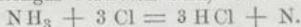


concentrirten Ammoniakliquor zum Kochen, und leitet aus dem Gasometer *B* (Fig. 57, S. 155) einen raschen Strom von reinem Sauerstoffgas in die kochende Flüssigkeit. Nähert man nun der Mündung des Kolbens einen brennenden Spahn, so verbrennt das Gemenge von Ammoniak- und Sauerstoffgas mit gelber Flamme an der Mündung und die Flamme währt so lange, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist.

Zersetzung
des Ammoniaks
durch
Chlor.

Um die Zersetzung des Ammoniaks durch Chlor zu zeigen, kann man den zur Darstellung des Stickgases dienenden Apparat Fig. 45 benutzen, einfacher jedoch stellt man das Experiment in nachstehender Weise an, welches zugleich die Volumenäquivalenz von Chlor, Wasserstoff und Stickstoff veranschaulicht: eine 1 bis $1\frac{1}{2}$ Meter lange, 2 bis 3 Centimeter weite, an einem Ende geschlossene Glasröhre wird in drei gleiche Theile getheilt, welche man durch Papierstreifen oder Gummiringe markirt. Man füllt dann die Röhre über Wasser mit Chlorgas, und überträgt sie in ein Becherglas, welches halb mit Quecksilber und halb mit concentrirter Ammoniakflüssigkeit gefüllt ist. Man sperrt auf diese Weise eine 5 bis 6 Centimeter hohe Schicht Ammoniak in der Röhre ab, welche alsbald auf das Chlor einwirkt. Das Quecksilber steigt, und die auf dem Metall schwimmende wässrige Schicht perlt von entweichendem Stickgase, während das Chlor unter Bildung von Salmiakwolken verschwindet. Um die Reaction zu beendigen, erhitzt man in leicht geneigter Röhre das auf dem Quecksilber schwimmende Ammoniakvolum zum Sieden, und überträgt dann die Röhre in einen hohen mit Wasser gefüllten Cylinder, in dem sich innerer und äusserer Spiegel ins Niveau stellen können. Man findet dann, dass die 3 Volumina Chlorgas genau durch 1 Volumen Stickgas vertreten sind, nach der Formel:



Schwefel.

Symbol S. Aeq. 16. Specif. Gew. 2,0454 krystallisirt; 1,975 amorph (Wasser = 1).
Specif. Gewicht des Dampfes 2,200 bei 860° C. (Atmosph. Luft = 1).

Eigenschaf-
ten.

Der Schwefel ist ein bei gewöhnlicher Temperatur fester Körper von eigenthümlich blassgelber Farbe, geschmack-, geruchlos und unlöslich in Wasser. Er kann alle drei Aggregatzustände annehmen. Bei gewöhnlicher Temperatur fest und spröde, schmilzt er bei + 111° C. zu einem dünnflüssigen gelben Liquidum, bei 160° C. wird dieses Fluidum braun und zähflüssiger, bei 200° C. dunkelbraun und ganz zäh, bei 400° C. verwandelt sich der Schwefel, nachdem er kurz zuvor wieder dünnflüssiger war, unter der Erscheinung des Siedens in ein braungelbes Gas, welches einen 500 mal grösseren Raum als der feste Schwefel einnimmt. Der Schwefel ist also destillirbar. Wenn sich der Schwefeldampf mit kalter Luft vermischt, so verdichtet er sich in Gestalt eines feinen gelben Pulvers: Schwefelblumen. Wird der geschmolzene Schwefel rasch abgekühlt, so erstarrt er zu einer compacten Masse von körnig krystallinischem Gefüge, die, in Formen gegossen, den sogenannten Stangenschwefel darstellt; findet dagegen das Erkalten nur allmählich statt, so krystallisirt er in wohlausgebildeten, langen, glänzenden, durchscheinenden, hochgelben, schiefen Prismen mit rhombischer Basis, welche dem fünften Krystallsysteme angehören. Diese Krystalle, anfangs biegsam und durchsichtig,

Schwefel-
blumen.

Stangen-
schwefel.

werden sehr bald matt und spröde, wobei sie die Farbe des gewöhnlichen Schwefels annehmen. Auch der natürlich vorkommende Schwefel stellt zuweilen sehr regelmässige, wohlausgebildete Krystalle dar; diese Krystalle zeigen aber eine wesentlich andere einem anderen Krystallsysteme angehörende Form. Die herrschende Form derselben ist ein gerades Rhomben-octaëder des vierten Krystallsystems. Dieselbe Form zeigen die Krystalle, welche durch Verdunstung der Auflösung des Schwefels in gewissen Auflösungsmitteln erhalten werden. Der Schwefel ist sonach dimorph (S. 67).

Der Schwefel ist dimorph.

Wenn man geschmolzenen Schwefel in dünnem Strahle in kaltes Wasser giesst, so erhält man eine schwammige, braune, plastische, knetbare Masse, welche ihre Weichheit einige Zeit lang behält: den amorphen, plastischen Schwefel, dessen specif. Gewicht 1,957 ist, während das des krystallisirten 2,0454 beträgt. Derselbe nimmt nach einigen Tagen die Härte und Sprödigkeit des gewöhnlichen Schwefels an. Wird der weiche Schwefel bis auf 100° C. erwärmt, so erstarrt er in wenig Augenblicken. Der Schwefel erscheint daher in drei allotropischen Zuständen:

Amorpher, plastischer Schwefel.

1. octaëdrischer Schwefel, α Schwefel genannt,
2. prismatischer Schwefel, β Schwefel „
3. amorpher Schwefel, γ Schwefel „

Allotropische Zustände des Schwefels.

Wenn der Schwefel aus gewissen seiner chemischen Verbindungen durch Säuren gefällt wird, so scheidet er sich in Gestalt eines graulich-weissen, sehr feinen, leichten Pulvers aus, welches unter dem Namen Schwefelmilch, *Lac sulphuris praecipitatum*, in der Pharmacie bekannt ist. Zuweilen aber wird er durch Zersetzung seiner Verbindungen, namentlich der Schwefelmetalle durch Säuren, in der Gestalt einer grauen schwammigen, zähen Masse erhalten.

Schwefelmilch.

