

Sauerstoffverbindungen des Schwefels.

222. Es gibt vier Oxyde des Schwefels: S_2O_3 , SO_2 , SO_3 , S_2O_7 , von denen nur Schwefligsäureanhydrid SO_2 und Schwefelsäureanhydrid SO_3 Bedeutung besitzen. Diesen beiden Anhydriden entsprechen die schweflige Säure H_2SO_3 und Schwefelsäure H_2SO_4 . Außerdem kennt man noch an Sauerstoffsäuren des Schwefels:

- $H_2S_2O_4$ hydroschweflige Säure,
- $H_2S_2O_3$ Thioschwefelsäure,
- $H_2S_2O_8$ Überschwefelsäure,
- H_2SO_5 Oxyschwefelsäure (Monopersulfosäure, Carosche Säure).

Außerdem gibt es noch eine Reihe von Thionsäuren der Formel $S_n(SO_3H)_2$.

Schwefligsäureanhydrid SO_2 .

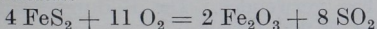
Molekulargewicht 63,59.

223. Dieser Körper wird in großen Mengen von den Vulkanen zutage befördert.

Industriell gewinnt man ihn:

1. Durch Verbrennung von Schwefel.
2. durch Rösten von metallischen Schwefelverbindungen.

Unter Rösten versteht man das Verfahren, das im Erhitzen eines Minerals im Luftstrom besteht. Das Rösten der Sulfide verwandelt das Metall in Oxyd, den Schwefel in Schwefligsäureanhydrid. Am meisten von allen Sulfiden wird Pyrit FeS_2 dazu verwendet, Schwefligsäureanhydrid darzustellen:



Das Rösten wird in besonderen Öfen vorgenommen (Pyritöfen). Besteht das Mineral aus großen Stücken, so verbrennt man es auf einem Rost G (Fig. 37) wie Kohle; Pyrit entzündet sich leicht, und ist einmal die Masse entzündet, so brennt sie von selbst weiter.

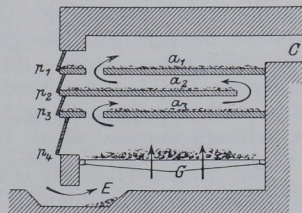


Fig. 37.

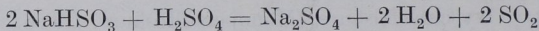
Ist der Pyrit pulverförmig, so bringt man ihn auf aus säurefestem Stein hergestellte Platten a. Der frische Pyrit wird durch die Beschickungstür p₁ auf die obere Platte a₁ gebracht. Ist er genügend oxydiert, so wird er mit Krücken allmählich auf a₂ und a₃ überführt, während a₁ mit frischem Pyrit beschickt wird. Die Luft dringt durch E ein, streicht über die verschiedenen Absätze und trifft auf um so weniger oxydierten Pyrit, je mehr sie sich mit Schwefligsäureanhydrid angereichert hat. So geht die Oxydation ganz methodisch vor sich. Die Röstprodukte entweichen durch C und werden in Staubkammern geleitet, in denen die mitgerissenen festen Teilchen sich absetzen. Das Eisenoxyd wird auf p₄ angesammelt und wie ein Eisenmineral verarbeitet.

Die Metallurgie vieler Schwefelmineralien erfordert eine vorherige Röstung. Das dabei entstehende Schwefligsäureanhydrid kann verwendet werden.

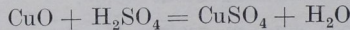
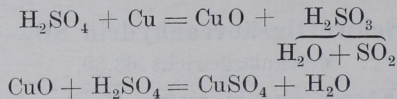
Das Rösten gibt ein mit überschüssigem Sauerstoff und Stickstoff gemischtes Gas von 8% SO₂, das nur zur Herstellung von Schwefelsäure verwendet wird.

Reines Schwefligsäureanhydrid erhält man

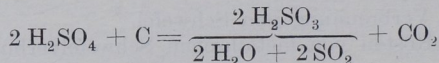
1. Durch Zersetzung saurer Sulfite durch Schwefelsäure:



2. Im Laboratorium stellt man es durch Reduktion von Schwefelsäure durch Kupfer dar. Die Reaktion geht erst gegen 200° vor sich:



Man kann die Schwefelsäure auch durch Kohlenstoff (Holzkohlen) reduzieren, dann erhält man ein Gemisch von SO₂ und CO₂.



224. Schwefligsäureanhydrid, sehr oft unrichtig als schweflige Säure bezeichnet, ist ein farbloses, stechend riechendes, und für die Atmungsorgane gefährliches Gas. Bei -10° verflüssigt es sich zu einer farblosen beweglichen Flüssigkeit, die bei -8° siedet. Ein Druck von drei Atmosphären genügt, um es bei gewöhnlicher Temperatur zu kondensieren. Die bei der Verdunstung der verflüssigten SO₂ erzeugte Kälte wird zur Herstellung von Eis verwendet. Die Bildungswärme des Schwefligsäureanhydrids beträgt 69 260 Kalorien.

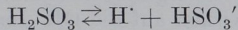
225. Schweflige Säure. Schwefligsäureanhydrid ist in Wasser sehr löslich, bei 0° werden 70 Vol., bei +20° 40 Vol. aufgelöst. Dieser Lösungsvorgang folgt nicht dem Daltonschen Gesetz und ist von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet (7500 Kalorien). Die Lösung besitzt deutlich saure Reaktion und verhält sich wie eine wässrige schweflige Säure. H₂SO₃.

Diese kann nicht wasserfrei dargestellt werden; sie zerfällt in $\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Die gesättigte Lösung des Schwefligsäureanhydrids in Wasser stellt ein System im Gleichgewicht dar, das aus H_2SO_3 besteht neben den Produkten seiner Dissoziation, die eine weitere Zersetzung der Säure verhindern (vgl. HOCl). Es ließ sich ein Hydrat der Formel $\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ isolieren, das unterhalb 0° beständig ist.

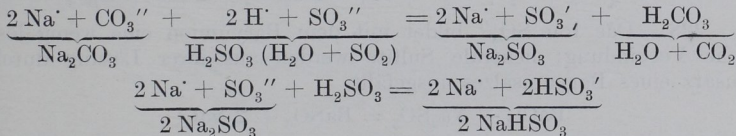
Die schweflige Säure besitzt ein sehr beträchtliches Reduktionsvermögen; sie nimmt ein Atom Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Die Lösungen verändern sich an der Luft außerordentlich schnell; sie werden auch von Jod in Gegenwart von Wasser oxydiert (vgl. 128).

Die schweflige Säure ist eine schwache zweibasische Säure; die Ionisation geht wesentlich nach der Gleichung vor sich (vgl. 211)

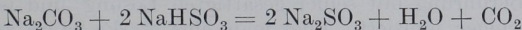


Das Ion HSO_3' zerfällt schwieriger; daher ist schweflige Säure durch sein zweites Wasserstoffatom eine sehr schwache Säure.

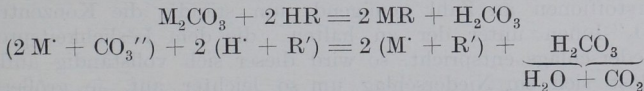
226. Saure Sulfite erhält man durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid im Überschuß auf Karbonate. Erst entsteht neutrales Sulfid, das einen Überschuß von Schwefligsäureanhydrid in Gegenwart von Wasser in saures Sulfid verwandelt:



Neutrale Sulfite entstehen durch Einwirkung der Karbonate auf saure Sulfite. Dazu ist eine Menge Karbonat nötig, die gleich ist der, die zur Darstellung des sauren Sulfits gedient hatte:



Kohlensäure ist eine derartig schwache Säure, daß sie durch jede andere verdrängt werden kann. Daher besteht eine der besten Darstellungsweise der Salze darin, die Säure, von der das Salz stammt, auf das entsprechende Karbonat einwirken zu lassen:

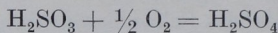


(Kohlensäure ist nicht merklich ionisiert).

Außerdem ist Kohlensäure sehr unbeständig und zerfällt augenblicklich in H_2O und CO_2 (Kohlensäureanhydrid). Dieses ist gasförmig und entweicht. Daher kommt es zu einer Störung des Gleichgewichts und vollständiger Umwandlung.

