

Säuren die Halogenwasserstoffsäuren, die Chlorsäure und die Überchlorsäure, von den sonstigen bekannteren Säuren noch die Salpetersäure und die Schwefelsäure. Von den Basen gehören zu den starken Elektrolyten Kali- und Natronlauge. Zu den schwachen Elektrolyten gehören von den bisher besprochenen Verbindungen die unterchlorige Säure, die Jodsäure und die Überjodsäure.

Gruppe des Schwefels.

Der Sauerstoff ist nach der Zusammensetzung seiner Wasserstoffverbindung, H_2O , als zweiwertig zu betrachten. Wir kennen noch drei andere Elemente, die entsprechend zusammengesetzte Wasserstoffverbindungen bilden, den Schwefel S, das Selen Se und das Tellur Te, deren Wasserstoffverbindungen durch die Formeln H_2S , H_2Se und H_2Te wiedergegeben werden. Die Übereinstimmung der Eigenschaften zwischen Sauerstoff und den drei andern Elementen ist nur gering, sie beruht im Wesentlichen auf der gleichen Wertigkeit gegen Wasserstoff und gegen Metalle; Schwefel, Selen und Tellur hingegen zeigen eine große Ähnlichkeit ihrer Eigenschaften, die dazu berechtigt, sie ebenso als eine natürliche Gruppe zu betrachten, wie die Halogene.

Schwefel, S.

Atomgewicht 32,07.

Der Schwefel ist in freiem Zustande in der Natur sehr verbreitet, er kommt namentlich in der Nähe erloschener oder noch tätiger Vulkane in großen Mengen vor. Auch in Verbindungen mit Metallen ist er sehr häufig. Diese natürlich vorkommenden Schwefelmetalle werden Kiese, Glanze oder Blenden genannt. Die wichtigsten sind Eisenkies, FeS_2 , Kupferkies, $CuFeS_2$, Bleiglanz, PbS , Zinkblende, ZnS , Zinnober (Schwefelquecksilber), HgS . Sehr häufig ist auch das Vorkommen der Sulfate, wie die Salze der Schwefelsäure genannt werden. Auch in organischen Verbindungen ist der Schwefel sehr verbreitet, so ist er ein Bestandteil mancher Eiweißkörper und einiger durch ihren durchdringenden Geruch ausgezeichneten ätherischen Öle, wie Senföl, Knoblauchöl, Cochleareaöl. Infolge seines natürlichen Vorkommens in elementarem Zustande ist der Schwefel schon seit den ältesten Zeiten bekannt. Für Europa kommen hauptsächlich die Schwefellager in Sizilien in Betracht, aber auch in Spanien und Island kommt er in größeren Mengen vor, außerhalb Europas in Nord-Amerika, in Mexiko und Japan. Sein Vorkommen in vulkanischen Gegenden erklärt sich daraus, daß die vulkanischen Gase sowohl Schwefelwasserstoff als Schwefeldioxyd enthalten, die unter Abscheidung von Schwefel aufeinander einwirken: $2H_2S + SO_2 = 3S + 2H_2O$, aber auch die Tätigkeit gewisser Bakterien, namentlich Beggiatoaarten, kann die Bildung von Schwefellagern herbeiführen, indem sie den in faulenden Gewässern aus Gips entstehenden Schwefelwasserstoff aufnehmen und den Schwefel in ihrem Körper aufspeichern.

In Sizilien, wo der Schwefel bergmännisch gewonnen wird, findet er sich eingebettet zwischen verschiedenen Gesteinsarten, namentlich Gips und Mergel, von denen er durch einfaches Ausschmelzen getrennt

wird. Der Schwefel selbst dient hierbei als Heizmaterial, indem die schwefelhaltigen Erze in mit Gips ausgemauerten Gruben so angehäuft werden, daß die Masse von einigen Luftkanälen durchzogen und mit ausgebranntem Erz bedeckt wird. Der Schwefel wird sodann angezündet und der geschmolzene Schwefel fließt in einem nach außen führenden Kanal ab. Die reichsten Erze enthalten etwa 40% Schwefel, von dem wenig mehr als die Hälfte gewonnen wird, während der Rest verbrennt. In Louisiana in Nord-Amerika, woher heute sehr große Schwefelmengen nach Europa kommen und dem sizilianischen Schwefel mehr und mehr Konkurrenz machen, schmilzt man die Erzlagerstätten direkt durch überhitzten Wasserdampf aus und fördert den geschmolzenen Schwefel durch Pumpen zutage. Der Schwefel, der nach dem in Sizilien üblichen Verfahren gewonnen wird, ist noch durch