Der Schwefel ist Nichtleiter der Elektrizität und schlechter Wärmeleiter. Eine Stange desselben, in der warmen Hand gehalten, lässt ein eigenthümlich knisterndes Geräusch hören, gerieben wird er sehr stark elektrisch.

Wasser löst, wie bereits weiter oben erwähnt wurde, den Schwefel nicht auf, Alkohol, Aether, ätherische Oele, Ammoniak lösen ihn schwierig, ebenso fette Oele, dagegen wird er von Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel, welche beiden Stoffe seine besten Lösungsmittel sind, reichlich aufgenommen; doch ist zu bemerken, dass nach starkem Erhitzen rasch abgekühlter Schwefel in Schwefelkohlenstoff sich nicht löst. Schmilzt man solchen Schwefel und lässt ihn langsam abkühlen, so wird er wieder löslich.

Die besten Lösungsmittel für Schwefel sind Schwefelkohlenstoff und Chlorschwefel.

Aus der Auflösung in Schwefelkohlenstoff krystallisirt er beim freiwilligen Verdunsten der Lösung in Rhomben-octaëdern des vierten Krystallsystems.

Der Schwefel ist ein brennbarer Körper, d. h. er vermag sich mit Sauerstoff unter Licht- und Wärmeentwicklung zu vereinigen. Wenn

Beim Verbrennen des Schwefels wird schweflige Säure gebildet,

mit einigen Metallen verbindet er sich unter Feuererscheinung.

Vorkommen.

Im Mineralreiche.

Im Pflanzenreiche.

Im Thierreiche.

Gewinnung.

der Schwefel an der Luft erhitzt wird, so entzündet er sich und verbrennt mit blassblauer Flamme zu schwefliger Säure, der der bekannte Geruch des brennenden Schwefels zukommt. Auch bei dem Verbrennen des Schwefels in Sauerstoffgas wird nur schweflige Säure gebildet. Der Schwefel hat nächst dem Sauerstoff wohl die grösste Affinität zu anderen Elementen und vereinigt sich mit den meisten Metalloiden und Metallen oft in mehreren Verhältnissen. Mit den meisten Metallen verbindet sich der Schwefel sehr leicht, mit einigen sogar unter Licht- und Wärmeentwicklung, Kupfer und Silber verbrennen in Schwefeldampf, wie Eisen im Sauerstoffgas.

Vermöge seiner Eigenschaft, brennend der atmosphärischen Luft den Sauerstoff rascher und vollständiger als ein anderer Körper zu entziehen und dabei eine Gasart, die schweflige Säure, zu bilden, welche die Verbrennung der Körper nicht unterhält (siehe unten), kann brennender Schwefel als feuerlöschendes Mittel benutzt werden, namentlich bei Schornsteinbränden.

Vorkommen. Der Schwefel findet sich in der Natur sehr verbreitet, und zwar theils frei als solcher, theils an andere Elemente chemisch gebunden. Der freie, gediegene Schwefel findet sich im Mineralreiche vorzugsweise im Flötzgebirge, im Kalkstein, Gyps und Mergel, zuweilen ganz rein und in sehr regelmässigen Krystallen, zuweilen innig gemengt mit erdigen Massen. Die Hauptfundorte des krystallisirten sind bei Urbino, Reggio in Italien, Girgenti in Sicilien, Radoboy in Croatien, — des erdigen: Italien, Mähren und Polen. In vulkanischen Gegenden findet er sich als ein Product der vulkanischen Thätigkeit an den Kratern erloschener Vulkane, den sogenannten Solfataren, so namentlich in Sicilien, aus welchem Lande nahezu $\frac{9}{10}$ des technisch angewandten Schwefels kommen. Die häufigsten im Mineralreiche vorkommenden Verbindungen des Schwefels sind gewisse Schwefelmetalle, die in der Mineralogie unter den Namen Kiese und Blenden bekannten Mineralien, sowie gewisse schwefelsaure Salze, worunter in erster Linie der ganze Gebirge bildende Gyps zu nennen ist. — Im Pflanzenreiche und Thierreiche findet sich kein gediegener Schwefel, wohl aber an andere Elemente gebunden. Im Pflanzenreiche ist der Schwefel Bestandtheil der in den Pflanzen sehr verbreiteten eiweissartigen Körper, sowie gewisser flüchtiger, durchdringend riechender und blasenziehender Oele, wie des Senföls, Knoblauch-, Cochlearia- und Stinkasantöls; ferner ist er in den Pflanzensäften in der Form gewisser schwefelsaurer Salze enthalten. Im Thierreiche findet er sich ebenfalls als Bestandtheil der eiweissartigen Körper: der sogenannten Blutbildner, des Eiweiss- und Faserstoffs, der leimgebenden Gewebe, der Muskeln, der Haare, ferner als integrirender Bestandtheil gewisser wichtiger Gallenstoffe und anderer schwefelhaltiger Körper, wie z. B. des Cystins, endlich ebenfalls in der Form schwefelsaurer Salze.

Gewinnung. Der Schwefel wird im Grossen durch Reinigung des natürlich vorkommenden Schwefels gewonnen. Dies geschieht durch eine

dopp
kom
der
Schw
bei w
der
Auch
Eisen
Stoff
Selen
tion
lium
etwa
schen
mit

alle
Zusa

S₂
S₈
S₈
S₈
S₈
S₈
S₈

wie
Sch
zeic
wo
nur
die

doppelte Destillation, von welcher die eine an Ort und Stelle sehr unvollkommen ausgeführt wird und den rohen Schwefel des Handels liefert, der noch 10 bis 15 Proc. erdiger Verunreinigungen enthält. Dieser rohe Schwefel wird hierauf gewöhnlich einer zweiten Destillation unterworfen, bei welcher er je nach Umständen entweder als Stangenschwefel, oder in der Form eines gelben Pulvers, der Schwefelblumen, erhalten wird. Auch aus Schwefelkies, einer als Mineral vorkommenden Verbindung des Eisens mit Schwefel, wird durch Destillation Schwefel gewonnen.