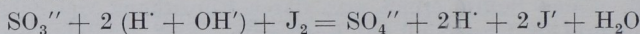
227. Das Ion SO_3'' ist stark reduzierend; es bindet ein Atom Sauerstoff, um sich in das Ion SO_4'' zu verwandeln. Schwefligsäure-

lösungen nehmen sehr schnell den Sauerstoff der Luft auf, um in Schwefelsäure überzugehen:

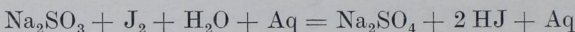


Ebenso verhalten sich Sulfitlösungen; diese Reaktion geht allerdings nur sehr langsam vor sich, wenn das Sulfit absolut rein ist. Durch gewisse Katalysatoren wird sie ganz außerordentlich beschleunigt, am energischsten durch das Kupferion. Man kennt keinen anderen Katalysator, der in einer derartigen Verdünnung wirken kann. Ein Grammion von Kupfer in einer Million Tonnen einer $\frac{1}{100}$ Lösung von Sulfit genügt, um die Geschwindigkeit der Umsetzung um ein Drittel zu vergrößern. Einige Körper wie Zucker, Phenole, heben diese Katalyse auf.

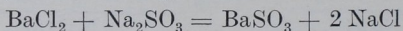
Das Ion SO_3'' wird auch durch die Halogene oxydiert (vgl. 128). Diese oxydieren kraft ihrer ausgesprochenen Neigung, in die Form von Ionen überzugehen; sie wirken auf die OH' -Ionen des Wassers ein und entziehen ihnen ihre Elektronen. Zwei OH -Radikale verwandeln sich dabei in Wasser und ein Atom Sauerstoff, das sich an den reduzierenden Körper heftet.



oder molekular geschrieben:



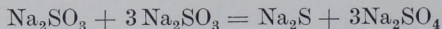
228. Das Ion SO_3'' bildet mit dem Baryumion eine wenig lösliche Verbindung; neutrale Sulfite werden aus ihrer Lösung durch Zusatz eines Baryumsalzes ausgefällt.



Der Niederschlag von schwefligsaurem Baryum ist in starker Säure löslich.

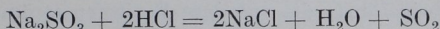
Ein in wässriger Lösung erzeugter Niederschlag befindet sich tatsächlich in Berührung mit seiner gesättigten Lösung und ist in dieser mehr oder weniger ionisiert. Fügt man eine starke Säure zu einer gesättigten Lösung von BaSO_3 , so verbinden sich die von diesem Salz gelieferten SO_3'' -Ionen mit den Wasserstoffionen, das Löslichkeitsprodukt des Sulfits wird nicht mehr erreicht, und der Niederschlag wird sich mehr oder weniger vollständig auflösen. Sind die zugefügten Wasserstoffionen an Zahl genügend, um ständig die Konzentration der SO_3'' -Ionen unter der zu halten, die dem Löslichkeitsprodukt des Niederschlags entspricht, so wird dieser sich vollständig auflösen. Also löst sich ein Niederschlag um so leichter auf, je größer sein Löslichkeitsprodukt ist und je schwächer die Säure, der er entstammt.

229. Neutrale Sulfite zersetzen sich bei starkem Erhitzen. Ein Sulfitmolekül gibt seinen Sauerstoff an drei andere zur Sulfatbildung ab.



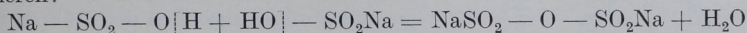
Diese Reaktion ist der vergleichbar, die die Zerlegung eines Hypochlorits in Chlorid und Chlorat herbeiführt (vgl. 157).

Da Sulfite Salze einer schwachen Säure sind, werden sie durch starke Säuren zersetzt unter Entbindung von SO_2 und Wasserbildung:



Nur die sauren Sulfite der Alkalien und Erdalkalien sind bekannt. Sie sind alle in Wasser löslich.

230. Zwei Moleküle Säuresulfits können ein Molekül Wasser verlieren:



Es entsteht so das Salz eines unvollständigen Anhydrids, der pyroschwefligen Säure, die in freiem Zustande unbekannt ist.

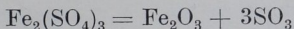
231. Schweflige Säure und saure Sulfite besitzen sehr ausgeprägte bakterizide Eigenschaften, von denen man viel in der Brauerei Gebrauch macht. Auch auf die Pflanzen übt Schwefligsäureanhydrid einen sehr schädlichen Einfluß aus. In der Nachbarschaft von Fabriken, die größere Mengen dieses Gases in die Luft entlassen (Röstwerke), geht die Pflanzenwelt schnell ein. Schwefligsäureanhydrid entfärbt zahlreiche Farbstoffe. Diese Eigenschaft wird zum Bleichen von Stroh und Wolle benutzt. Hauptsächlich wird Schwefligsäureanhydrid zur Herstellung von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäure benutzt.

Schwefligsäureanhydrid ist sehr lange bekannt; isoliert wurde es von Priestley.

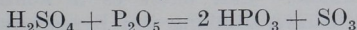
Schwefelsäureanhydrid SO_3 .

Molekulargewicht 79,47.

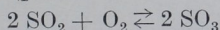
232. Dieser Körper wurde früher durch Zersetzung von Ferrisulfat hergestellt:



Man kann ihn erhalten durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid P_2O_5 auf Schwefelsäure, die dabei entwässert wird:



Gegenwärtig wird Schwefelsäureanhydrid durch direkte Vereinigung des Schwefligsäureanhydrids mit dem Sauerstoff gewonnen. Dazu benutzt man einen porösen Körper, vorzugsweise Asbest, der mit einer Platinschicht bedeckt ist (platinierter Asbest).



Man benutzt dazu die aus den Pyritöfen (vgl. 223) ausströmenden Gase, die noch genügend viel Sauerstoff enthalten. Die Gegenwart von Stickstoff stört nicht, aber die Gase müssen vollständig von mitgerissenem Staub befreit sein. Die Reaktion geht glatt nur innerhalb bestimmter Temperaturgrenzen vor sich (400—500°). Unter 350° ist sie zu langsam, über 500° beginnt sie sich umzukehren und bei 900° ist sie gleich Null.

Die Reaktion ist von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet, die mehr als genügt, um die porösen Körper auf genügend

hoher Temperatur zu erhalten; man muß sogar das Platin abkühlen, um 450° nicht zu überschreiten. Diese Abkühlung wird durch die Gase selbst herbeigeführt, die aus dem Pyritofen strömen, indem man das Prinzip des Gegenstroms anwendet. Fig. 38 gibt eine Übersicht des Apparats.

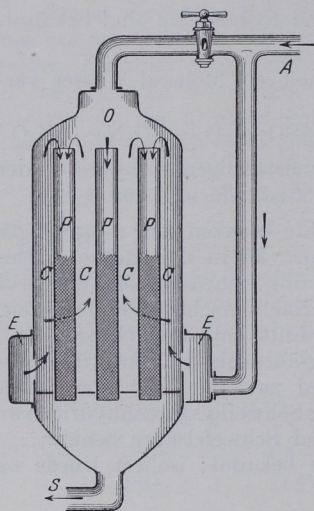
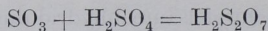


Fig. 38.

Die durch die Röhre A in den ringförmigen Raum E eingeführten Gase dringen in den zylindrischen Körper C ein und strömen zwischen den Röhren P hindurch, die platinierter Asbest enthalten, den sie abkühlen, während sie selbst sich auf die für die Umsetzung geeignete Temperatur erwärmen. In O angelangt, treten sie in die Röhre P ein, verbinden sich, und die mit Stickstoff gemischten Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid entweichen durch S.

Gewisse Körper üben auf die katalytische Tätigkeit des Platins eine lähmende Wirkung aus, die es schnell betriebsunfähig macht. Von diesen Giften des Katalysators muß vor allem Arsenigsäureanhydrid erwähnt werden, das ständig in den der Röstung der Pyrite entstammenden Gasen vorkommt, da die Gesteine immer Spuren von Arsen enthalten. Um es zu entfernen, leitet man die Gase durch lange Kanäle, wo der Flugstaub sich absetzt, schlägt den Arsenigsäureanhydrid Dampf durch Wasserdampf nieder, wäscht die Gase, dann leitet man sie durch konzentrierte Schwefelsäure und trocknet sie so.

