaction geben. Die freie Imidosulfonsäure $(\text{NH})^{\text{II}} (\text{SO}_2 \cdot \text{OH})_2$ ist kaum in freiem Zustande darzustellen, weil sie sehr leicht unter Wasseraufnahme in Amidosulfonsäure und Schwefelsäure übergeht:



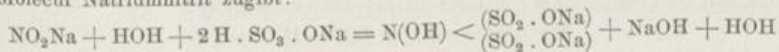
Nitrilsulfonsaures Kali $(\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) - \text{N} < \begin{smallmatrix} (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \\ (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \end{smallmatrix}$ gut krystallisirendes Salz, wird durch Condensation (1 Mol.) salpetriger Säure in wässriger Lösung (wobei dieselbe als Orthohydrat „ NO_3H_3 “ reagirt) mit 3 Moleculen Kaliumbisulfat erhalten:



Die freie Nitrilsulfonsäure ist nicht darstellbar, da sie mit Wasser $2\text{SO}_4\text{H}_2$ abspalte, indem zugleich Amidosulfonsäure entsteht.

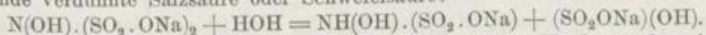
Die vorstehenden Sulfonsäuren lassen sich als Ammoniak NH_3 betrachten, dessen Wasserstoff ganz oder theilweise durch „Sulfogruppen“ (SO_3H) ersetzt ist; nahe damit verwandt, auch durch ihre Bildungsweise, sind analoge Derivate des Hydroxylamins $\text{NH}_2(\text{OH})$ und des hypothetischen Dihydroxylamins $\text{NH}(\text{OH})_2$ [$\text{NOH} + \text{H}_2\text{O}$].

Hydroxylaminbisulfonsaures Kali $\text{N}(\text{OH}) < \begin{smallmatrix} (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \\ (\text{SO}_2 \cdot \text{OK}) \end{smallmatrix}$ wird erhalten, indem man (2 Mol.) Natriumbisulfat $\text{H} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{ONa}$ in conc. wässriger Lösung bei etwa 0° zu 1 Molekül Natriumnitrit zugibt:



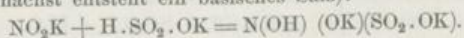
und aus der Lösung des leicht löslichen Natronsalzes durch Chlorkalium das Kalisalz in compacten schwer löslichen glänzenden Krystallen ausscheidet.

Hydroxylaminmonosulfonsaures Natron $\text{NH}(\text{OH}) \cdot (\text{SO}_2 \cdot \text{ONa})$ bildet sich aus dem vorgenannten Disulfonat durch Eintragen seiner alkalischen Lösung in stets vorwaltende verdünnte Salzsäure oder Schwefelsäure:



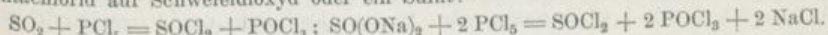
Zur Darstellung von (leichtlöslichem) schwefelsaurem Hydroxylamin werden die vorstehenden Salze in nicht alkalischer wässriger Lösung länger auf 100° oder kurze Zeit auf 130° erhitzt, wobei sich die Sulfogruppen abspalten. Die Producte trennt man durch fractionirte Krystallisation.

Dihydroxylaminsulfonsaures Kali $\text{N}(\text{OH})_2(\text{SO}_2 \cdot \text{OK})$ erhält man unter geeigneten Bedingungen durch Condensation von 1 Molekül Kaliumbisulfat mit 1 Mol. salpetriger Säure (zunächst entsteht ein basisches Salz):



Thionylchlorid, SOCl_2 .

Thionylchlorid oder Schwefligsäurechlorid erhält man bei Einwirkung von Phosphor-pentachlorid auf Schwefeldioxyd oder ein Sulfit:

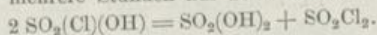


Es bildet eine farblose, erstickend riechende und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.676 bei 0° und dem Sdp. 78° . Als Säurechlorid oder Chloranhydrid der schwefligen Säure wird das Thionylchlorid von Wasser in schweflige Säure und HCl zerlegt: $\text{SOCl}_2 + \text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 2\text{HCl}$.

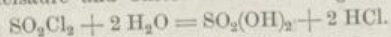
Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 .