Der im Handel vorkommende Schwefel ist zuweilen mit fremdartigen Stoffen verunreinigt. Die gewöhnlichen derartigen Verunreinigungen sind Selen und Schwefelarsen; eine in spanischem Rohschwefel, durch Destillation kupferhaltiger Schwefelkiese erhalten, vorkommende ist die mit Thallium, einem neuen Metalle. Die käuflichen Schwefelblumen reagiren von etwas anhängender Schwefelsäure gewöhnlich etwas sauer. Durch Waschen können sie davon befreit werden, indem man sie nämlich wiederholt mit Wasser abspült. (*Flores sulfuris loti* der Pharmacie.)

Der Schwefel ist schon seit den ältesten Zeiten bekannt.

Verunreinigungen des im Handel vorkommenden Schwefels.

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

Man kennt bis jetzt sieben Oxydationsstufen des Schwefels, welche alle den Charakter von Säuren besitzen. Diese Oxyde haben folgende Zusammensetzung:

Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff.

| | Schwefel | Sauerstoff |
|--|----------|------------|
| S_2O_2 = Dithionige Säure, Unterschweifige Säure | 32 | : 16 |
| S_5O_5 = Pentathionsäure | 80 | : 40 |
| S_4O_5 = Tetrathionsäure | 64 | : 40 |
| S_3O_5 = Trithionsäure | 48 | : 40 |
| $S O_2$ = Monothionige Säure, Schweflige Säure . | 16 | : 16 |
| S_2O_5 = Dithionsäure, Unterschweifelsäure | 32 | : 40 |
| $S O_3$ = Schwefelsäure, Monothionsäure | 16 | : 24 |

In diesen Verbindungen tritt das Gesetz der multiplen Proportionen wieder deutlich zu Tage. Ihre Bezeichnungen sind abgeleitet von $\theta\epsilon\iota\omicron\nu$, Schwefel, unter Vorsetzung der die Anzahl der Schwefeläquivalente bezeichnenden griechischen Zahlwörter und Anfügung der Endsylben ige, wo dies den Principien der älteren Nomenclatur entspricht. Wir werden nur die wichtigeren dieser Verbindungen eingehend besprechen. Es sind die unterschweifige, schweflige, Unterschweifel- und Schwefelsäure.

Schweflige Säure. Monothionige Säure.

Formel SO_2 . Aeq. 32. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 50,0, Sauerstoff 50,0.
 Specif. Gewicht 2,247 (Atmosph. Luft = 1), der liquiden 1,49 (Wasser = 1).

Eigenschaf-
ten.

Die schweflige Säure stellt unter gewöhnlichen Temperatur- und Druckverhältnissen ein farbloses Gas dar von dem bekannten erstickenden Geruche des brennenden Schwefels. Es besitzt einen sehr unangenehmen, lange haftenden Geschmack und wirkt sehr nachtheilig auf die Respirationsorgane ein, bewirkt sehr heftigen Husten und kann selbst Erstickungszufälle veranlassen. Thiere sterben in diesem Gase. Ebenso wenig wie die Respiration unterhält es die Verbrennung der Körper. Brennende Körper verlöschen in diesem Gase augenblicklich (daher die Anwendung brennenden Schwefels als Feuerlöschmittel).

Das schwefligsaure Gas ist coercibel. Schon bei -10°C . und ohne Anwendung stärkeren Druckes, ebenso aber auch ohne Anwendung von Kälte bei einem Drucke von 3 Atmosphären wird es zu einer dünnen, farblosen Flüssigkeit verdichtet, welche bei ihrer Verdunstung eine Kälte von -50°C . bis -60°C . erzeugt und bei -75°C . krystallinisch erstarrt. Das specifische Gewicht der liquiden schwefligen Säure ist = 1,49.

Liquide
schweflige
Säure.

Von Wasser wird das schwefligsaure Gas in grosser Menge absorbirt, und zwar vermag Wasser von 8°C . sein 58,6faches Volumen an diesem Gase aufzunehmen. Die Auflösung desselben in Wasser, die wässrige schweflige Säure, besitzt Geruch und Geschmack der gasförmigen, nimmt aber an der Luft sehr rasch Sauerstoff auf und verwandelt sich in Schwefelsäure. Sowohl in gasförmigem Zustande, als auch in wässriger Lösung besitzt die schweflige Säure die Eigenschaft, auf viele gefärbte Pflanzen- und Thierstoffe bleichend zu wirken, die Farbe der entfärbten Stoffe wird aber durch Behandlung mit stärkeren Säuren, Aether, ätherischen Oelen, Benzol und anderen Stoffen mehr, wieder hergestellt. Wegen dieser bleichenden Eigenschaften der schwefligen Säure werden die Dämpfe brennenden Schwefels als Bleichmittel bei Strohgeflechten und bei Seiden- und Wollenzeugen, und zum sogenannten Schwefeln (Bleichen) des Hopfens angewandt.

Wässrige
schweflige
Säure.

Hydrat der
schwefligen
Säure.

Setzt man eine concentrirte Lösung von schwefliger Säure in Wasser längere Zeit einer Temperatur von 0° aus, oder leitet man schwefligsaures Gas in Wasser, welches durch Einstellen in Eis oder Schnee erkältet ist, so bildet sich eine blättrig-krystallinische Masse, eine chemische Verbindung der schwefligen Säure mit Wasser, ein Hydrat, welches nach der Formel $\text{SO}_2, 15 \text{HO}$ zusammengesetzt ist. Bei $+4^\circ \text{C}$. schmelzen diese Krystalle unter Entweichen von schwefligsaurem Gas. Dieses Hydrat scheint sich auch beim Erkälten von feuchtem schwefligsaurem Gas und beim Verdampfen der liquiden schwefligen Säure zu bilden.

Die schweflige Säure wird durch Glühhitze nicht zersetzt. Erhitzt man wässrige schweflige Säure in einem zugeschmolzenen Glasrohr bis auf 200° C., so zerfällt sie in Schwefelsäure und Schwefel. Ist zugleich ein Metall zugegen, so bildet sich Schwefelmetall. Zum Sauerstoff besitzt sie unter gewissen Bedingungen grosse Affinität, indem sie sich damit zu Schwefelsäure höher oxydirt, doch bleiben trockenes schwefligsaures Gas und trockenes Sauerstoffgas gemengt, ohne alle Einwirkung auf einander. Leitet man aber ein Gemenge beider Gase durch eine glühende, mit Platinschwamm gefüllte Röhre, so vereinigen sie sich zu Schwefelsäureanhydrid. Ebenso nimmt die schweflige Säure in wässriger Lösung sehr rasch Sauerstoff auf, und verwandelt sich dadurch in eine verdünnte Auflösung von Schwefelsäure. Auch durch andere Oxydationsmittel wird die schweflige Säure in Schwefelsäure übergeführt, so durch Salpetersäurehydrat, Jodsäure, gewisse Metalloxyde. Bleisuperoxyd mit dem trockenen Gase zusammengebracht, erglüht von selbst und wird zu weissem schwefelsauren Bleioxyd ($\text{PbO}_2 + \text{SO}_2 = \text{PbO}, \text{SO}_2$). Die schweflige Säure ist überhaupt eines der kräftigsten Desoxydations- oder Reduktionsmittel.

