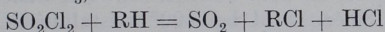


Der Vorteil dieser Herstellungsart liegt darin, daß das gleichzeitig gebildete Schwefligsäureanhydrid gasförmig ist und daher leicht von dem entstandenen Säurechlorid getrennt werden kann (vgl. auch PCl_3 328).

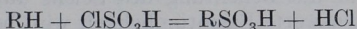
Chlorverbindungen der Schwefelsäure.

1. Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 . Man erhält es durch direkte Einwirkung von Chlor auf schweflige Säure in Gegenwart von Kampfer. Es ist eine farblose, bei 68° siedende Flüssigkeit, die über 180° in $\text{SO}_2 + \text{Cl}_2$ zerfällt. Diese Erscheinung ist der Dissoziation des Schwefelsäureanhydrids vergleichbar. Die leichte Dissoziation bewirkt, daß das Sulfurylchlorid seine beiden Chloratome leicht abgibt und daher als Chlorierungsmittel wirkt, vor allem Metallen und organischen Substanzen gegenüber (vgl. auch JCl_3).

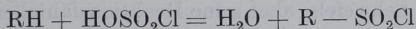


Wasser zersetzt es unter Bildung von H_2SO_4 und HCl .

2. Chlorschwefelsäure, ClSO_3H (Chlorsulfonsäure). Man gewinnt sie durch direkte Vereinigung von Chlorwasserstoff mit Schwefelsäureanhydrid, eine Reaktion, die gleich ist der Darstellung der Schwefelsäure durch Einwirkung des Wassers auf Schwefelsäureanhydrid. Die Chlorsulfonsäure ist flüssig, siedet bei 158° und zersetzt sich bei 200° in ihre Bestandteile. Wasser zersetzt sie heftig unter Bildung von HCl und H_2SO_4 . Sie wird häufig verwendet zur Darstellung organischer Sulfonderivate, denn sie kann auf den Wasserstoff der Kohlenwasserstoffgruppe organischer Substanzen nach folgendem Schema einwirken:



Manchmal tritt das Hydroxyl in Reaktion, und man erhält ein Sulfonsäurechlorid.



Pyrosulfurylchlorid, $\text{ClSO}_2 - \text{O} - \text{SO}_2\text{Cl}$. Man gewinnt es durch zahlreiche Reaktionen, namentlich durch die Einwirkung des Phosphorpentachlorids auf Schwefelsäureanhydrid. Es ist eine Flüssigkeit, die schon bei ihrer Siedetemperatur in SO_2Cl_2 und SO_3 zerfällt. Wasser zerlegt es in Chlorwasserstoff und Schwefelsäure.

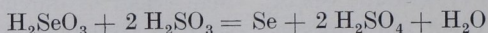
Selen Se.

Atomgewicht 78,58.

252. Das Selen ist ein verhältnismäßig seltenes Element, das als Selenkupferblei, Zorgit, vorkommt. Man findet es manchmal auch in geringen Mengen frei vorkommend im Schwefel. In manchen Pyriten begleitet Selen den Schwefel. Bei dem Rösten zur Darstellung der Schwefelsäure geht es in Selenigsäureanhydrid SeO_2 über; das Selenigsäureanhydrid wird durch die schweflige Säure in den Bleikammern

reduziert. Man findet dann das Selen in den Schlämmen wieder, die sich in den Kammern absetzen.

Die Gewinnung des Selens, ob sie aus dem Zorgit oder den Schlämmen der Bleikammer vorgenommen wird, umfaßt zwei Abschnitte. Durch Oxydation wird das Selen in selenige Säure verwandelt, die man auf geeignetem Wege reinigt; dann reduziert man diese Säure mit schwefeliger Säure.



So erhält man einen flockigen roten Niederschlag von amorphem Selen. Auf 217° erhitzt schmilzt es; bei langsamem Erkalten der geschmolzenen Masse erhält man ein graues kristallinisches Produkt von schwachem Metallglanz, das kristallisierte Selen. Wird geschmolzenes Selen plötzlich abgekühlt, so verwandelt es sich in eine amorphe glasige schwarzbraune Masse, die dem weichen Schwefel analog ist. Die amorphe Modifikation des Selens wird bei 100° kristallinisch. Selen ist in geschmolzenem Quecksilberchlorid löslich. Aus der kryoskopischen Bestimmung dieser Lösung ergibt sich für das Selen das Molekulargewicht 628,64, was der Formel Se_8 entspricht; in verdünnter Lösung dissoziiert das Molekül Se_8 in einfache Moleküle. Seiner Molekulargröße nach verhält sich das Selen also vollständig wie Schwefel.

Selen siedet bei 650°, aber erst bei 1600° nimmt sein Dampf eine konstante Dichte an, die der Formel Se_2 entspricht. Kristallisiertes Selen leitet den elektrischen Strom; seine Leitfähigkeit nimmt aber beträchtlich zu, wenn es der Wirkung des Lichtes ausgesetzt ist; sie ist um so größer, je stärker die Intensität des Lichts ist, und verschwindet sehr schnell, sobald die Belichtung des Selens aufhört. Diese bisher ungeklärte bemerkenswerte Eigentümlichkeit wird bei einigen Apparaten für optische Telegraphie benutzt.