Das so erhaltene Schwefelsäureanhydrid ist mit einer zu großen Menge nicht in Betracht kommender Gase verdünnt, als daß es leicht verdichtet werden könne. Man leitet es in konzentrierte Schwefelsäure, mit der es sich unter Bildung von Pyroschwefelsäure verbindet:



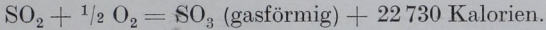
Leichte Erwärmung der Pyroschwefelsäure genügt, um sie in ihre Bestandteile zu zerlegen; das sehr flüchtige Schwefelsäureanhydrid destilliert ab.

233. Schwefelsäureanhydrid ist ein fester Körper, der in zwei Formen vorkommen kann. Die erste besteht aus Prismen, die bei $+15^{\circ}$ schmelzen; sie verbindet sich mit sich selbst und bildet ein komplexes Molekül S_2O_6 . Dieses kristallisiert in seidigen Nadeln, die bei $+25^{\circ}$ schmelzen; beide Formen besitzen denselben Siedepunkt $+46,2^{\circ}$.

Schwefelsäureanhydrid zieht mit größter Begierde Wasser an, mit dem es sich zu Schwefelsäure vereinigt. Da es sehr flüchtig ist, bilden seine Dämpfe in Berührung mit feuchter Luft dicke, weiße Wolken von Schwefelsäure. Schüttet man es in Wasser, so tritt eine so heftige

Umsetzung ein, daß sie explosionsartig werden kann. Die bei der Vereinigung eines Moleküls Wasser mit Schwefelsäureanhydrid entwickelte Wärme beträgt 21 300 Kalorien.

Die Bildung des Schwefelsäureanhydrids ist exothermisch:



Bemerkenswert ist, daß bei der Bindung des dritten Sauerstoffatoms an den Schwefel nicht dieselbe Energieentwicklung stattfindet, wie bei der der beiden ersten. Die Bildungswärme des SO_2 beträgt 69 260 Kalorien, das sind 34 630 Kalorien auf ein gebundenes Sauerstoffatom. Das dritte Sauerstoffatom ist weniger fest gebunden als die beiden anderen; also sind die sechs Valenzen des Schwefels nicht gleichwertig. Dadurch erklärt es sich, warum Schwefelsäureanhydrid leicht in SO_2 und O zerfällt. Die Dissoziation ist bei 1000° vollständig. Schwefelsäureanhydrid verhält sich oft wie das Oxyd von SO_2 .

Schwefelsäure H_2SO_4 (Vitriolöl).

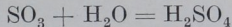
Molekulargewicht 97,35.

234. Schwefelsäure kommt selten in freiem Zustand vor. Man findet sie manchmal in Wasserläufen auf den Abhängen von Vulkanen, dann entstammt sie der Oxydation schwefligsauren Wassers durch den atmosphärischen Sauerstoff. Manche Gastropoden von Genus Dolium scheiden ein verdünnte Schwefelsäure enthaltendes Sekret ab. In Form von Sulfaten ist diese Säure sehr verbreitet, am meisten als Calciumsulfat.

Schwefelsäure entsteht:

1. Durch Vereinigung von Schwefelsäureanhydrid mit Wasser,
2. durch Oxydation der schwefligen Säure.

Beide Reaktionen dienen in der Industrie zu Darstellungsmethoden. Die erste wird erst seit einigen Jahren verwendet und gestattet direkt die Darstellung von Schwefelsäure beliebiger Stärke. Das mit Sauerstoff und Stickstoff gemischte Schwefelsäureanhydrid (vgl. 232) wird in Wasser eingeleitet und darin absorbiert:

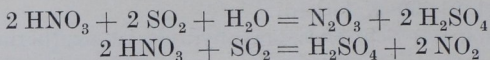


Dieses Verfahren (Kontaktverfahren) wird wahrscheinlich allmählich die zweite Darstellungsweise verdrängen, die bis vor nicht langer Zeit allein industriell in Betracht kam.

Oxydation der schwefligen Säure. Die Lösungen der schwefligen Säure absorbieren den atmosphärischen Sauerstoff zu langsam, als daß diese Umsetzung einem industriellen Verfahren der Schwefelsäureherstellung als Grundlage dienen könnte.

235. Dagegen geht die Bindung des Sauerstoffs in einem Gemisch von Schwefligsäureanhydrid und Wasserdampf augenblicklich vor sich, wenn gewisse Oxyde des Stickstoffs, Salpetrigsäureanhydrid N_2O_3 und

Untersalpetersäure NO_2 zugegen sind. Diese Oxyde erhält man durch Einwirkung von schwefliger Säure auf Salpetersäure HNO_3 .



Salpetersäure wirkt also als Oxydationsmittel auf Schwefligsäureanhydrid und verwandelt es in Schwefelsäure. Würde die Reaktion dabei stehen bleiben, so würde die Umsetzung vom industriellen Gesichtspunkte aus unmöglich sein, denn Salpetersäure kostet ungefähr zehnmal mehr als Schwefelsäure. Aber der atmosphärische Sauerstoff kann direkt von dieser schwefligen Säure ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O}$) gebunden werden mit Hilfe von N_2O_3 und NO_2 , die dabei als Katalysatoren wirken.

Der Mechanismus ihrer Einwirkung soll an dieser Stelle noch nicht behandelt werden, er paßt besser in die Besprechung der Sauerstoffverbindungen des Stickstoffs. Hier sei nur erwähnt, daß in der Theorie

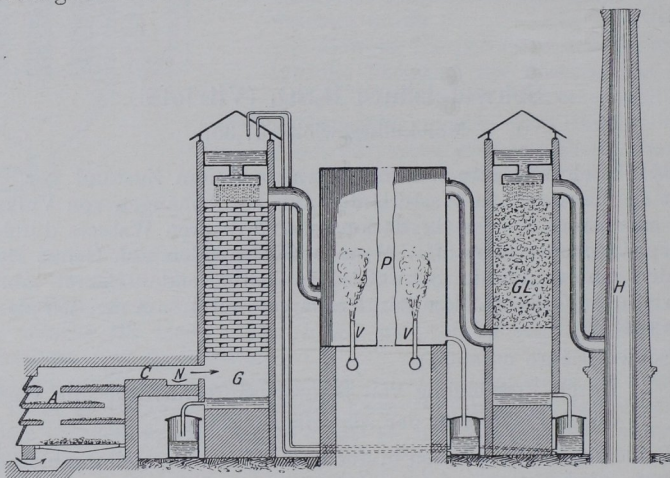


Fig. 39.

eine begrenzte Menge von Untersalpetersäure oder Salpetrigsäureanhydrid allmählich unbegrenzte Mengen von Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Sauerstoff in Schwefelsäure verwandeln kann. Dazu hätte dann der Fabrikant nur Eisensulfid zu kaufen, das zur Herstellung des Schwefligsäureanhydrids dient. Tatsächlich tritt ein gewisser Verlust von N_2O_3 und NO_2 ein, der den Verbrauch von etwa 1 kg Salpetersäure auf 100 kg gewonnene Schwefelsäure notwendig macht.

Sauerstoff, Salpetrigsäure- und Schwefligsäureanhydrid, Untersalpetersäure sind Gase, das Wasser kommt als Dampf zur Verwendung, die Apparate müssen also einen ungeheuren Fassungsraum besitzen. Sie werden aus Blei hergestellt, das einzige Metall, das nicht angegriffen wird.

Fig. 39 gibt ein schematisches Bild der Einrichtung. Schwefligsäureanhydrid wird in den Öfen A durch Rösten von Pyrit, manchmal

auch von Schwefelzink (Blenden) gewonnen. Das Gas mit Luft in Überschuß gemischt, durchströmt die Rauchkanäle C und tritt in den Gloverturm G ein. Auf diesem ersten Teil des Weges sind Schalen N verteilt, die Natriumnitrat und Schwefelsäure enthalten, wodurch die nötige Salpetersäure geliefert wird. In vielen Fabriken leitet man die fertige Salpetersäure direkt in den Gloverturm ein. Nach dem Austritt aus dem Gloverturm strömen die Gase in die Bleikammern P ein. Diese, gewöhnlich drei an Zahl, fassen zwischen 1500 und 4000 cbm. Auf 1 kg Pyrit, das in 24 Stunden geröstet wird, ist $\frac{1}{2}$ cbm Raum nötig. Ein Wasserentwicklungsapparat liefert durch die Rohre V den nötigen Wasserdampf.

Der Kreislauf der Gase im Apparat und das Abziehen des zurückbleibenden Stickstoffes wird durch den Schornstein H bewirkt. Der dadurch erzielte Luftzug würde unbedingt den Verlust von Stickoxyd herbeiführen, der mit dem Stickstoff fortgerissen würde, wenn nicht zwischen die Bleikammer und den Schornstein ein Apparat eingeschaltet wäre, dessen Bestimmung ist, diese nitrosen Dämpfe zurückzuhalten.