Die schweflige Säure ist ein sehr kräftiges Reduktionsmittel.

Mit Chlor vereinigt sich die schweflige Säure zu einer nach der Formel SO_2, Cl zusammengesetzten Verbindung, dem Sulfurylchlorid, einer farblosen beweglichen Flüssigkeit, die bei 77° C. siedet, und durch Wasser sogleich in Schwefelsäure und Salzsäure zerfällt.

Die schweflige Säure bildet mit den Basen die schwefligsauren Salze, in welchen der Sauerstoffgehalt der Basis halb so gross ist, wie der der Säure. Durch stärkere Säuren, wie Schwefelsäure etc., werden sie unter Aufbrausen und Entwicklung von schwefligsaurem Gas zersetzt. Sie gehört demnach zu den schwächeren Säuren.

Schwefligsaure Salze.

Vorkommen. Die schweflige Säure wird aus manchen Vulkanen als Gas in beträchtlicher Menge ausgestossen. Wenn man berücksichtigt, dass sich der natürlich vorkommende Schwefel vorzugsweise in der Nähe von Vulkanen findet, und dass die schweflige Säure das Verbrennungsproduct des Schwefels ist, so kann man über die Entstehung der vulkanischen schwefligen Säure nicht im Zweifel sein.

Vorkommen.

Darstellung. Die Methoden zur Darstellung der schwefligen Säure lassen sich auf zwei Principien zurückführen: 1. man oxydirt den Schwefel zu schwefliger Säure, a. durch Verbrennen des Schwefels in der Luft oder im Sauerstoffgase, b. durch Erhitzen von Mangansuperoxyd oder Braunstein mit Schwefel ($2 \text{MnO}_2 + \text{S} = 2 \text{MnO} + \text{SO}_2$), von Kupferoxyd mit Schwefel ($2 \text{CuO} + 2 \text{S} = \text{Cu}_2\text{S} + \text{SO}_2$); oder 2. man reducirt die Schwefelsäure zu schwefliger Säure a. durch Metalle, wie Kupfer, Quecksilber ($\text{Cu} + 2 \text{SO}_3, \text{HO} = \text{CuO}, \text{SO}_3 + \text{SO}_2 + 2 \text{HO}$), oder b. durch Kohle oder durch Schwefel.

Darstellung.

Die Gemenge von Braunstein oder Kupferoxyd und Schwefel, oder von Schwefelsäure und Metallen müssen erhitzt werden. Will man die schweflige Säure als Gas auffangen, so muss dies über Quecksilber gesche-

hen, da sie von Wasser begierig absorbirt wird; zur Darstellung der liquiden schwefligen Säure muss das Gas von Schwefelsäure, die bei der Darstellung desselben aus Schwefelsäure und Metallen in Spuren mit übergerissen wird, und von Wasser befreit, und hierauf durch ein in einer Kältemischung stehendes Gefäss geleitet werden, wo es sich verdichtet. Zur Darstellung der wässrigen schwefligen Säure leitet man das Gas in frisch ausgekochtes destillirtes Wasser, welches die Gefässe nahezu erfüllt, bis zur Sättigung rasch ein, und bewahrt die gesättigte Lösung in völlig gefüllten Flaschen auf.

Volumver-
hältnisse.

Wenn Schwefel in Sauerstoff verbrannt wird, so ändert sich das Volumen des Gases nicht. Es muss sonach das schwefligsaure Gas ein ihm gleiches Volumen Sauerstoff enthalten.

Ein Volumen schwefligsauren Gases wägt 2,247

Zieht man davon ab ein Volumen Sauerstoff 1,106

so bleibt als Rest 1,141.

Ein Volumen Schwefeldampf wägt 2,2000. Theilen wir diese Zahl durch 2, so haben wir:

$$\frac{2,2000}{2} = 1,100,$$

eine Zahl, welche mit 1,141 so ziemlich stimmt; es würde demnach die gasförmige schweflige Säure enthalten:

$\frac{1}{2}$ Vol. Schwefeldampf . . . 1,100

1 „ Sauerstoff 1,106

1 Vol. schweflige Säure . . . 2,206.

Der Grund, warum die berechnete Dichtigkeit des schwefligsauren Gases von der gefundenen etwas mehr abweicht, wie in anderen Fällen, ist in dem Umstande zu suchen, dass das schwefligsaure Gas als ein sehr leicht verdichtbares dem Mariotte'schen Gesetze nicht genau folgt, und sonach sein Volumen nicht genau proportional ist dem Drucke, unter dem es sich befindet. Es zieht sich nämlich bei einem gewissen Drucke etwas stärker zusammen, als diesem Verhältnisse entspricht. Eine ähnliche Abweichung vom Mariotte'schen Gesetze zeigen alle coercible Gase, und um so mehr, je näher ihrem Verdichtungspunkte sie sich befinden. Auch der Ausdehnungscoefficient des schwefligsauren Gases ist dem zu Folge von dem der atmosphärischen Luft und anderer permanenter Gase etwas abweichend.

Aus der vorstehenden Betrachtung erhellt ausserdem, dass $\frac{1}{2}$ Volumen Schwefeldampf genau so viel wägt, wie 1 Volumen Sauerstoffgas, demnach ist 1 Volumen Schwefeldampf noch einmal so schwer, wie 1 Volumen Sauerstoff, das ist aber das Verhältniss der Aequivalente 16 und 8.

Schwefelsäureanhydrid.

Formel SO_3 . Aeq. 40. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 40, Sauerstoff 60.
 Specif. Gewicht 1,9546 (Wasser = 1).