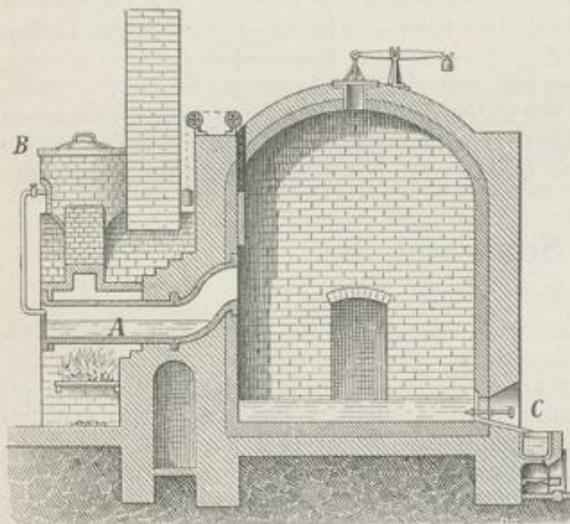


Abb. 32. Destillation des Schwefels.

erdige Beimengungen verunreinigt, von denen er durch Destillation aus gußeisernen Retorten getrennt wird (Abb. 32). Er wird in B geschmolzen, fließt in die Retorte A und destilliert von dort in die Kammer, in der er sich schnell abkühlt und als feines Pulverniederfällt, das als Schwefelblumen in den Handel kommt. Hat sich die Kammer schon mehr erwärmt, so erstarrt der Schwefel nicht sofort, sondern geht erst in den flüssigen Zustand über, wird bei C abgelassen, in kegelförmige

hölzerne Formen gegossen und kommt als Stangenschwefel in den Handel.

Die verschiedenen Formen des Schwefels. Der natürlich vorkommende Schwefel tritt häufig in großen, durchsichtigen, gelben oktaedrischen Kristallen auf, die dem rhombischen Kristallsystem angehören. Dieselben Formen bilden sich, wenn der Schwefel aus der Lösung in Schwefelkohlenstoff auskristallisiert. Schmilzt man hingegen den Schwefel in einem Tiegel, läßt ihn soweit erkalten, daß er an der Oberfläche und an den Wänden erstarrt, stößt die erstarrte Decke durch und gießt den noch flüssigen Schwefel ab, so findet man säulenförmige Kristalle von den Wänden des Tiegels nach der Mitte hineinragen, die sich auch durch ihre dunklere gelbe Farbe von dem natürlich vorkommenden unterscheiden. Diese beim Erstarren entstehenden Formen gehören dem monoklinen Kristallsystem an. Solche Substanzen, die in zwei verschiedenen Systemen zu kristallisieren vermögen, bezeichnet man als dimorph (zweigestaltig, von morphé, Gestalt). Der rhombische und der monokline Schwefel unterscheidet sich nicht nur in der Kristallform

(Abb. 33 und 34), sondern durch alle physikalischen Eigenschaften, wie Schmelzpunkt, Farbe, spezifisches Gewicht und Härte. Die beim Erstarren entstehende monokline Form ist aber bei gewöhnlicher Temperatur nicht lange haltbar, die Kristalle behalten zwar zunächst ihre prismatische Form, werden aber im Laufe einiger Stunden allmählich heller und bestehen schließlich aus einem Haufwerk kleiner Kristalle des rhombischen Schwefels. Ebenso läßt sich dieser wieder in den monoklinen umwandeln, wenn er andauernd einer Temperatur zwischen $95,6^{\circ}$ und 119° ausgesetzt wird. Bei 119° schmilzt der monokline Schwefel. Auch der rhombische zeigt bei langsamem Erhitzen denselben Schmelzpunkt, weil er dann Zeit hat, sich oberhalb $95,6^{\circ}$ in den monoklinen umzuwandeln, erhitzt man ihn aber schnell, so schmilzt er schon bei $114,5^{\circ}$, es besitzt also jede Modifikation ihren eignen Schmelzpunkt. Aus diesen Umwandlungen ergibt sich, daß der monokline Schwefel nur oberhalb $95,6^{\circ}$, der rhombische nur unterhalb dieser Temperatur beständig ist. Die Temperatur von $95,6^{\circ}$ ist die einzige, bei der beide Modifikationen dauernd nebeneinander bestehen können, sie wird die Umwandlungstemperatur genannt.