Dieser Apparat besteht aus dem Gay-Lussac-Turm. Dieser Turm GL, in den die Gase hereinströmen, ist mit Koksstücken erfüllt, über die beständig konzentrierte Schwefelsäure herunterrieselt. Diese absorbiert die nitrosen Gase und bildet damit eine Verbindung der Formel HNSO_5 , Nitrosylschwefelsäure. Die mit Nitrosylschwefelsäure beladene Schwefelsäure wird am Fuß des Turms aufgefangen und dann auf den Gloverturm hinauf befördert.

Die in den Kammern gebildete Säure enthält viel Wasser (30—40 %). Sie wird gesammelt und gleichfalls ganz oder teilweise auf den Gloverturm hinauf gepumpt. Dieser bildet den wichtigsten Teil der Einrichtung. Es ist ein Turm von 3 m Durchmesser und 10 m Höhe, dessen Wände durch eine Bekleidung mit säurebeständigem Stein geschützt sind; er ist mit durchbohrten Sandsteinplatten ausgefüllt. Eine zweckdienliche Einrichtung läßt über diesen Stein die aus der Bleikammer und dem Gay-Lussac-Turm kommende Säure herunterrieseln, während die Ofengase von unten in den Turm eindringen.

Der Gloverturm hat dreierlei Zweck zu erfüllen:

1. Ein Teil des Wassers der von der Kammer kommenden verdünnten Säure verdampft in Berührung mit den heißen Gasen und die Säure konzentriert sich.
2. Die Gase kühlen sich ab. Aus den Öfen treten sie mit hoher Temperatur (330°) aus und werden dadurch auf 70° gebracht, eine Temperatur, die für die Bildung der Schwefelsäure am geeignetsten ist.
3. Bei Gegenwart von Schwefligsäureanhydrid, Wasser und Sauerstoff wird die im Gay-Lussac-Turm gebildete Nitrosylschwefelsäure zerlegt, wobei Schwefelsäure und nitrose Dämpfe entstehen, die so in den Kreislauf der Umsetzung zurückkehren.

In der Tat entsteht ein großer Teil der gebildeten Schwefelsäure im Gloverturm. Am unteren Ende des Gloverturms fängt man eine Säure von 80 % auf, die für manche industrielle Zwecke dienen kann,

aber noch zu viel Verunreinigungen enthält, um konzentriert werden zu können.

Die Konzentration durch Wasserverdampfung behufs Gewinnung einer sehr konzentrierten Säure wird mit der den Bleikammern entstammenden Säure vorgenommen. Sie wird in flachen bleiernen Schalen ausgeführt, die stufenweise angeordnet sind und von unten mit direktem Feuer geheizt werden; die Schalen stehen miteinander durch Heber in Verbindung. Die verdünnte Säure läuft langsam ununterbrochen in die oberste Schale und ergießt sich durch die Heber fortlaufend in die untere Schalen, die stärker geheizt werden. So kann man bis auf 80%

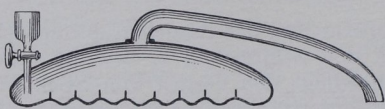


Fig. 40.

konzentrieren. Darüber hinaus müßte man derartig erhitzen, daß das Blei stark angegriffen werden würde. Man vollendet die Konzentration, indem man das Wasser in Platinretorten abdestilliert oder besser in vergoldetem Platin, da Gold weniger als Platin durch die heiße konzentrierte Säure angegriffen wird. Fig. 40 zeigt den Durchschnitt einer Platinretorte. Man kann so die Konzentration nur bis auf 98% treiben, was annähernd einer Zusammensetzung von $12 \text{ H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ entspricht.

Infolge des sehr hohen Preises der Platinretorte (eine solche kostet bis zu 120 000 Mk.) wendet man heute ein anderes Konzentrationsverfahren an, wobei man heiße, einem Koksofen entstammende Gase durch die Säure hindurchströmen läßt (System Keßler). So kann man eine Konzentration von 99,8% erreichen.

Die Darstellung vollständig wasserfreier Schwefelsäure beruht auf der Tatsache, daß, wenn man eine Lösung gefrieren läßt, zuerst das Lösungsmittel auskristallisiert. So erhält man beispielsweise bei dem Gefrierenlassen von Meerwasser reines Eis, während die Salze sich in den flüssigen Anteilen anhäufen. Kühlt man Schwefelsäure auf 97% unter Null ab, so kristallisiert reine Säure. In einer Zentrifuge scheidet man die wässrige Säure ab; wiederholt man dies mehrere Male, so erhält man schließlich reine H_2SO_4 .

236. Diese ist ein fester bei $+10,5^\circ$ schmelzender Körper. Er dissoziiert schon gegen 30° , wobei Dämpfe von Schwefelsäureanhydrid entweichen, während Wasser zurückgehalten wird. Diese Dissoziation hört auf, wenn der Wassergehalt ungefähr 2% beträgt. Ein Gemisch von Schwefelsäure mit 2% Wasser bildet also den beständigen Zustand der Schwefelsäure. Ist die Wasserkonzentration geringer, so dissoziiert sich die Säure; ist sie größer, so kann man das Wasser durch geeignete Erwärmung austreiben. Diese 2% Wasser sind also nötig und geeignet, um die Dissoziation der Schwefelsäure zu hindern.

98% ige Säure ist eine ölige, farb- und geruchlose Flüssigkeit von der Dichte 1,84. Schnell und vollkommen zerstört sie die meisten pflanzlichen und tierischen Gewebe, auf die Haut gebracht, ruft sie sehr tiefe Brandwunden hervor. Bei 338° destilliert sie; diese Destillation ist aber kein richtiger Siedevorgang. Schwefelsäure zersetzt sich

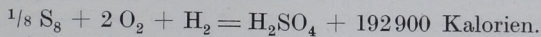
bei 338° in H₂O und SO₃, ihr Dampf besteht aus einem Gemisch von Wasserdämpfen, SO₃ und unveränderter H₂SO₄, einem Gemisch, dessen gesamte Dampfspannung gleich einer Atmosphäre ist. An den kühlen Stellen des Apparats vereinigen sich Wasser und Schwefelsäureanhydrid wieder; in dem Kondensator fängt man also nur Schwefelsäure auf, und der Vorgang täuscht eine Destillation vor (vgl. 98). Bestimmt man die Dichte, so erkennt man, daß der Dampf nicht aus reiner Säure besteht.

Diese sollte $\frac{97,35}{2} = 48,67$ sein ($D_H = 1$), wenn der Dampf nur H₂SO₄ enthielte; wäre die Dissoziation vollständig, wobei jedes Molekül H₂SO₄ zwei Moleküle entstehen ließe (H₂O und SO₃), so würde die Dichte zweimal geringer sein, da sich das Volumen des Dampfes verdoppelt haben würde, und gleich sein $\frac{97,35}{4} = 24,34$ (Avogadrosches Gesetz).

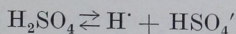
Bei der Siedetemperatur findet man eine Dichte, die zwischen 48,6 und 24,3 liegt, was beweist, daß im Dampf noch unveränderte Säure vorhanden ist. Erst bei 450° ist die Dissoziation vollständig.

Hier hat man das Beispiel für die Anwendung des Avogadroschen Gesetzes zur Messung des Dissoziationsgrades eines flüchtigen Gemisches.

Die Bildungswärme der Schwefelsäure aus ihren Elementen beträgt 192 900 Kalorien.



237. Schwefelsäure ist eine sehr starke Säure. In normaler Lösung finden sich 45% der Wasserstoffatome der Säure als Ionen vor. Die Zerlegung geht hauptsächlich so vor sich:

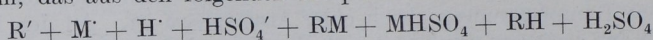


Würde nur diese Ionisation vor sich gehen, so würde sie sich auf 90% der Säure erstrecken. Die Ionisation des Ions HSO₄' in H⁺ + SO₄'' ist viel weniger deutlich, daher erweist sich die Schwefelsäure in Lösung nur durch eines ihrer Wasserstoffatome als sehr starke Säure. Doch darf man daraus nicht etwa schließen, daß die SO₄''-Ionen ihrer Menge nach zu vernachlässigen sind; in verdünnter Lösung, 1/1000 normal, ist die Ionisation in Ionen SO₄'' vollständig, und bei höheren Konzentrationen ist die Konzentration der SO₄''-Ionen noch bemerklich (vgl. mit H₂SO₃).