Das Schwefelsäureanhydrid stellt eine weisse, schnee- oder amianth-ähnliche, aus feinen glänzenden Nadeln bestehende Masse dar, welche an der Luft dicke weisse Dämpfe ausstösst, indem sie eine sehr bedeutende Dampftension besitzt, d. h. schon bei gewöhnlicher Temperatur grosse Neigung zeigt, Gasegestalt anzunehmen. Sie ist leicht schmelzbar, allein über Schmelzpunkt und Siedepunkt stimmen die Angaben der Beobachter nicht überein. Die wasserfreie Schwefelsäure zieht, wie alle Anhydride, mit grösster Begierde Wasser auch aus der Luft an, vereinigt sich mit selbem chemisch und verwandelt sich dadurch in Schwefelsäurehydrat. Wirft man etwas davon in Wasser, so entsteht ein Geräusch, wie wenn man ein glühendes Eisen eingetaucht hätte. Bei der Vereinigung des Schwefelsäureanhydrids mit Wasser wird eine beträchtliche Menge Wärme entwickelt. Lässt man einen Tropfen Wasser in eine Flasche mit wasserfreier Schwefelsäure fallen, so findet Lichtentwicklung und Explosion statt. Mit Chlornatrium der Destillation unterworfen, gibt das Schwefelsäureanhydrid eine Verbindung von der Formel $\text{S}_2\text{O}_5\text{Cl}$ die Monochlorschwefelsäure, eine farblose ölige Flüssigkeit von 145°C . Siedepunkt und 1,762 specif. Gewicht. Durch trockenes Schwefelwasserstoffgas wird das Schwefelsäureanhydrid sogleich zerlegt, es bildet sich Wasser, und Schwefel scheidet sich ab, der in der überflüssigen Säure sich mit blauer Farbe löst, und damit schweflige Säure bildet; es röthet in vollkommen trockenem Zustande Lackmuspapier nicht, und verbindet sich mit Schwefel und Jod. In Schwefelkohlenstoff ist es löslich. Es ist höchst ätzend und giftig.

Eigenschaft.

Darstellung. Man erhält die wasserfreie Schwefelsäure durch vorsichtige Destillation des sogenannten Nordhäuser-Vitriolöls in einer Retorte mit abgekühlter Vorlage; ferner indem man trockenes schwefligsaures und Sauerstoffgas gleichzeitig über erhitzten Platinschwamm leitet; oder endlich durch Erhitzen von gewissen sauren schwefelsauren Salzen, wie z. B. des sauren schwefelsauren Natrons.

Darstellung.

Schwefelsäure. Schwefelsäurehydrat.
(Monothionsäure.)

Formel $\text{SO}_3, \text{H}_2\text{O}$, oder SO_4, H . Aeq. 49. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 32,6; Sauerstoff 65,3; Wasserstoff 2,1, oder Schwefelsäure 81,63; Wasser 18,37.
 Specif. Gewicht bei 0° 1,854 (Wasser = 1).

Das Schwefelsäurehydrat ist eine farblose, wasserhelle, schwere ölige Flüssigkeit ohne Geruch, und an der Luft keinen Rauch ausstossend. Sie

Eigenschaft.

Die Schwefelsäure wirkt zerstörend auf organische Stoffe.

ist nahezu noch einmal so schwer als Wasser, indem ihr spezifisches Gewicht 1,854 beträgt, und übt auf organische, ebensowohl pflanzliche wie thierische Stoffe eine rasch zerstörende Einwirkung aus. Sie gehört aus diesem Grunde zu den nur mit grosser Vorsicht zu handhabenden Stoffen. Das Schwefelsäurehydrat ist destillirbar, d. h. es kann durch Erwärmung in Dampf verwandelt werden, allein sein Siedepunkt liegt sehr hoch, nämlich bei $+338^{\circ}\text{C}$. und es findet bei dieser Temperatur immer eine partielle Zersetzung statt, indem etwas Schwefelsäureanhydrid entweicht, und dann eine Säure von 98,7 Proc. Schwefelsäurehydrat überdestillirt. Auch in den festen Aggregatzustand kann die Schwefelsäure übergeführt werden; wird sie nämlich unter 0° abgekühlt, so gefriert sie und stellt dann oft regelmässige sechsseitige Prismen dar. Die concentrirte Schwefelsäure, sowie sie in den Handel kommt, ist kein reines Schwefelsäurehydrat, sondern enthält etwa $\frac{1}{12}$ Aequivalent Wasser mehr als dem Hydrate entspricht. Kühlt man eine derartige Säure unter 0° ab, so bilden sich Krystalle des reinen Schwefelsäurehydrats; dieses einmal fest gewordene schmilzt dann erst bei $+10,5^{\circ}\text{C}$. Einmal geschmolzen bleibt es auch unter 0° noch flüssig, erstarrt aber sogleich, wenn man etwas krystallisirtes Hydrat in die geschmolzene Masse wirft, wobei die Temperatur auf $10,5^{\circ}\text{C}$. steigt.

Bedeutende wasserentziehende Kraft derselben.

Eine der hervorragendsten Eigenschaften des Schwefelsäurehydrats ist seine grosse Begierde, Wasser anzuziehen. In der That ist diese Neigung so gross, dass es auch der Luft ihren Wasserdampf fortwährend entzieht, indem es dabei natürlich immer wässriger wird und in dem Maasse, als letzteres der Fall ist, vermindert sich natürlich seine wasserentziehende Kraft. In einem abgeschlossenen Raume kann durch Schwefelsäure Luft vollständig getrocknet werden, und ebenso verlieren Gase, wenn sie mit Wasserdampf gemengt durch Schwefelsäure geleitet werden, letzteren dadurch vollständig, d. h. werden getrocknet. Auch die Zerstörung organischer Stoffe durch Schwefelsäure beruht zunächst auf ihrer grossen Begierde, Wasser anzuziehen. Die meisten organischen Stoffe zählen zu ihren Bestandtheilen Wasserstoff und Sauerstoff. Kommt nun Schwefelsäure mit solchen Substanzen in Berührung, so entzieht sie ihnen Wasserstoff und Sauerstoff, welche beiden Stoffe, sich zu Wasser vereinigend, von der Schwefelsäure aufgenommen werden, während der Kohlenstoff zum Theil als solcher, zum Theil in Form einer kohlenstoffreicheren Verbindung mit dem rückständigen Wasser- und Sauerstoff als schwarzbraune Substanz abgeschieden wird. Daher rührt es, dass Kork, Holz und andere Substanzen geschwärzt, verkohlt werden, wenn man sie in Schwefelsäure taucht, und auf demselben Grunde beruht die braune Färbung, welche die Säure annimmt, wenn sie in mit Korkpfropfen verschlossenen Gefässen aufbewahrt wird, oder mit Staub u. dgl. in schlecht oder nicht verschlossenen Gefässen in Berührung kommt. Mit Wasser vermischt sich das Schwefelsäurehydrat in allen Verhältnissen, dabei aber findet beträchtliche Erhitzung statt, welche beim Vermischen der stärksten Säure bis zum Aufkochen und Umherspritzen sich steigern kann. Wenn man das Wasser