Allotropie. In dem Verhältnis zwischen Sauerstoff und Ozon haben wir das erste Beispiel eines Elements kennen gelernt, das in zwei verschiedenen Zuständen existieren kann, in denen es ganz verschiedene Eigenschaften besitzt. Da das Ozon unter Wärmeentwicklung in Sauerstoff übergeht, also hierbei Energie abgibt, so ist es die energiereichere der beiden Modifikationen (S. 48). Der rhombische

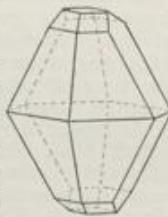


Abb. 33.
Rhombischer
Schwefel.

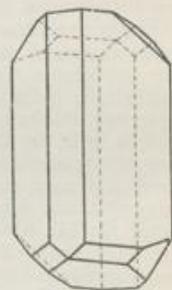


Abb. 34. Mono-
kliner Schwefel.

Schwefel geht durch Erwärmen, also unter Energiezufuhr, in den monoklinen über, die umgekehrte Umwandlung vollzieht sich unter Wärmeabgabe, die bei höherer Temperatur beständige Form, die monokline, ist also die energiereichere. Solche Zustände ein und desselben Elements, die sich durch ihren Energiegehalt unterscheiden, nennt man allotrope Modifikationen (allos anderer; trépo ich wende). Da das spezifische Gewicht des rhombischen und des monoklinen Schwefels verschieden ist, so ist die Umwandlungstemperatur mit dem Druck veränderlich, denn der Druck wirkt jeder Umwandlung, die mit einer Ausdehnung verbunden ist, entgegen (S. 58). Diese Erscheinung ist ein besonderer Fall eines allgemeinen Naturgesetzes, das sich folgendermaßen ausdrücken läßt: Wird auf ein im Gleichgewicht befindliches System ein äußerer Zwang ausgeübt, so treten von allen möglichen Vorgängen diejenigen ein, die den Zwang verkleinern (Regel von LE CHATELIER). Das spezifische Gewicht des rhombischen Schwefels (2,07) ist größer als das des monoklinen (1,96), der Übergang in die monokline Modifikation ist also mit einer Ausdehnung verbunden und wird daher durch Vermehrung des Drucks verzögert, bei starkem Druck erfolgt also die Umwandlung erst oberhalb $95,6^{\circ}$. Diese Beeinflussung des Umwandlungspunkts durch den Druck ist aber sehr gering, sie beträgt für die Erhöhung des Drucks um eine Atmosphäre $0,05^{\circ}$.

Wie das Wasser auch noch einige Grade unter 0° in flüssigem

Zustände existieren kann (S. 60), so ist auch der monokline Schwefel noch unterhalb und der rhombische oberhalb der Umwandlungstemperatur existenzfähig, doch tritt dann eine allmähliche Umwandlung in die andere Modifikation ein. Man nennt den Zustand einer solchen Substanz, die sich außerhalb ihres eigentlichen Beständigkeitsgebiets befindet, metastabil.

Die allotropen Zustände finden eine Analogie in der Verschiedenheit der Eigenschaften einer Substanz in den drei Aggregatzuständen. Als Eis, Wasser und Dampf besitzt die Verbindung H_2O ganz verschiedene physikalische Eigenschaften, die Umwandlungstemperatur zwischen Eis und Wasser liegt bei 0° , die zwischen Wasser und Dampf bei 100° . Man spricht aber in diesem Falle nicht von allotropen Modifikationen, sondern wendet diese Bezeichnung nur dort an, wo verschiedene Modifikationen eines Elements auftreten.

