

## 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 $SO_2$ .

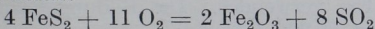
Molekulargewicht 63,59.

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.

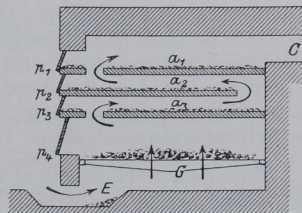


Fig. 37.

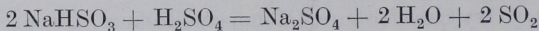
Ist der Pyrit pulverförmig, so bringt man ihn auf aus säurefestem Stein hergestellte Platten a. Der frische Pyrit wird durch die Beschickungstür  $p_1$  auf die obere Platte  $a_1$  gebracht. Ist er genügend oxydiert, so wird er mit Krücken allmählich auf  $a_2$  und  $a_3$  überführt, während  $a_1$  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  $p_4$  angesammelt und wie ein Eisenmineral verarbeitet.

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

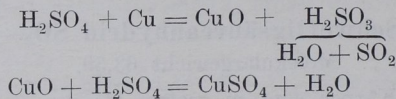
Das Rösten gibt ein mit überschüssigem Sauerstoff und Stickstoff gemischtes Gas von 8%  $\text{SO}_2$ , das nur zur Herstellung von Schwefelsäure verwendet wird.

Reines Schwefligsäureanhydrid erhält man

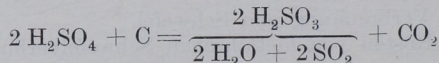
1. Durch Zersetzung saurer Sulfite durch Schwefelsäure:



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



Man kann die Schwefelsäure auch durch Kohlenstoff (Holzkohlen) reduzieren, dann erhält man ein Gemisch von  $\text{SO}_2$  und  $\text{CO}_2$ .



224. Schwefligsäureanhydrid, sehr oft unrichtig als schweflige Säure bezeichnet, ist ein farbloses, stechend riechendes, und für die Atmungsorgane gefährliches Gas. Bei  $-10^\circ$  verflüssigt es sich zu einer farblosen beweglichen Flüssigkeit, die bei  $-8^\circ$  siedet. Ein Druck von drei Atmosphären genügt, um es bei gewöhnlicher Temperatur zu kondensieren. Die bei der Verdunstung der verflüssigten  $\text{SO}_2$  erzeugte Kälte wird zur Herstellung von Eis verwendet. Die Bildungswärme des Schwefligsäureanhydrids beträgt 69 260 Kalorien.

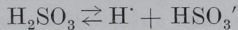
225. Schweflige Säure. Schwefligsäureanhydrid ist in Wasser sehr löslich, bei  $0^\circ$  werden 70 Vol., bei  $+20^\circ$  40 Vol. aufgelöst. Dieser Lösungsvorgang folgt nicht dem Daltonschen Gesetz und ist von einer beträchtlichen Wärmeentwicklung begleitet (7500 Kalorien). Die Lösung besitzt deutlich saure Reaktion und verhält sich wie eine wässrige schweflige Säure.  $\text{H}_2\text{SO}_3$ .

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  $\text{H}_2\text{SO}_3$  besteht neben den Produkten seiner Dissoziation, die eine weitere Zersetzung der Säure verhindern (vgl.  $\text{HOCl}$ ). Es ließ sich ein Hydrat der Formel  $\text{H}_2\text{SO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$  isolieren, das unterhalb  $0^\circ$  beständig ist.

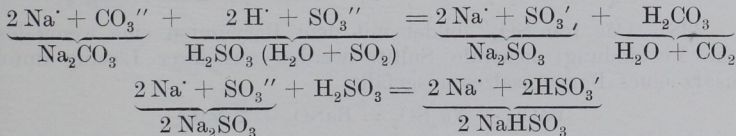
Die schweflige Säure besitzt ein sehr beträchtliches Reduktionsvermögen; sie nimmt ein Atom Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Die Lösungen verändern sich an der Luft außerordentlich schnell; sie werden auch von Jod in Gegenwart von Wasser oxydiert (vgl. 128).

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

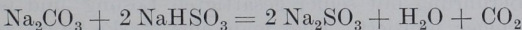


Das Ion  $\text{HSO}_3'$  zerfällt schwieriger; daher ist schweflige Säure durch sein zweites Wasserstoffatom eine sehr schwache Säure.