Schwefelsäure besitzt der Mehrzahl der Säuren gegenüber, selbst wenn diese stärker sind als sie selbst, den Vorzug, nicht flüchtig zu sein. Daher verdrängt sie in konzentriertem Zustande in der Wärme alle anderen Säuren aus ihren Salzen, wenn das Gleichgewicht durch Abscheidung der flüchtigen Säure gestört ist (vgl. 135). Also ist praktisch Schwefelsäure die stärkste Säure und dient zur Herstellung aller flüchtigen Säuren (HCl, HF usw.).

Die Verdrängung flüchtiger Säuren durch die Schwefelsäure in Gegenwart kleiner Wassermengen, die selbst konzentrierte Schwefelsäure immer enthält, erklärt sich folgendermaßen: die Verbindungen

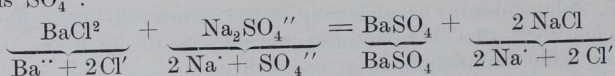
RM und H_2SO_4 sind mehr oder weniger ionisiert; es entsteht ein System, das aus den folgenden Körpern besteht:



Überschreitet die Konzentration von RH die Grenzen der Löslichkeit, so verflüchtigt sich diese Säure. Dann wird der Gleichgewichtsbedingung $C_{\text{R}'} \times C_{\text{H}'} = K_{\text{CRH}}$ nicht mehr Genüge geleistet. Die Ionen R' und H', die frei geblieben sind, verbinden sich zur Rückbildung von RH, während sie sich neu bilden aus H_2SO_4 und RM, die zurückgeblieben sind. Da aber die neuen Moleküle RH sich wiederum verflüchtigen, so wird das System allmählich seine Ionen H' und R' erschöpfen (sowohl die freien wie die in potentiellern Zustand), und es werden schließlich nur die Ionen M' und HSO_4' , ebenso wie nicht dissoziiertes Sulfat MHSO_4 zurückbleiben.

238. Schwefelsäure bildet zwei Reihen von Salzen, neutrale Sulfate vom Typus M_2SO_4 und saure Sulfate MHSO_4 . Von diesen sind nur die der Alkali- und Erdalkali-Metalle dargestellt.

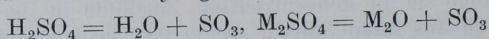
Die bekanntesten sauren Sulfate sind alle in Wasser löslich; ebenso die neutralen mit Ausnahme der Sulfate des Baryum, Bleies, Strontiums und Calciums. Das letztere ist wenig löslich (1:400). Fügt man also eine Baryum- oder Bleisalz-Lösung der Lösung eines Sulfats zu, so erhält man einen Niederschlag von schwefelsaurem Baryt oder Blei. Das erstere ist nicht bloß in Wasser sondern auch in allen Reagenzien unlöslich. Seine Bildung ist der beste Nachweis des Ions SO_4'' .



Die Unlöslichkeit des Baryumsulfats in Säuren rührt davon her, daß die Schwefelsäure eine starke Säure ist. Der Zusatz von H'-Ionen verringert also nicht wesentlich die Konzentration der SO_4'' -Ionen, der Wert des Produktes $C_{\text{Ba}} \times C_{\text{SO}_4}$ kann also nicht unterhalb des Löslichkeitsproduktes des Baryumsulfats fallen, das sehr klein ist, da dieses Salz sich nur in dem 380000fachen seines Gewichtes an Wasser löst.

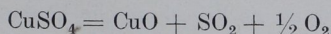
Viele Sulfate werden durch die Wärme zersetzt, ausgenommen sind die Sulfate der Alkalien und Erdalkalien, des Magnesiums und des Bleies.

Erhitzt man ein Salz, so ist es gewöhnlich bestrebt, sich so wie die Säure zu zersetzen, von der es abstammt, indem es das entsprechende Anhydrid und ein Metalloxyd gibt.



Erhitzt man aber die Säure, so können Wasser und Anhydrid sich wieder vereinigen, wenn beide flüchtig sind. Da die Metalloxyde feuerbeständig sind, so führt die Einwirkung der Wärme sicher zur Bildung des Anhydrids, wenn dieses flüchtig ist. Tatsächlich findet dann die umgekehrte Reaktion nicht mehr statt dank der physikalischen Trennung der Produkte der Dissoziation. Unter Umständen kann

die Zersetzungstemperatur eines Salzes so hoch sein, daß das Anhydrid sich seinerseits zersetzt. Das trifft für die meisten Sulfate zu, das gebildete Schwefelsäureanhydrid zersetzt sich in Schwefligsäureanhydrid und Sauerstoff.



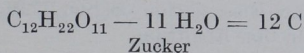
Ausgenommen sind nur die Sulfate des Eisens (vgl. 232) und des Antimons.

Die Einwirkung der Wärme auf ein Oxysalz kann übrigens zur Darstellung des Metalloxydes dienen.

239. Schwefelsäure besitzt eine große Affinität zum Wasser. Die Auflösung in einer beträchtlichen Wassermenge (200 Moleküle) entwickelt 17000 Kalorien.

Diese mächtige Energieentwicklung ist teilweise durch das ausgeprägte Bestreben der Gruppe SO_4 verursacht, in das Ion überzugehen. Es ist ja auch eine allgemeine Tatsache, daß alle starken Säuren sich in Wasser unter starker Wärmeentwicklung auflösen, wie es schon bei den Wasserstoffsäuren beobachtet wurde (vgl. vor allen Dingen HCl). Mischt man Wasser mit Schwefelsäure, so tritt eine erhebliche Temperaturerhöhung ein, die das Wasser bis zum Sieden bringen und gefährliches Verspritzen verursachen kann. Will man daher Schwefelsäure verdünnen, so muß man immer die Säure in das Wasser gießen, nie umgekehrt.

Schwefelsäure nimmt gierig den Wasserdampf auf und kann daher zum Trocknen von Luft oder anderen Gasen dienen. Bringt man in einen geschlossenen Raum konzentrierte Säure, so wird die Luft darin schnell getrocknet (Exsiccator). Ein feuchtes Gas befreit man von dem darin enthaltenen Wasserdampf dadurch, daß man es durch konzentrierte Schwefelsäure enthaltende Flaschen hindurch streichen läßt (Trockenflaschen). Die Verwandtschaft dieser Säure zum Wasser ist eine derartige, daß sie gewissen Körpern, die Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, diese unter Wasserbildung zu entziehen vermag. Viele organische Stoffe werden so durch konzentrierte Säure in Kohle verwandelt (Holz, Zucker, Zellulose usw.). Der Kohlenstoff, den diese Substanzen neben Wasserstoff und Sauerstoff enthalten, wird durch die Einwirkung der H_2SO_4 in Freiheit gesetzt:



Diese Wasserabspaltung kann man folgendermaßen erklären: Zucker und ähnliche Körper sind analytisch allerdings unmeßbar in Wasser und Kohlenstoff dissoziiert. Schwefelsäure nimmt die schon vorhandenen Wassermoleküle auf und stört so das Gleichgewicht der Dissoziation. Diese kann sich somit bis zur vollständigen Verkohlung fortsetzen.

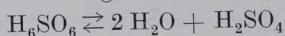
Die große Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser und die starke Wärmeentwicklung, die diese Verbindung begleitet, erklären die tiefgehende Zerstörung, die die konzentrierte Säure in den stets wasserreichen Geweben verursacht.

240. Schwefelsäure bildet mit dem Wasser zwei bestimmte Verbindungen. Die eine $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ kristallisiert in großen Prismen, die bei $+7^\circ$ schmelzen, die andere $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ schmilzt bei $-38,9^\circ$. Diese Körper sind nicht einfache Additionsverbindungen, sondern wohldefinierte Körper, wie es die kryoskopische Untersuchung von konzentrierten Schwefelsäurelösungen gezeigt hat.

Dem Oxyd SO_3 und dem Fluorid SF_6 sollte ein Hydroxyd $\text{S}(\text{OH})_6$ entsprechen, das man als die normale Schwefelsäure ansehen könnte (vgl. 151). Dieses Oxyd ist das Hydrat $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Durch Verlust eines Moleküls Wasser geht es in $(\text{OH})_4\text{S} = \text{O}$, d. h. das Hydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ über. Eine noch weitergehende Wasserentziehung führt zu

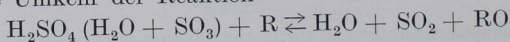
einem zweiten unvollkommenen Anhydrid $(\text{OH})_2\text{S} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$, und das ist die gewöhnliche Schwefelsäure.