Erinnert in seinen Bildungsweisen und seinem Verhalten sehr an das Schwefeldioxyd oder Schwefelsäureanhydrid SO_3 , so dass man es auch als Chlorid oder Chloranhydrid der Schwefelsäure auffassen kann. Es wurde von Regnault 1838 durch Vereinigung gleicher Volume Schwefeldioxyd und Chlor unter dem Einflusse des Sonnenlichts erhalten, und entsteht auch, wenn man diese Gase in einer geräumigen Flasche die etwas Kampher enthält, zusammentreten lässt: $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{SO}_2\text{Cl}_2$.

Sehr leicht kann man Sulfurylchlorid dadurch darstellen, dass man Chlorsulfonsäure im Einschmelzrohr mehrere Stunden auf 180° erhitzt:



Das Sulfurylchlorid ist eine farblose, stechend riechende und an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom specifischen Gewicht 1.66 bei 20° und dem Sdp. 70° . Durch ein Molekül Wasser wird es in Chlorsulfonsäure (s. u.), durch eine grössere Menge Wasser aber langsam in Schwefelsäure und Chlorwasserstoff übergeführt:

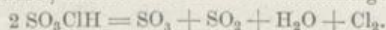


Bei 180° besteht der Dampf des Sulfurylchlorids noch aus den Molekülen SO_2Cl_2 , bei 440° ist er aber bereits vollständig in SO_2 und Cl_2 dissociirt.

Chlorsulfonsäure, $\text{SO}_2(\text{Cl})(\text{OH})$.

Durch directe Vereinigung von Schwefeltrioxyd SO_3 und trockenem Chlorwasserstoff HCl bildet sich die Chlorsulfonsäure oder das Sulfuryloxychlorid $\text{SO}_2(\text{Cl})(\text{OH})$. Seine Bildung aus Sulfurylchlorid und 1 Mol. Wasser zeigt, dass es die zwischen Sulfurylchlorid und Schwefelsäure intermediäre Substanz ist. Am leichtesten erhält man Chlorsulfonsäure durch Einleiten von HCl in verflüssigte Pyroschwefelsäure und Abdestilliren. Farblose Flüssigkeit vom specif. Gew. 1.785 bei 0° , Sdp. 158° .

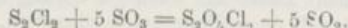
Mit Wasser zersetzt sich die Chlorsulfonsäure energisch unter Bildung von Schwefelsäure. Schon wenig oberhalb der Siedetemperatur, bei 180° , beginnt die Dissociation der gasförmigen Chlorsulfonsäure; dieselbe ist bei 440° vollständig:



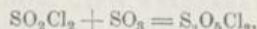
Die Chlorsulfonsäure enthält noch eine Hydroxylgruppe und kann demnach noch als einbasische Säure fungiren. Ihr Kaliumsalz bildet sich durch directe Vereinigung von SO_3 mit KCl .

Disulfurylchlorid, Pyrosulfurylchlorid, $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2$.

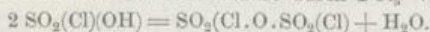
Das Pyrosulfurylchlorid, $\text{SO}_2(\text{Cl}).\text{O}.\text{SO}_2(\text{Cl})$, oder Chlorid der Pyroschwefelsäure, $\text{SO}_3(\text{OH}).\text{O}.\text{SO}_3(\text{OH})$, wurde zuerst von Rose aus Schwefeltrioxyd und Chlorschwefel erhalten:



Es bildet sich bei zahlreichen Reactionen, u. a. durch Vereinigung von Sulfurylchlorid und Schwefeltrioxyd:



ferner wenn man zwei Moleculen Chlorsulfonsäure durch PCl_5 Wasser entzieht:



Das Disulfurylchlorid ist wie die übrigen Chloranhydride des Schwefels eine farblose, an feuchter Luft rauchende Flüssigkeit, vom specifischen Gewicht 1.819 bei 18° und dem Siedepunkt 146° . Es geht ohne Zersetzung in den gasförmigen Zustand über, erleidet jedoch oberhalb 210° Dissociation und ist bei 440° ganz nach der Gleichung $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}_2 = \text{SO}_3 + \text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ zerfallen. In Wasser löst sich das Pyrosulfurylchlorid langsam zu Schwefelsäure und Salzsäure auf.

Durch Einleiten von Chlor in ein Gemisch von Chlorsulfonsäure (2 Mol.) und Chlorschwefel (1 Mol.) bei -15° erhält man das eigenthümlich angreifend riechende, weisse krystallinische, hygroskopische Schwefeloxytetrachlorid, $\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}_4$, Sdp. 57° .