Durch seine chemischen Eigenschaften stellt sich Selen vollständig auf die Seite des Schwefels, aber seine Reaktionsfähigkeit gegenüber den Metallen und dem Sauerstoff ist geringer, während seine Halogenverbindungen beständiger sind. Es bildet eine Wasserstoffverbindung H_2Se , die dem H_2S entspricht und durch direkte Vereinigung erhalten werden kann. Selenwasserstoff ist eine sehr schwache Säure, die die Salze schwerer Metalle unter Bildung von Seleniden ausfällt. Er ist außerordentlich giftig. Man kennt ein festes Vierfach-Chlorselen SeCl_4 , das sich bei 180° dissoziiert, aber bei 180° in einer Chloratmosphäre, also einem der Dissoziationsprodukte, sublimiert werden kann.

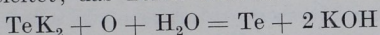
Das Selenigsäure-Anhydrid SeO_2 , das Verbrennungsprodukt des Selens, ist fest. Es löst sich in Wasser zu seleniger Säure auf, die in schönen Kristallen gewonnen werden kann (vgl. H_2SO_3). Die Selenite sind den Sulfiten ähnlich. Selenige Säure läßt sich durch schweflige Säure vollständig zu Selen reduzieren (s. oben). Durch Chlor oder Kaliumpermanganat läßt sich die selenige Säure oxydieren und verwandelt sich in Selensäure H_2SeO_4 , einen festen, kristallinischen, bei 57° schmelzenden Körper, der gierig Wasser anzieht und damit ein Hydrat bildet $\text{H}_2\text{SeO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (vgl. H_2SO_4). Einengung durch Verdunstung der Selenensäurelösung gibt eine sirupöse Flüssigkeit, die 96% Säure enthält, der

Schwefelsäure ganz analog ist, und aus der man die reine Säure durch Kristallisation abscheidet. Selensaures Baryt ist in Wasser löslich, Selen-säureanhydrid ist nicht bekannt.

Tellur Te.

Atomgewicht 126,7.

253. Das Tellur ist ein sehr seltenes Element, das in der Natur in Form von Verbindungen vorkommt, am häufigsten solcher mit Wismuth. Diese schmilzt man mit kohlen-saurem Kali; dabei bildet sich Tellurkalium. Die Masse wird in Wasser aufgenommen und in die Lösung Luft eingeleitet; das Tellur fällt aus



Die Reinigung des rohen Tellurs ist ein sehr schwieriges Verfahren, dessen Beschreibung über den Rahmen dieses Buches hinausgeht. Tellur schmilzt bei 452° und siedet gegen 1300°. Geschmolzen erscheint es wie eine kristallinische spröde Masse von starkem Metallganz, deren Dichte = 6,2. Das Tellur besitzt einen viel ausgesprocheneren Metallcharakter als das Selen. In Schwefel- und Salpetersäure löst es sich auf und bildet Salze. Mit dem Wasserstoff vereinigt es sich und bildet einen Tellurwasserstoff H_2Te , der dem Selenwasserstoff analog ist. Das Oxyd TeO_2 , Tellurigsäureanhydrid, das durch Verbrennung des Tellurs entsteht, hat viel mehr die Eigenschaften einer Base als eines Anhydrids. Die Tellursäure, die durch Oxydation des Tellurdioxyds TeO_2 gewonnen wird, hat die Formel $\text{Te}(\text{OH})_6$. Bei 160° geht sie in H_2TeO_4 über, ihrer Formel nach analog der Schwefel- und Selensäure, den Eigenschaften nach vollständig verschieden. In Wasser ist sie fast vollständig unlöslich, bei Rotglut zerspaltet sie sich in Wasser und ein Oxyd TeO_3 , während die Selensäure kein Anhydrid gibt. Das Oxyd TeO_3 , als Tellursäureanhydrid bezeichnet, besitzt keinerlei Eigenschaften der Anhydride. Es ist unangreifbar durch Wasser und durch Basen. Tellurtetrachlorid ist bis 590° beständig.

Allgemeines über die Familie des Schwefels.

254. Ebenso wie in der Gruppe der Halogene schwächt sich bei den Gliedern der Schwefelgruppe der Metalloidecharakter ab in dem Maße, wie das Atomgewicht zunimmt, und das Tellur gleicht äußerlich viel mehr einem Metall als einem Metalloid.

Die Verwandtschaft zu den Halogenen wächst vom Sauerstoff zum Tellur, während sie den Metallen gegenüber abnimmt.

Die Gruppe scheint auf den ersten Blick nicht gerade sehr homogen zu sein. Wenn auch Selen und Schwefel außerordentlich ähnliche Elemente sind, so scheint doch der Sauerstoff ihnen nicht gerade nahe verwandt zu sein. Selbst wenn man von den großen Unterschieden zwischen Sauerstoff und Schwefel im Zustand der freien Elemente ganz absieht, so ist doch die Tatsache sehr erstaunlich, daß Wasser flüssig ist, während H_2S , H_2Se und selbst H_2Te , das einem so wenig flüchtigen Element wie