Die Säuren $\text{S}(\text{OH})_6$ und $(\text{OH})_4\text{S} = \text{O}$ bilden keine Salze. Löst man sie in etwas mehr Wasser auf, so zerfallen sie in H_2O und H_2SO_4 , was dem Massengesetz zu widersprechen scheint. Diese Anomalie ist nur eine scheinbare: das Gleichgewicht



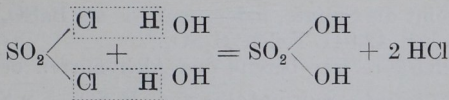
wird durch den Wasserzusatz gestört infolge des Bestrebens, SO_4'' -Ionen zu bilden. Die Moleküle H_2SO_4 verwandeln sich in H' - und SO_4'' -Ionen, und je größer die Verdünnung, desto weitgehender die Ionisation. Verschwinden durch die Ionisation mehr H_2SO_4 -Moleküle, als H_6SO_6 -Moleküle durch Hydratation zurückgebildet werden, so werden diese schließlich vollständig zerstört. So erklärt sich die Zersetzung einer gewissen Anzahl von aus Elektrolyten gebildeten Hydraten durch Verdünnung. Diese Hydrate sind um so beständiger, je konzentrierter die Lösung ist.

241. Die konzentrierte Schwefelsäure ist ein Oxydationsmittel. Das zeigt sich allerdings nicht in verdünnter Lösung, denn das Ion SO_4'' oxydiert nicht (die Sulfate sind keine Oxydationsmittel). Wenn die konzentrierte Schwefelsäure oxydierende Eigenschaften besitzt, so liegt dies daran, daß sie leicht in Wasser und Schwefelsäureanhydrid dissoziiert. Dieses gibt aber leicht ein Atom Sauerstoff ab (vgl. 233). Das Gleichgewicht der Dissoziation $\text{H}_2\text{SO}_4 \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_3$ wird so gestört und die Umkehr der Reaktion

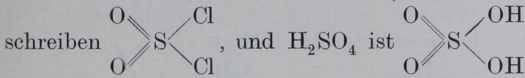


dadurch unmöglich gemacht, daß das gasförmige Schwefligsaureanhydrid entweicht. Da die Dissoziation der H_2SO_4 um so weitgehender ist, je höher die Temperatur, so begreift man, warum die Schwefelsäure ihre oxydierenden Eigenschaften hauptsächlich in der Wärme aufweist (vgl. SO_3). Diese oxydierende Fähigkeit wird heute wesentlich bei der Herstellung des Indigos benutzt.

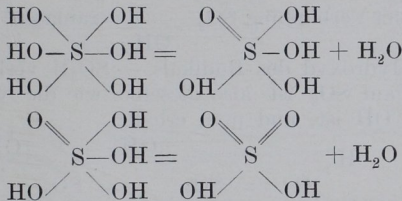
Konstitution der Schwefelsäure. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung des Wassers auf das Sulfurylchlorid, das Chlorid der entsprechenden Säure:



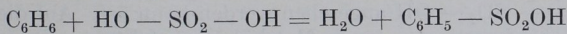
Dieses Säurechlorid erhält man durch direkte Vereinigung von SO_2 mit Cl_2 , also ist seine Formel: $\text{Cl} - \text{SO}_2 - \text{Cl}$. Schwefligsäureanhydrid kann durch Einwirkung des Wassers auf SO_2 gewonnen werden und besitzt die Konstitution $\text{O} = \text{S} = \text{O}$, also wird man das Sulfurylchlorid



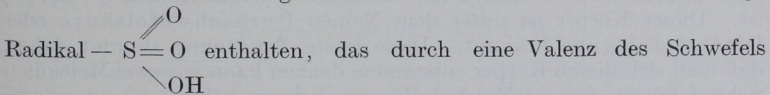
Die Strukturformel der Schwefelsäure zeigt, daß man sie als das unvollkommene Anhydrid des Hexahydroxydes des Schwefels ansehen kann $\text{S}(\text{OH})_6$ (vgl. 240). Dies verliert erst eins, dann zwei Moleküle Wasser und wird



242. Schwefelsäure kann auf gewisse wasserstoffhaltige Verbindungen mit einem ihrer Hydroxyle einwirken. Wasser entsteht und die beiden Molekularreste vereinigen sich. So verhält sie sich beispielsweise dem Benzol gegenüber C_6H_6 .



Bei diesen Umsetzungen bilden sich Derivate, die das einwertige



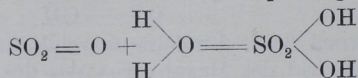
mit dem Rest des Moleküls verbunden ist. Dieses Radikal SO_3H ist unter dem Namen Sulfonyl bekannt. Die es enthaltenden Körper heißen Sulfonylderivate. Schwefelsäure selbst kann als das Hydroxyl des Sulfonyls angesehen werden und verhält sich oft wie ein solches.

243. Verwendung der Schwefelsäure. Die Schwefelsäure ist das wichtigste chemische Produkt. Die Menge der jährlich hergestellten Säure übersteigt 4 Millionen Tonnen. Sie dient zur Darstellung von Natriumsulfat, von Chlorwasserstoff, Salpetersäure und fast aller anderen Säuren. Die Industrie der Fette, der Explosivstoffe, der chemischen Düngemittel, der Farbstoffe usw. verbrauchen ungeheure Mengen. Der Transport der Schwefelsäure wird in Zisternenwagen aus Eisen vorgenommen, das von höchstkonzentrierter Säure nicht angegriffen wird.

Man bestimmt die Sulfate, indem man sie als $BaSO_4$ fällt. 100 Teile $BaSO_4$ entsprechen 42,041 Teilen H_2SO_4 .

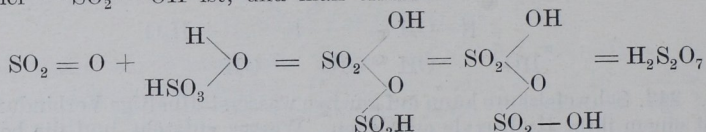
Die Schwefelsäure war bereits den Alchymisten bekannt.

244. Rauchende Schwefelsäure. $H_2SO_4 + n SO_3$. Löst man Schwefelsäureanhydrid in konzentrierter Schwefelsäure auf, so entsteht eine chemische Verbindung. SO_3 ist das Oxyd des Radikals SO_2 . Unter der Einwirkung des Wassers läßt das an SO_2 gebundene Sauerstoffatom dieses Radikal mit einer Valenz los und vereinigt sich mit einem der Wasserstoffatome des Wassers, während das zurückbleibende OH die freigewordene Valenz des Radikals SO_2 sättigt.

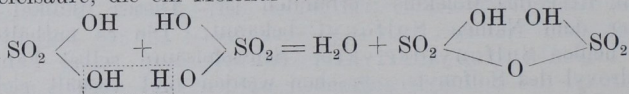


Ein Hydroxyd des Typs $HO - R$ wird sich ebenso verhalten und die Bildung der Verbindung $SO_2 \begin{array}{l} \diagup \\ OR \\ \diagdown \\ OH \end{array}$ veranlassen. Nun kann sich

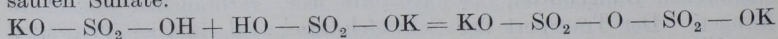
H_2SO_4 wie das Hydroxyd des Radikals $-SO_3H$ verhalten (vgl. 242). Ihre Einwirkung auf SO_3 ist also dieselbe wie die von HOR , wobei R hier $-SO_2 - OH$ ist, und man erhält



Diese Reaktion läßt sich durch Einwirkung eines zweiten Moleküls SO_3 auf $H_2S_2O_7$ wiederholen, das als das Hydroxyd des Radikals $-SO_2 - O - SO_2 - OH$ angesehen werden kann usf. Auf diese Weise werden Verbindungen von einem Molekül Schwefelsäure mit einem oder mehreren Molekülen Anhydrids entstehen, deren einfachste $H_2S_2O_7$ ist. Dieser Körper ist unter dem Namen Pyroschwefelsäure oder Dischwefelsäure bekannt. Diese letzte Benennung stammt daher, daß man sich diesen Körper entstanden denken kann aus zwei Molekülen Schwefelsäure, die ein Molekül Wasser verloren haben.