Schwefelkohlenstoff, CS_2 .

Der bereits 1796 von Lampadius beim Destilliren von Kohlen mit Schwefelkies zufällig erhaltene Schwefelkohlenstoff wurde 1802 von Clément und Désormes durch die Einwirkung des Schwefels auf glühende Kohlen ganz so dargestellt, wie man ihn noch jetzt bereitet. Die Natur des Körpers, den die Genannten nicht reinigten, blieb indessen zweifelhaft, bis er von Vauquelin 1811 mit aller Sorgfalt durch glühendes Kupfer in Schwefelkupfer und Kohle zerlegt wurde.

Die Vereinigung des Schwefels mit Kohlenstoff zu CS_2 findet noch nicht beim Siedepunkt des ersteren statt, erfolgt vielmehr erst dann, wenn Schwefeldämpfe über rothglühende Kohlen geleitet werden; bei noch höherer Temperatur zersetzt sich CS_2 wieder in seine Bestandtheile. Die Fabrication des Schwefelkohlenstoffs wird gewöhnlich so betrieben, dass man in aufrechtstehenden cylindrischen, gusseisernen Retorten Kohlenstückchen zum Glühen erhitzt und durch eine fast bis auf den Retortenboden reichende Porzellanröhre nach und nach Schwefel einträgt, welcher schmilzt, verdampft und sich mit dem glühenden Kohlenstoff verbindet ($\text{C} + \text{S}_2 = \text{CS}_2$). Die mit wenig unzersetztem Schwefel

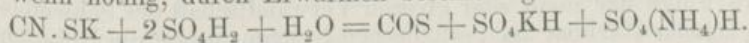
entweichenden flüchtigen Dämpfe werden in Kühlapparaten sorgfältig condensirt und das Product durch Rectification gereinigt; Beimengungen, wie SH_2 , von dem Wasserstoffgehalt der Kohlen herrührend, werden durch Chlorkalk- oder Kaliumpermanganatlösung u. dgl. entfernt.

Schwefelkohlenstoff, CS_2 , bildet eine farblose, stark lichtbrechende Flüssigkeit, und besitzt in reinem Zustande einen angenehmen ätherischen Geruch. Am Licht zersetzt er sich; einige Wochen dem Sonnenlicht exponirt, enthält er Schwefel und eine unlösliche rothbraune Substanz (CS) etc. Er siedet bei 46° , erstarrt bei -116° und schmilzt bei -110° . Mit Alkohol und Aether ist er in jedem Verhältnisse mischbar. 1 Liter Wasser löst bei $0^\circ = 2.04 \text{ g } \text{CS}_2$, bei $20^\circ = 1.79 \text{ g}$; beim Destilliren geht alles mit den ersten ca. 20 cm^3 Wasser über. Das specif. Gewicht bei 0° ist 1.2905. Bringt man ihn auf einer flachen Schale durch einen kräftigen feuchten Luftstrom zum raschen Verdunsten, so erstarrt er theilweise zu blumenkohlähnlichen Massen, einem Hydrat. Wegen seiner antiseptischen Wirkung wird er als Conservierungsmittel benutzt; er ist giftig und seine Dämpfe tödten kleinere Thiere. Der Schwefelkohlenstoff bildet ein vortreffliches Lösungsmittel für Schwefel, Jod, Phosphor, Harze, Fette, ätherische Oele, u. s. w.; er dient daher neuerdings in der Technik zur Extraction oder Reinigung vieler Producte. Er ist sehr leicht entzündlich, sein Dampf schon bei 150° , und an staubbedeckten Metallflächen sogar schon unter 100° ; mit Luft und Sauerstoff bildet er explosive Gemische; die Verbrennungsproducte sind 2SO_2 und CO_2 . Mit Stickoxyd (S. 78) gibt er eine glänzende blaue Flamme, reich an chemisch wirksamen Strahlen.