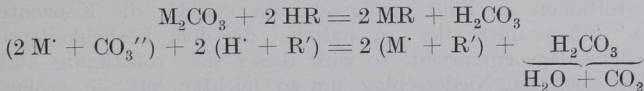
226. Saure Sulfite erhält man durch Einwirkung von Schwefligsäureanhydrid im Überschuß auf Karbonate. Erst entsteht neutrales Sulfid, das einen Überschuß von Schwefligsäureanhydrid in Gegenwart von Wasser in saures Sulfid verwandelt:



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 Sulfids 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:

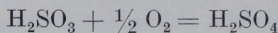


(Kohlensäure ist nicht merklich ionisiert).

Außerdem ist Kohlensäure sehr unbeständig und zerfällt augenblicklich in  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{CO}_2$  (Kohlensäureanhydrid). Dieses ist gasförmig und entweicht. Daher kommt es zu einer Störung des Gleichgewichts und vollständiger Umwandlung.

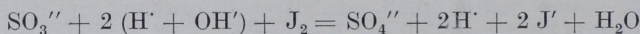
227. Das Ion  $\text{SO}_3''$  ist stark reduzierend; es bindet ein Atom Sauerstoff, um sich in das Ion  $\text{SO}_4''$  zu verwandeln. Schwefligsäure-

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

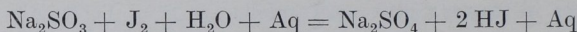


Ebenso verhalten sich Sulfitlösungen; diese Reaktion geht allerdings nur sehr langsam vor sich, wenn das Sulfit absolut rein ist. Durch gewisse Katalysatoren wird sie ganz außerordentlich beschleunigt, am energischsten durch das Kupferion. Man kennt keinen anderen Katalysator, der in einer derartigen 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.

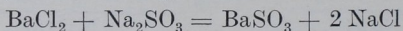
Das Ion  $\text{SO}_3''$  wird auch durch die Halogene oxydiert (vgl. 128). Diese oxydieren kraft ihrer ausgesprochenen Neigung, in die Form von Ionen überzugehen; sie wirken auf die  $\text{OH}'$ -Ionen des Wassers ein und entziehen ihnen ihre Elektronen. Zwei  $\text{OH}$ -Radikale verwandeln sich dabei in Wasser und ein Atom Sauerstoff, das sich an den reduzierenden Körper heftet.



oder molekular geschrieben:



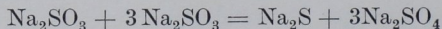
228. Das Ion  $\text{SO}_3''$  bildet mit dem Baryumion eine wenig lösliche Verbindung; neutrale Sulfite werden aus ihrer Lösung durch Zusatz eines Baryumsalzes ausgefällt.



Der Niederschlag von schwefligsaurem Baryum ist in starker Säure löslich.

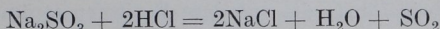
Ein in wässriger Lösung erzeugter Niederschlag befindet sich tatsächlich in Berührung mit seiner gesättigten Lösung und ist in dieser mehr oder weniger ionisiert. Fügt man eine starke Säure zu einer gesättigten Lösung von  $\text{BaSO}_3$ , so verbinden sich die von diesem Salz gelieferten  $\text{SO}_3''$ -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  $\text{SO}_3''$ -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.



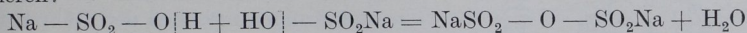
Diese Reaktion ist der vergleichbar, die die Zerlegung eines Hypochlorits in Chlorid und Chlorat herbeiführt (vgl. 157).

Da Sulfite Salze einer schwachen Säure sind, werden sie durch starke Säuren zersetzt unter Entbindung von  $\text{SO}_2$  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.

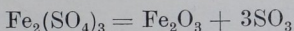
231. Schweflige Säure und saure Sulfite besitzen sehr ausgeprägte bakterizide Eigenschaften, von denen man viel in der Brauerei Gebrauch macht. Auch auf die Pflanzen übt Schwefligsäureanhydrid einen sehr schädlichen Einfluß aus. In der Nachbarschaft von Fabriken, die größere Mengen dieses Gases in die 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.

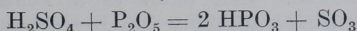
## Schwefelsäureanhydrid $\text{SO}_3$ .

Molekulargewicht 79,47.

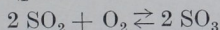
232. Dieser Körper wurde früher durch Zersetzung von Ferrisulfat hergestellt:



Man kann ihn erhalten durch Einwirkung von Phosphorsäureanhydrid  $\text{P}_2\text{O}_5$  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