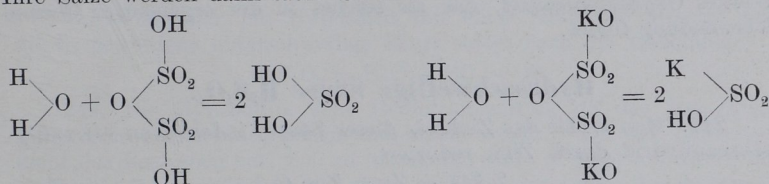
Ebenso gibt es Tri- und Tetraschwefelsäuren, die durch die Verbindung von zwei und drei Molekülen SO_3 mit einem Molekül H_2SO_4 entstehen. Theoretisch kann man diese Säuren dadurch erhalten, daß man der Schwefelsäure das Wasser unvollständig entzieht, tatsächlich gelingt jedoch diese Reaktion nicht, aber man kann die Salze der Pyroschwefelsäure darstellen durch Erhitzen der entsprechenden sauren Sulfate.



Man gewinnt diese Salze auch durch Vereinigung von SO_3 mit den neutralen Sulfaten.

Die Di-, Tri- und Tetraschwefelsäuren üben eine doppelte Funktion aus: sie sind zu gleicher Zeit die Oxyde und die Hydroxyde des negativen Radikals SO_2 , also Säuren und Anhydride (vgl. 151). Sie besitzen ebenso vielmal diese Funktion, wie sie SO_3 -Moleküle enthalten. Es sind feste, kristallinische, unbeständige Verbindungen. Schon bei gewöhnlicher Temperatur zerfallen sie in H_2SO_4 und SO_3 . Dieses entweicht und bildet mit feuchter Luft dicke Nebel, daher der Name „rauchende Schwefelsäure“, den man diesen Körpern gegeben hat. Erhitzt man sie schwach, so verlieren sie alles Schwefelsäureanhydrid und verwandeln sich in Schwefelsäure.

Pyroschwefelsäure ist fest und schmilzt bei 35° . Unter der Einwirkung des Wassers zersetzt sie sich und bildet Schwefelsäure. Ihre Salze werden dann saure Sulfate.



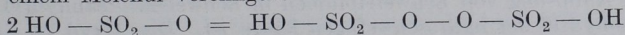
Die Pyrosulfate (Darstellung s. weiter oben) zerfallen bei Rotglut in Schwefelsäureanhydrid und neutrale Sulfate.

Schwefelheptoxyd S_2O_7 .

245. Man erhält es durch Einwirkung stiller elektrischer Entladungen auf ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid und Sauerstoff. Die Reaktion verbraucht 13 800 Kalorien. Das Heptoxyd ist flüssig, kristallisiert bei 0° und zersetzt sich von selbst in Sauerstoff und Schwefelsäureanhydrid. In Wasser löst es sich zu Überschwefelsäure auf.

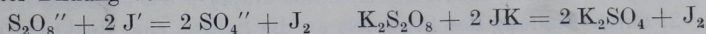
Überschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$.

246. Diese Säure entsteht durch die Elektrolyse einer Schwefelsäure von 50%. Bei dieser Konzentration enthält die Lösung nur H^+ - und HSO_4^- -Ionen (vgl. 237). An der Kathode entwickelt die Elektrolyse Wasserstoff, während an der Anode die beiden Radikale HSO_4 sich zu einem Molekül vereinigen.



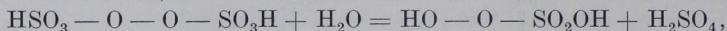
Überschwefelsäure ist nur in Lösungen bekannt. Die Salze gewinnt man durch Elektrolyse der sauren Sulfate. Das Kaliumsalz ist sehr wenig löslich, was eine leichte Trennung gestattet.

Aus der Formel der Überschwefelsäure geht hervor, daß dieser Körper Wasserstoffsperoxyd ist, in dem die beiden Wasserstoffatome durch Sulfonyl ersetzt sind. Daher sind diese Säure und ihre Salze auch Oxydationsmittel. Sie oxydieren langsam Lösungen von Jodmetallen unter Bildung von freiem Jod.



Das überschwefelsaure Kali ist das wichtigste Salz der Überschwefelsäure. Es wird heutzutage industriell dargestellt.

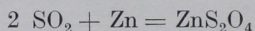
Läßt man verdünnte Schwefelsäure auf ein Persulfat einwirken, so erhält man eine Lösung von Monopersulfosäure $\text{HO—O—SO}_2\text{OH}$ (Carosche Säure)



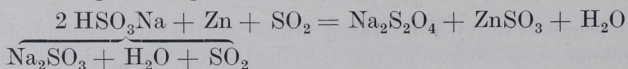
die das Monosulfonylderivat des Wasserstoffsperoxyds ist. Reine Monopersulfosäure (Oxyschwefelsäure) kann man durch Einwirkung von 100% igem Wasserstoffsperoxyd auf stark abgekühltes Schwefelsäureanhydrid darstellen. Es ist ein fester kristallinischer Körper, der sich wie eine einbasische Säure verhält, da der Wasserstoff der Gruppe HO—O— keine basische Eigenschaft besitzt. Die Säure ist ein sehr starkes Oxydationsmittel, das als solches in der organischen Chemie Verwendung findet.

Hydroschweflige Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$.

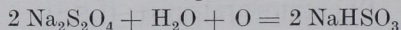
247. Man erhält das Zinksalz dieser Säure, indem man Schwefligsäureanhydrid durch Zink reduziert.



Das Natriumsalz dieser Säure stellt man dar, indem man eine Lösung von saurem Natriumsulfit, die mit Schwefligsäureanhydrid gesättigt ist, mit Zink reduziert. Durch Zusatz von NaCl fällt man es aus der Lösung aus (vgl. 197).



Die Säure selbst ist bisher noch nicht frei dargestellt; ihre Lösung ist orange-gelb. Hydroschweflige Säure und ihre Salze besitzen außerordentlich starke reduzierende Eigenschaften. Sie nehmen sehr schnell den Sauerstoff der Luft auf und gehen in saure Sulfite über.



Vermittelst dieser Reaktion konnte man die Formel der hydroschwefligen Säure feststellen. Die Salze benutzt man, um Indigblau zu Indigweiß zu reduzieren (vgl. Org. Chemie).

Es ist zweifelhaft, ob das Schwefelsesquioxyd S_2O_3 , das man durch Auflösung von Schwefelblumen in Schwefelsäureanhydrid erhält, das Anhydrid der hydroschwefligen Säure ist. Dies Oxyd ist eine feste blaue Substanz, die leicht in $\text{S} + \text{SO}_2$ sich dissoziiert.

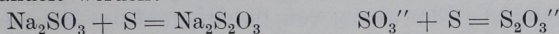
Thioschwefelsäure oder unterschweflige Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Molekulargewicht 113,3.

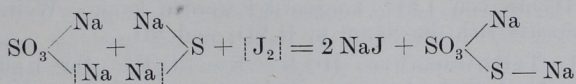
248. Die Säure selbst ist unbekannt, aber einige ihrer Salze sind wichtige Verbindungen. Die Hyposulfite entstehen:

1. durch die Oxydation der Bisulfide $\text{Na}_2\text{S}_2 + 3 \text{O} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$;
2. durch Bindung des Schwefels an die Sulfite, eine Reaktion, die

derjenigen gleich ist, durch die die Sulfite in die Sulfate verwandelt werden:

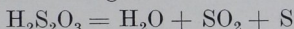


Die Konstitution der Hyposulfite ergibt sich aus der folgenden Bildungsweise: Man kann die Hyposulfite darstellen durch Einwirkung von einem Molekül Jod auf ein Gemisch eines Moleküls Sulfids und Sulfits.

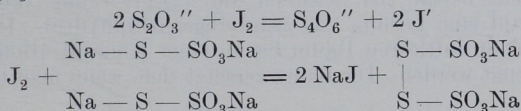


Die unterschweflige Säure ist zugleich Sauerstoff- und Sulfo-säure.

Behandelt man ein Hyposulfit mit einer Säure, so zersetzt sich die freigewordene unterschweflige Säure sofort nach der Gleichung:

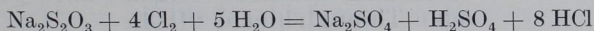


249. Die Hyposulfite sind Reduktionsmittel, da das Ion $\text{S}_2\text{O}_3''$ leicht eine seiner elektrischen Ladungen abgibt. Da der Sauerstoff nicht das Bestreben hat, sich zu ionisieren, wirkt er nicht auf die Hyposulfite ein, also verändern sich diese nicht an der Luft. Jod hingegen, das leicht Ion wird, wird reduziert. Das Ion $\text{S}_2\text{O}_3''$ verwandelt sich in das Ion $\text{S}_4\text{O}_6''$ der Tetrathionate (s. weiter unten).