Mit Alkalisulfidlösungen vereinigt sich Kohlendisulfid zu Salzen, welche den Carbonaten analog zusammengesetzt sind, und als Thiocarbonate oder schwefelkohlenstoffsäure Salze bezeichnet werden: $\text{CS}_2 + \text{SNa}_2 = \text{CS}_3\text{Na}_2$. Mittel gegen Phylloxera. Die wässrige Lösung derselben zersetzt sich beim Kochen: $\text{CS}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{O} = \text{CO}_3\text{Na}_2 + 3\text{H}_2\text{S}$; mit verdünnter Salzsäure scheidet sich die freie Schwefelkohlenstoffsäure als rothbraunes, unbeständiges Oel aus. Das Silbersalz der Schwefelkohlenstoffsäure ist gelb, das Kupfersalz braun und das Bleisalz roth; alle geben nach kurzer Zeit schwarze Schwefelmetalle.

Kohlenoxysulfid oder Carbonylsulfid, COS.

Das Kohlenoxysulfid COS wurde 1867 von Than beim Durchleiten von Schwefeldampf mit Kohlenoxyd durch glühende Röhren erhalten ($2\text{CO} + \text{S}_2 = 2\text{COS}$); diese Vereinigung ist keine vollständige und hängt ganz von der Temperatur ab, indem bei stärkerer Hitze wieder Zerfall in umgekehrter Richtung eintritt. Derselbe erhielt es auch, nach der gewöhnlich benutzten Darstellungsmethode, indem er Rhodankalium durch Zusammenbringen mit verdünnter Schwefelsäure (5 Theile auf 4 Theile Wasser) zerlegte. Die sofort beginnende Gasentwicklung wird durch Eintauchen des Kolbens in Wasser gemässigt, oder wenn nöthig, durch Erwärmen beschleunigt:



Man befreit das Gas von Blausäure möglichst durch feuchtes Quecksilberoxyd, von CS_2 ebenso durch gut gekühlte Kautschukschnitzel (besser durch Triäthylphosphin); eventuell fängt man es über Queck-

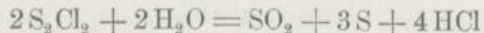
silber auf, da es in Wasser ziemlich löslich ist. Weitere Bildungsweisen sind sehr zahlreich, z. B. $3\text{SO}_3 + \text{CS}_2 = \text{COS} + 4\text{SO}_2$; ferner $2\text{CO}_2 + 3\text{S} = 2\text{COS} + \text{SO}_2$.

Kohlenoxysulfid ist ein farbloses, schwach riechendes Gas vom specif. Gew. 2.1046, welches bei 0° durch einen Druck von 12.5 Atmosphären zu einer beweglichen Flüssigkeit verdichtet wird. Dieselbe verwandelt sich bei rascher Verdunstung in eine schneeartige Masse. Wasser löst sein gleiches Volum, und zersetzt es dann langsam ($\text{COS} + \text{H}_2\text{O} = \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S}$); kommt in einzelnen Schwefelquellen vor.

Ein durch den galvanischen Strom in's Glühen versetzter Platindraht zerlegt das COS vollkommen und ohne Volumveränderung in CO und Schwefel. Das Gas entzündet sich schon durch einen glimmenden Spahn, und gibt mit Luft und Sauerstoff höchst explosive Gemische ($2\text{COS} + 3\text{O}_2 = 2\text{CO}_2 + 2\text{SO}_2$). Durch wässrige Alkalien wird es unter Zersetzung gelöst: $\text{COS} + 4\text{KOH} = \text{CO}_3\text{K}_2 + \text{K}_2\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2 .

Leitet man sorgfältig getrocknetes Chlorgas durch eine tubulirte Retorte, in der sich geschmolzener Schwefel befindet, so entsteht Schwefelmonochlorid, S_2Cl_2 , und destillirt in die gut zu kühlende Vorlage über. Durch Rectification gereinigt ist dasselbe eine bei 138° unzersetzt siedende gelbrothe Flüssigkeit von erstickendem Geruch und vom specifischen Gewicht 1.7 bei 0° . Von Wasser wird es vollständig zersetzt:



und raucht deshalb stark an feuchter Luft. Das Monochlorid löst Schwefel reichlich auf und findet daher Verwendung zum Vulcanisiren des Kautschuks.

Schwefeldichlorid, SCL_2 .

Sättigt man das Monochlorid in der Kälte mit Chlor und entfernt schliesslich den Ueberschuss des letzteren, indem man einen getrockneten Strom von Kohlendioxydgas durch die Flüssigkeit hindurchleitet, so erhält man stets ein braunrothes Oel von der Zusammensetzung SCL_2 und dem specifischen Gewicht 1.62. Bei etwa 64° zerfällt dasselbe, indem es zu sieden scheint, in das Monochlorid und Chlor. Wasser zerlegt es nach der Gleichung: $2\text{SCL}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{SO}_2 + 4\text{HCl} + \text{S}$. Mit verschiedenen ungesättigten Substanzen, wie Aethylen, Amylen, Arsen-trichlorid, vereinigt sich das Schwefeldichlorid zu wohlcharakterisirten Verbindungen.