Wir haben früher gesehen, daß Eis und Wasser nur bei 0° miteinander im Gleichgewicht sind, weil sie nur bei dieser Temperatur dieselbe Dampfspannung besitzen (S. 60). Diese Erklärung gilt auch für das Nebeneinanderbestehen der beiden Modifikationen des kristallisierten Schwefels. Bei $95,6^\circ$ besitzen sie dieselbe Dampfspannung, befinden sich also im Gleichgewicht, unterhalb dieser Temperatur ist die Dampfspannung des rhombischen, oberhalb die des monoklinen Schwefels die geringere. Von zwei Modifikationen ist aber stets diejenige die beständigere, die bei der betreffenden Temperatur die geringere Dampfspannung besitzt, wie sich aus der folgenden Anordnung ergibt. Man denke sich unter einer Glasglocke zwei Gefäße, von denen das eine mit Eis, das andere mit Wasser gefüllt ist, und die Glocke nebst Inhalt auf einige Grade unter 0° abgekühlt, wobei sich das Wasser im Zustande der Überkaltung befindet (S. 60). Sowohl Eis wie Wasser geben Wasserdampf an die Luft unter der Glocke ab. Je größer der Dampfdruck einer Substanz ist, desto mehr ihres Dampfs geht in die Luft über, ehe sie damit gesättigt ist. Infolge der geringeren Dampfspannung des Eises wird die Luft daher für das Eis schon mit Wasserdampf übersättigt sein, während sie gegenüber dem Wasser noch ungesättigt ist, es muß also fortgesetzt aus der einen Schale Wasser verdunsten und sich in der andern Wasserdampf als Eis niederschlagen, d. h. es findet eine langsame Destillation des Wassers zum Eise statt. Ganz ebenso ist das Verhältnis zwischen den beiden Modifikationen des Schwefels.

Solche allotrope Substanzen, wie der Schwefel, wo eine gegenseitige Umwandlung der einen Form in die andere möglich ist, werden enantiotrop genannt (enantios, gegenüber; *trépo*, ich wende), es gibt aber auch Fälle, wo die Umwandlung nur in einer Richtung möglich ist, dann nennt man die Substanz monotrop. Weitere wichtige Beispiele von Allotropie werden wir beim Phosphor, Arsen, Kohlenstoff und Zinn kennen lernen.

Die Allotropie des Schwefels ist mit dem Auftreten der rhombischen und monoklinen Form noch nicht erschöpft. Kühlt man geschmolzenen Schwefel durch Eingießen in kaltes Wasser plötzlich ab, so erstarrt er zu einer plastischen, klebrigen Masse, die keine Kristallform zeigt und der auch das wesentliche Merkmal der Kristalle, nämlich in verschiedenen Richtungen verschiedene physikalische Eigenschaften zu zeigen, abgeht. Solche Substanzen nennt man amorph (*ámorphos*, gestaltlos). Im Gegensatz zu den beiden kristallinen Modifikationen ist die amorphe nicht vollständig in Schwefelkohlenstoff löslich, es scheinen also auch hier zwei verschiedene Arten, eine in Schwefelkohlenstoff lösliche und eine darin unlösliche, vorzuliegen. Auch der geschmolzene Schwefel zeigt ein Verhalten, das auf das Vorhandensein verschiedener Modifikationen des flüssigen Schwefels hindeutet. Der Schwefel verwandelt sich beim Schmelzen in eine dünne hellgelbe Flüssigkeit, die bei weiterem Erhitzen auf 180° braun und zähflüssig wird, um bei noch höherer Temperatur wieder dünnflüssig zu werden. Bei 448° siedet er und geht in einen orangefarbenen Dampf über, der bei 500° rot und bei höherer Temperatur wieder heller wird. Aus der Erhöhung des Siede-

punktes, die Schwefelkohlenstoff erfährt, wenn Schwefel in ihr aufgelöst wird (S. 75), ergibt sich, daß das Molekulargewicht des gelösten Schwefels 256 beträgt, und da sich sein Atomgewicht aus der Zusammensetzung seiner Verbindungen zu 32 ergibt, so besteht die Molekel des gelösten Schwefels aus 8 Atomen. Dieselbe Molekulargröße besitzt der Schwefel auch im Dampfzustande unmittelbar oberhalb seines Siedepunkts, dann ist der Dampf sehr nahe 8mal schwerer als Sauerstoff. Mit steigender Temperatur wird die Dichte des Schwefeldampfs im Verhältnis zu der des Sauerstoffs immer geringer, um von 900° ab konstant zu werden. Bei dieser Temperatur ist der Schwefeldampf 2mal schwerer als Sauerstoff, seine Molekulargröße beträgt also 64, entsprechend der Formel S_2 . Erst bei sehr starker Steigerung der Temperatur, oberhalb 1800°, beginnt eine weitere Abnahme der Dampfdichte, indem die zweiatomigen Molekeln dann in die freien Atome dissoziieren (vgl. das gleiche Verhalten des Jods, S. 100). Diese Fähigkeit des Schwefels, in so verschiedenen Molekulargrößen aufzutreten, mag die Ursache seiner großen Zahl allotroper Modifikationen sein.