Daher ihre Anwendung zum Trocknen,

daher auch zum Theil ihre zerstörende Einwirkung auf organische Stoffe.

Sie vermischt sich mit Wasser unter bedeutender Erhitzung

in die Schwefelsäure giesst, so erfolgt dies fast unfehlbar; es ist deshalb praktische Regel, wenn Gemische von Schwefelsäure und Wasser zu bereiten sind, die Säure in dünnem Strahle unter beständigem Umrühren in das Wasser zu giesen, wo die Erhitzung nicht so plötzlich stattfindet. Noch eine andere bemerkenswerthe Erscheinung findet beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser statt. Das Volumen solcher Gemische ist nämlich nicht gleich der Summe der Volumina der Mischbestandtheile, sondern etwas kleiner, es findet dabei, wie man sagt, Contraction statt. Dieselbe beträgt, wenn man genau gleiche Raumtheile Schwefelsäurehydrat und Wasser mengt und das Gemisch auf seine ursprüngliche Temperatur sich abkühlen lässt, $\frac{29}{1000}$, oder, was dasselbe ist, 50 Raumtheile Schwefelsäure und 50 Raumtheile Wasser gemengt geben nicht 100 Raumtheile, sondern nur 97,1. Gemische von Schwefelsäurehydrat und Wasser heissen im Allgemeinen verdünnte Schwefelsäure, allein einige Erscheinungen haben die Chemiker veranlasst, anzunehmen, dass das Schwefelsäurehydrat sich nicht allein mit Wasser mischen, sondern sich auch mit bestimmten Mengen Wassers noch weiter chemisch vereinigen könne. So findet man z. B., dass wenn man 100 Thle. Säure mit 18,4 Thln. Wasser vermischt, einer Menge, welche das Schwefelsäurehydrat genau schon enthält, eine Säure entsteht, die ein spezifisches Gewicht von 1,78 zeigt und bei $+4^{\circ}\text{C}$. krystallisirt. Diese Säure betrachtete man daher als ein zweites Hydrat der Schwefelsäure, welches der Formel $\text{SO}_3, 2\text{HO}$ entsprechen würde. Ausserdem nahm man noch folgende Verbindungen der Schwefelsäure mit Wasser an: $\text{SO}_3, 3\text{HO}$ und $2\text{SO}_3, \text{HO}$, letztere ist ebenfalls bei 0° krystallisirbar. Man hat alle diese zum Theil noch hypothetischen Verbindungen Hydrate genannt. Es scheint in ihnen aber das Wasser eher die Rolle zu spielen, welche dem Krystallwasser in den Salzen zukömmt und ist jedenfalls sehr lose gebunden. Erhitzt man solche Säuren mit höherem Wassergehalt, so geht zuerst nur Wasser mit wenig Schwefelsäure über, es steigt der Siedepunkt fortwährend, während verdünntere Säure übergeht, bis der Rückstand in der Retorte die Concentration von 98,7 p.C. Schwefelsäurehydrat erreicht hat, dann geht bei der constant bleibenden Temperatur von 338°C . die Säure von der angegebenen Stärke über.

Durch Vermischung des Schwefelsäurehydrats mit Wasser sinkt der Siedepunkt der Säure und vermindert sich ihr spezifisches Gewicht. Nach vorhandenen Tabellen kann man aus dem spezifischen Gewichte einer verdünnten Schwefelsäure ihren Gehalt an Schwefelsäurehydrat ohne Schwierigkeit finden.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren und röthet selbst nach dem Verdünnen mit ihrem 1000fachen Volumen Wasser Lackmus noch ganz deutlich; theils wegen ihrer Stärke, d. h. ihrer starken Affinität zu den Basen, theils wegen ihres hohen Siedepunktes treibt sie die meisten anderen Säuren aus ihren Verbindungen aus, so namentlich, wie wir bereits gesehen haben, auch die Salpetersäure.

Die Schwefelsäure wird wegen ihrer ausserordentlich ausgedehnten

und Contraction des Volumens des Gemisches.

Verdünnte Schwefelsäure.

Verschiedene Hydrate der Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren.

Englische
Schwefel-
säure und
Nordhäu-
ser Vitriolöl.

Anwendungen in grossen Quantitäten in den Handel gebracht und zwar als sogenannte englische Schwefelsäure und Nordhäuser Schwefelsäure oder Vitriolöl. Die englische Schwefelsäure des Handels ist ein mehr oder weniger verunreinigtes Schwefelsäurehydrat mit etwas mehr Wasser, als einem Aequivalent entspricht. Durch hineingefallenen Staub u. dgl. ist sie gewöhnlich gelblich gefärbt. Das Nordhäuser Vitriolöl dagegen, eine braune, schwere ölige Flüssigkeit von 1,9 specif. Gew., stösst an der Luft dicke weisse Dämpfe aus und ist ein Gemenge von Schwefelsäureanhydrid und Schwefelsäurehydrat, und wahrscheinlich auch der Verbindung $2\text{SO}_3, \text{HO}$; wenigstens scheidet sich diese Verbindung aus dem Nordhäuser Vitriolöl in grossen Krystallen aus, wenn dasselbe unter 0° abgekühlt wird. Die weissen Dämpfe, welche diese Säure, die deshalb auch rauchende Schwefelsäure genannt wurde, ausstösst, sind wasserfreie Schwefelsäure, und durch gelindes Erwärmen kann ihr diese vollständig entzogen werden. Hierauf beruht eine Methode der Darstellung des Schwefelsäureanhydrids.