Schwefeltetrachlorid, SCL_4 .

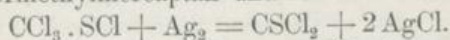
In Folge der nicht sehr grossen Verwandtschaft des Schwefels zum Chlor, seinem Nachbar im periodischen System, nimmt die Unbeständigkeit der Schwefelchloride mit dem Wachsen des Chlorgehalts zu und ein Schwefelhexachlorid SCL_6 ist trotz der Sechswerthigkeit des Schwefels nicht mehr bekannt. Ein Oel von der Zusammensetzung des Schwefel-

tetrachlorids, SnCl_4 , bildet sich beim Sättigen von Schwefeldichlorid mit Chlor bei -30° ; die Dissociation dieses Tetrachlorids beginnt schon bei -20° und ist bei $+6^\circ$ nahezu vollständig. Durch Wasser wird es in SO_2 und 4 HCl zerlegt. Mit einigen Chloriden, wie SnCl_4 , AsCl_3 , tritt das Schwefeltetrachlorid zu beständigen krystallisirenden Verbindungen zusammen. —

Mit Brom gibt der Schwefel eine rubinrothe, bei $190-200^\circ$ unter Dissociation siedende Flüssigkeit S_2Br_2 ; mit Jod kennt man zwei krystallisirende Substanzen, das Schwefelmonojodid S_2J_2 und das Schwefelhexajodid SJ_6 , welch' letzteres sich schon beim längeren Liegen an der Luft unter Entweichen von Jod zersetzt.

Kohlenstoffsulfochlorid oder Thiocarbonylchlorid (Thiophosgen), CCl_2S .

Aus Perchlormethylmercaptan und fein zertheiltem Silber:



Zur Darstellung grösserer Mengen von Thiophosgen reducirt man das Mercaptan mit Zinnchlorür: $\text{CCl}_3 \cdot \text{SCl} + \text{SnCl}_2 = \text{CCl}_2\text{S} + \text{SnCl}_4$.

Rothe, leicht bewegliche Flüssigkeit von erstickendem Geruch, Siedep. 73° . Specif. Gew. bei $15^\circ = 1.5085$. Das Thiophosgen ist ein in der organischen Chemie mitunter benutztes brauchbares Reagens.

10. Selen.

Se = 79.1.

Das Selen ist zwar in der Natur ziemlich verbreitet, kommt jedoch immer nur in sehr kleinen Mengen vor und gehört daher zu den selteneren Elementen. Gediegenes Selen findet sich bei Culebras in Mexico, und wurde auch in Verbindung mit Schwefel bei einigen Vulkanen beobachtet. Meistens trifft man es in Verbindung mit Metallen, namentlich mit Blei, Silber und Quecksilber. Ferner findet es sich in Eisenkiesen und Kupferkiesen und wenn man diese zur Fabrication der Schwefelsäure verwendet, sammelt das Selen sich in dem Bodensatz oder Schlamm der Bleikammern an, indem das beim Rösten der Kiese entstandene Selendioxyd durch SO_2 zu Selen reducirt wird. Im Jahre 1817 entdeckte Berzelius dieses Element im Bodensatz einer Bleikammer in Gripsholm, wo Fahluners Schwefelkies verarbeitet wurde; er nannte dasselbe Selen (von $\sigma\epsilon\lambda\eta\nu\eta$, der Mond), um die Aehnlichkeit seiner Eigenschaften mit denen des „Tellurs“ anzudeuten. Mit der Entdeckung des Selens verband Berzelius die Darstellung und Untersuchung seiner wichtigsten Verbindungen. Mitscherlich beobachtete dann zuerst 1827 die der Schwefelsäure entsprechende Selensäure.

Aus dem Kammerschlamm wird das Selen isolirt, indem man denselben in Wasser vertheilt und Chlor einleitet, wodurch das Selen in lösliche selenige Säure und zuletzt auch in Selensäure SeO_4H_2 übergeht. Dampft man das gelöste Selen nach dem Abfiltriren auf ein kleines