Die Unveränderlichkeit an der Luft macht die Hyposulfite wertvoll zur Herstellung titrierter Lösungen, die zur volumetrischen Bestimmung des Jods dienen (vgl. Jodometrie). Ein Molekül Hyposulfit entspricht einem Atom Jod.

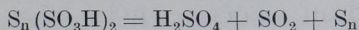
In der Industrie werden die Hyposulfite als Antichlor verwendet, d. h. um den Überschuß des Chlors in den mit Hilfe dieses Mittels gebleichten Geweben zu vernichten. Die Wirkung des Chlors auf die Hyposulfite unterscheidet sich von der des Jods.



Die Lösungen des Natriumthiosulfats besitzen die Eigenschaft, die Haloïdsalze des Silbers aufzulösen (vgl. Silber) und werden daher in der Photographie verwendet.

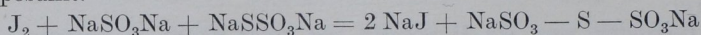
Polythionsäuren.

250. Diese Säuren entstehen durch die Bindung zweier Sulfonylradikale $-\text{SO}_3\text{H}-$ an eine Gruppe $-\text{S}_n-$. In den bekannten Säuren schwankt der Wert von n zwischen 0 und 3. Die Säuren selbst können nicht dargestellt werden. Sie zersetzen sich alle nach der Gleichung



$n = 0$. Dithionsäure, $\text{HO}_3\text{S} - \text{SO}_3\text{H}$. Das Mangansalz erhält man durch die Reaktion $3 \text{SO}_2 + 2 \text{MnO}_2 = \text{MnS}_2\text{O}_6 + \text{MnSO}_4$. Ihr Baryumsalz, das durch die Einwirkung von $\text{Ba}(\text{OH})_2$ auf das Mangansalz dargestellt wird, ist in Wasser löslich. (Unterschied von H_2SO_3 und H_2SO_4). Behandelt man dieses mit einer entsprechenden Menge verdünnter H_2SO_4 , so bildet sich ein Niederschlag von BaSO_4 und man erhält eine Lösung von Dithionsäure, die im luftverdünnten Raum bis zu einer Dichte von 1,347 konzentriert werden kann. Weiter eingedunstet zersetzt sich die Säure in H_2SO_4 und SO_2 .

$n = 1$. Trithionsäure, $\text{HO}_3\text{S} - \text{S} - \text{SO}_3\text{H}$. Ihr Kalisalz gewinnt man durch Einwirkung von Jod auf ein Gemisch von Sulfit und Hyposulfit.



Die Säure selbst ist sehr unbeständig; ihre verdünnten Lösungen zersetzen sich von selbst.

$n = 2$. Tetrathionsäure, $\text{SO}_3\text{H} - \text{S} - \text{S} - \text{SO}_3\text{H}$. Darstellung des Natriumsalzes (vgl. 249). Ihr Barytsalz ist löslich. Mit verdünnter Schwefelsäure zerlegt gibt es eine Lösung der Tetrathionsäure, die verdünnt aufbewahrt werden kann, sich aber bei dem Versuch der Konzentration zersetzt.

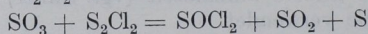
$n = 3$. Pentathionsäure, $\text{SO}_3\text{H} - \text{S} - \text{S} - \text{S} - \text{SO}_3\text{H}$. Diese Säure entsteht neben viel Schwefel durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Schwefligsäureanhydrid. Die filtrierte Lösung kann im luftleeren Raum bis zu einer Konzentration von 60 % Säure eingeeengt werden. Die Säure zersetzt sich, wenn man ihre Lösung erwärmt.

Chlorverbindungen der Sauerstoffsäuren des Schwefels.

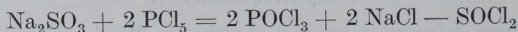
251. Die Verbindungen der Radikale der schwefligen, Schwefel- und Pyroschwefelsäure sind bekannt.

Chlorverbindung der schwefligen Säure oder Thionylchlorid SOCl_2 .

Man stellt es jetzt durch Einwirkung von Schwefelsäureanhydrid auf Schwefelchlorür S_2Cl_2 bei 80° dar.

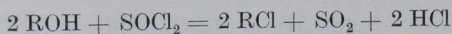


Es entsteht auch durch die Einwirkung von Phosphorpentachlorid auf Sulfit



Es ist eine farblose, bei 78° siedende Flüssigkeit, die Wasser in SO_2 und HCl zersetzt.

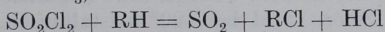
Es wird jetzt vielfach zur Darstellung von Säurechloriden verwendet:



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).

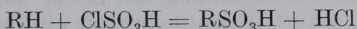
Chlorverbindungen der Schwefelsäure.

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).

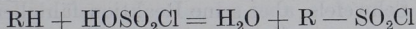


Wasser zersetzt es unter Bildung von H_2SO_4 und HCl .

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.

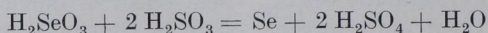
Selen Se.

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 Selsens, 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 Selsens 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 Lichtes ist, und verschwindet sehr schnell, sobald die Belichtung des Selsens 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.

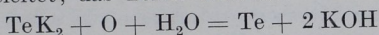
Das Selenigsäure-Anhydrid SeO_2 , das Verbrennungsprodukt des Selsens, ist fest. Es löst sich in Wasser zu seleniger Säure auf, die in schönen Kristallen gewonnen werden kann (vgl. H_2SO_3). Die Selenite sind den Sulfiten ähnlich. Selenige Säure läßt sich durch schweflige Säure vollständig zu Selen reduzieren (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 Metallglanz, 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 zerspaltert 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 Metalloïdcharakter ab in dem Maße, wie das Atomgewicht zunimmt, und das Tellur gleicht äußerlich viel mehr einem Metall als einem Metalloïd.

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

dem Tellur entstammt, Gase sind. Das Wasser, das der Verbindung zweier Gase entstammt, deren eines bei -252° , das andere bei -183° siedet, sollte, so scheint es wenigstens, ein schwer zu verflüssigender Körper sein, zum wenigsten sehr viel flüchtiger als H_2S . Hier liegt eine Anomalie in den Unterschieden der Eigenschaften vor, die gleich der ist, die man bei HCl und HFl beobachtet, und, ebenso wie die Fluorwasserstoffsäure im flüssigen Zustande sicher aus komplexen Molekülen besteht (vgl. 130), ebenso konnte man nachweisen, daß das flüssige Wasser nicht die Formel H_2O hat, sondern ein beträchtliches Vielfache dieser Formel, was seine geringe Flüchtigkeit erklärt.

Der abweichende Charakter des ersten Elementes der Gruppe, der schon bei dem Fluor beobachtet wurde, findet sich also bei dem Sauerstoff wieder. Wenn Fluorwasserstoff eine viel schwächere Säure ist als die anderen Halogenwasserstoffsäuren, so verhält es sich ebenso für das Wasser, wenn man es mit H_2S , H_2Se und H_2Te vergleicht. Da diese schon sehr schwache Säuren sind, so begreift man nun, daß bei dem Wasser die saure Funktion derartig vermindert sein kann, daß sie unter gewöhnlichen Umständen nicht mehr in die Erscheinung tritt. Doch konnte auch beobachtet werden, daß das Wasser sich bisweilen wie eine Säure verhält, wie dies die Erscheinungen der Hydrolyse beweisen.

Man kann wohl die Frage aufwerfen, ob bei dem so abweichenden Verhalten des Sauerstoffes sein Platz an der Seite des Schwefels sein darf. Später wird sich zeigen, daß Schwefel den Sauerstoff in gewissen Verbindungen, namentlich in Säuren und Alkoholen, ersetzen kann, ohne daß die wesentlichen Eigenschaften dieser Verbindungen sich ändern. Diese Gleichheit des Verhaltens bei den Schwefel- und Sauerstoffverbindungen rechtfertigt die Nebeneinanderstellung des Schwefels und Sauerstoffs in derselben Familie.

Noch mehr als der Sauerstoff weicht das Tellur ab. Daher haben einige Chemiker vorgeschlagen, es aus der Gruppe des Schwefels herauszunehmen und es mit den Elementen der Gruppe des Platins zu vereinigen.