Zersetzun-
gen der
Schwefel-
säure.

Durch einige Metalloide und Metalle kann der Schwefelsäure ein Theil oder aller Sauerstoff entzogen werden. So wird sie beim Erwärmen mit einigen Metallen, wie Kupfer, Quecksilber und Silber, zum Theil in schweflige Säure verwandelt, während der unzersetzte Antheil der Schwefelsäure mit den gebildeten Oxyden Salze bildet; auch durch Erwärmen mit Kohle wird sie zu schwefliger Säure reducirt, Phosphor entzieht ihr beim Erhitzen den Sauerstoff vollständig, während sich der Schwefel abscheidet. Durch starke galvanische Ströme scheint sie in Schwefel und Sauerstoff zu zerfallen. Auch durch Wasserstoff in Ausscheidungszustand, wird die Schwefelsäure und zwar zu Schwefelwasserstoff reducirt; lässt man nämlich auf Zink und Wasser concentrirte Schwefelsäure einwirken, so ist das entwickelte Wasserstoffgas mit Schwefelwasserstoff gemischt. Eine verdünntere Säure wird unter diesen Umständen nicht reducirt.

Vorkom-
men.

Vorkommen. Im freien unverbundenen Zustande findet sich die Schwefelsäure in einigen Flüssen Amerikas, so namentlich im Rio vinagre, in einigen Gewässern Tennesseees und Javas, — im Thierreiche merkwürdiger Weise als Bestandtheil des Secrets der Speicheldrüsen von *Dolium Galia*, einer namentlich in Sicilien vorkommenden Schneckenart. Es bedarf aber wohl kaum der Erwähnung, dass in allen Fällen die in der Natur vorkommende freie Schwefelsäure eine nur sehr verdünnte, d. h. in vielem Wasser aufgelöste ist. An Basen gebunden, in der Form schwefelsaurer Salze, ist die Schwefelsäure in allen drei Naturreichen verbreitet und zwar im Mineralreiche vorzugsweise als Gyps, Schwerspath und Cölestin, von welchen ersterer ganze Gebirge bildet, im Pflanzen- und Thierreiche allgemein in den Ernährungsflüssigkeiten, den Pflanzensäften, dem Blute und seinen Derivaten, meistens in der Form schwefelsaurer Alkalien.

Darstellung.

Darstellung. Die Darstellung des Schwefelsäurehydrats wird für gewöhnlich nicht in den chemischen Laboratorien vorgenommen, sondern dieselbe geschieht fabrikmässig im Grossen (eine einzige Fabrik liefert oft

30,000 Ctr. jährlich) und die so in den Handel gebrachte Schwefelsäure führt den Namen englische Schwefelsäure, weil die erste derartige Fabrik in England angelegt wurde.

Darstellung
der engli-
schen
Schwefel-
säure.

Die Schwefelsäuregewinnung im Grossen beruht darauf, dass zwar durch Verbrennung von Schwefel allein keine Schwefelsäure erhalten wird, sondern nur schweflige Säure, dass aber die durch Verbrennen des Schwefels erhaltene schweflige Säure, wenn sie mit atmosphärischer Luft und Wasser in Berührung kommt, allmählich, bei Gegenwart aber von energischeren Oxydationsmitteln, wie Salpetersäure, Untersalpetersäure, sehr rasch in wasserhaltige Schwefelsäure übergeführt wird.

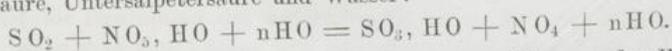
Theorie des
Verfahrens.

Bei der fabrikmässigen Gewinnung der Schwefelsäure wird die durch Verbrennen von Schwefel oder von Schwefelkiesen erzeugte schweflige Säure gleichzeitig mit atmosphärischer Luft, Salpetersäuredampf und Wasserdampf in innen mit Blei ausgelöthete, aus Holz gezimmerte Kammern geleitet (sogenannte Bleikammern), in welchen die Oxydation der schwefligen Säure sofort stattfindet. Die gebildete, natürlich sehr verdünnte Schwefelsäure schlägt sich als Regen nieder und sammelt sich am Boden der Kammern an. Man wendet gewöhnlich eine Reihe zusammenhängender Bleikammern an, so dass die Gase längere Zeit mit einander in Berührung bleiben und vollständiger aufeinander einwirken können. Bleiplatten werden deshalb zur Ausfütterung der Kammern verwendet, weil das Blei ein Metall ist, welches von verdünnter Schwefelsäure so gut wie nicht angegriffen wird.

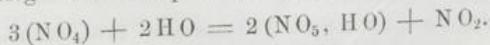
Wenn der Process einige Zeit im Gange war und sich eine genügende Menge von Schwefelsäure auf dem Boden der Kammer angesammelt hat, so wird dieselbe, die sehr wasserhaltig und überdiess durch Salpetersäure und Untersalpetersäure verunreinigt ist, in flachen Bleipfannen eingedampft, bis sie so concentrirt geworden ist, dass sie Blei angreifen würde, worauf die weitere Concentration in Glasretorten oder Platinkesseln geschieht.

Der bei der Schwefelsäuregewinnung stattfindende Vorgang lässt sich durch folgende Formelgleichungen ausdrücken:

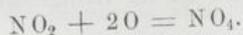
I. Salpetersäurehydrat, schweflige Säure und Wasser geben Schwefelsäure, Untersalpetersäure und Wasser:



II. Untersalpetersäure in Berührung mit warmem Wasser oder Wasserdampf zerlegt sich in Salpetersäurehydrat und Stickoxyd:



III. Stickoxyd mit atmosphärischer Luft gemengt gibt Untersalpetersäure:



Man sieht hieraus, dass sich die durch Oxydation der schwefligen Säure reducirte Salpetersäure immer wieder regenerirt, indem durch den stets vorhandenen Wasserdampf die Untersalpetersäure

in Salpetersäure und Stickoxyd verwandelt wird, welches letzteres bei Gegenwart von überschüssiger atmosphärischer Luft wieder zu Untersalpetersäure wird und so geht der Process fort und fort, und es erklärt sich hieraus, warum eine verhältnissmässig geringe Menge Salpetersäure hinreicht, um grosse Quantitäten schwefliger Säure in Schwefelsäure zu verwandeln.

Die auf die besprochene Weise gewonnene Schwefelsäure ist noch etwas wasserhaltiger, als dem Hydrat entspricht, und überdies durch verschiedene Stoffe, wie schwefelsaures Bleioxyd, arsenige Säure und andere Beimengungen verunreinigt. Durch Destillation wird sie reiner erhalten.

Wenn es bei der Fabrikation der englischen Schwefelsäure in den Bleikammern an Wasser fehlt, so bilden sich die sogenannten Bleikammerkrystalle, die oft eine beträchtliche Grösse erreichen. Ueber die Zusammensetzung dieser Krystalle herrscht noch einige Unsicherheit. Es ist nämlich noch nicht ausgemacht, ob sie als eine Verbindung von Schwefelsäure mit salpetriger Säure: $2\text{SO}_3, \text{NO}_3, \text{HO}$, oder auch $\text{SO}_3, \text{HO} \cdot \text{SO}_3, \text{NO}_3$, — oder mit Untersalpetersäure nach der Formel $\text{SO}_3, \text{HO} \cdot \text{SO}_3 \cdot \text{NO}_3$ zusammengesetzt, zu betrachten sind. Durch Wasser zerfallen sie unter Aufbrausen in Schwefelsäurehydrat und salpetrige oder Untersalpetersäure. Ihre Bildung ist im Fabrikbetriebe möglichst zu vermeiden, denn wenn sie durch Wasser nicht alsbald zerlegt werden, so lösen sie sich auf, und verunreinigen die Säure; ausserdem wird dadurch eine gewisse Menge salpetriger Säure unwirksam.

Darstellung
des Nord-
häuser Vi-
triolöls.

Die sogenannte rauchende Schwefelsäure oder das Nordhäuser Vitriolöl wird durch gelindes Glühen eines Salzes der Schwefelsäure, des schwefelsauren Eisenoxyduls (Eisenvitriols) erhalten, welches dabei seine Schwefelsäure in der Art verliert, dass die Hälfte davon überdestillirt und die andere Hälfte als schweflige Säure entweicht, während in der Retorte Eisenoxyd zurückbleibt. Die Destillation geschieht aus thönernen Retorten und in Vorlagen aus demselben Material. Wohl das meiste gegenwärtig in den Handel kommende Nordhäuser Vitriolöl wird aber auf die Weise bereitet, dass man in die Vorlagen bereits vor der Destillation englische Schwefelsäure bringt und nun erst destillirt.

Unterschwefelsäure.

Formel S_2O_5 . Aeq. 72. Syn.: Dithionsäure. Proc. Zusammensetzung:
Schwefel 44,44, Sauerstoff 55,56.

Die Unterschwefelsäure ist im Hydratzustande und in Verbindung mit Basen bekannt.

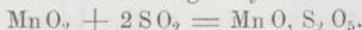
Eigen-
schaften.

Im Hydratzustande stellt die Unterschwefelsäure eine geruchlose saure Flüssigkeit dar, welche in der Hitze in schweflige Säure und Schwefelsäure zerfällt. In der That ist sie so zusammengesetzt, dass man sie als

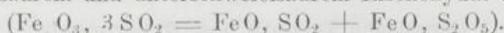
eine Verbindung von gleichen Aequivalenten schwefliger Säure und Schwefelsäure betrachten könnte: $S_2O_5 = SO_2 + SO_3$.

Ihre Salze zerfallen beim Erhitzen in schwefelsaure Salze und in freie schweflige Säure.

Darstellung. Man erhält die Unterschwefelsäure, indem man schwefligsaures Gas in mit kaltem Wasser angerührtes Mangansuperoxyd leitet, wobei unterschwefelsaures Manganoxydul entsteht: Darstellung.



Das unterschwefelsaure Manganoxydul verwandelt man durch Baryt in unterschwefelsauren Baryt, wobei Manganoxydul sich abscheidet; den unterschwefelsauren Baryt zerlegt man durch Schwefelsäure in schwefelsauren Baryt und freie Unterschwefelsäure, die von dem unlöslichen schwefelsauren Baryt abfiltrirt und durch Verdampfen unter dem Recipienten der Luftpumpe concentrirt wird. Statt des Mangansuperoxydes kann auch Eisenoxydhydrat genommen werden, wobei anfangs schwefligsaures Eisenoxyd entsteht, welches sich aber in verschlossenen Gefässen in ein Gemenge von schwefligsaurem und unterschwefelsaurem Eisenoxydul umsetzt:



Durch Barytwasser wird aus dieser Lösung Eisenoxydulhydrat und schwefligsaurer Baryt niedergeschlagen, während unterschwefelsaurer Baryt in Lösung bleibt.

Unterschweflige Säure.

Formel S_2O_2 . Aeq. 48. Syn.: Dithionige Säure. Proc. Zusammensetzung: Schwefel 66,66; Sauerstoff 33,34.

Die unterschweflige Säure ist nur in Verbindung mit Basen bekannt, da sie, so wie man versucht, sie aus ihren Verbindungen frei zu machen, in Schwefel und schweflige Säure zerfällt: $S_2O_2 = SO_2 + S$. Ist nur in Verbindung mit Basen bekannt.

Werden die Salze der unterschwefligen Säure mit stärkeren Säuren zusammengebracht, so entweicht schweflige Säure unter Aufbrausen und Schwefel wird abgeschieden.

Der Ausgangspunkt für die Darstellung der unterschwefligsauren Salze ist die Gewinnung des unterschwefligsauren Natrons, welches man erhält, wenn man eine Lösung von schwefligsaurem Natron mit Schwefelpulver kocht.

Durch Auflösen von Zink in wässriger schwefliger Säure wird unterschwefligsaures Zinkoxyd gebildet, neben diesem aber auch schwefligsaures Zinkoxyd:



Alle löslichen unterschwefligsauren Salze besitzen die Eigenschaft, die Verbindungen des Silbers und namentlich auch Chlorsilber aufzulösen. Wegen dieser Eigenschaft findet das unterschwefligsaure Natron in der analytischen Chemie und in der Photographie zum Fixiren der Bilder Anwendung.