Eigenschaften. Der kristallisierte Schwefel ist von gelber Farbe, geschmacklos und bei gewöhnlicher Temperatur geruchlos, beim Reiben wird er negativ elektrisch. Er ist unlöslich in Wasser, sehr wenig löslich in Alkohol und Äther, Chloroform, fetten und ätherischen Ölen, aber leicht löslich in Schwefelkohlenstoff. 100 T. Schwefelkohlenstoff lösen bei gewöhnlicher Temperatur 46 T. Schwefel. Bei starker Abkühlung verblaßt die Farbe des Schwefels und bei sehr tiefer Temperatur erscheint er nahezu weiß. Bei Luftzutritt erhitzt, entzündet er sich und verbrennt zu Schwefeldioxyd, SO_2 , einem farblosen Gase von stechendem Geruch. Der amorphe Schwefel unterscheidet sich von dem kristallisierten auch dadurch, daß er keinen bestimmten Schmelzpunkt hat. Es ist eine allgemeine Eigenschaft aller amorphen Substanzen, daß sie beim Erhitzen allmählich erweichen und schmelzen, während die kristallisierten bei einer ganz bestimmten Temperatur aus dem festen Zustande in den flüssigen übergehen. Von allen Modifikationen des Schwefels ist die rhombische die einzige, die bei gewöhnlicher Temperatur beständig ist, auch der amorphe Schwefel geht mit der Zeit in den rhombischen über. Der amorphe Zustand kennzeichnet sich als eine Zwischenstufe zwischen dem flüssigen und dem kristallisierten, er ist gewissermaßen als eine Fortsetzung des flüssigen zu betrachten. Der Schwefel vermag sich direkt mit sehr vielen Elementen zu verbinden. Diese Verbindungen heißen Sulfide, vereinigt er sich mit einem Element in mehreren Verhältnissen, wie mit Kupfer zu den beiden Verbindungen Cu_2S und CuS , so wird die mit dem geringeren Schwefelgehalt Sulfür, die andere Sulfid genannt.

Die technische Verwendung des Schwefels ist eine sehr ausgedehnte. Er dient zur Darstellung der Schwefelsäure und des Schwefelkohlenstoffs, zur Bereitung des schwarzen Schießpulvers, zu Feuerwerkskörpern und zur Vermischung mit Kautschuk (Vulkanisieren), der dadurch die Sprödigkeit in der Kälte und die Klebrigkeit verliert. Auch als Mittel gegen die Traubenkrankheit und als Arzneimittel wird er angewandt.

Den unreinsten im Handel vorkommenden Schwefel stellt der

graue Schwefel oder Roßschwefel, Sulfur griseum, dar, ein graues sandiges Pulver, das aus den Rückständen bei der Destillation des Schwefels gewonnen wird. Er wird bisweilen in der Veterinärpraxis gebraucht. Der durch Destillation gewonnene und in hölzerne Formen gegossene kommt als Stangenschwefel, Sulfur in baculis, in den Handel. Er ist meistens durch sehr geringe Mengen von Arsen verunreinigt.

Schwefelblumen, Sulfur sublimatum, nennt man das aus dem Rohschwefel bei der Destillation durch schnelle Abkühlung des Dampfes erhaltene feine Pulver (S. 118). Unter dem Mikroskop erscheint es als aus sehr kleinen, zusammenhängenden Tröpfchen bestehend. In Schwefelkohlenstoff löst es sich nur zum Teil, gleich dem amorphen oder plastischen Schwefel. Es enthält in der Regel Schwefelarsen, zuweilen auch Schwefel selenium und geringe erdige Verunreinigungen und reagiert, mit Wasser befeuchtet, stets sauer, da ein geringer Teil bei der Destillation zu Schwefeldioxyd verbrennt, das sich durch den Sauerstoff und die Feuchtigkeit der Luft in Schwefelsäure verwandelt. Die Schwefelblumen werden vorzugsweise in der Veterinärpraxis und zur Darstellung von Schwefelleber benutzt. Für Feuerwerkskörper sind sie wegen des Gehalts an Schwefelsäure nicht verwendbar. Ihre Prüfung kann sich auf die Feststellung ihres Gehalts an unverbrennlichen Beimengungen beschränken, der ein Prozent nicht übersteigen soll. Man verbrennt zu diesem Zweck 2 g Schwefel in einem gewogenen Porzellantiegel.

Gereinigter Schwefel, Sulfur depuratum. Um die Schwefelblumen für den innerlichen medizinischen Gebrauch verwendbar zu machen, müssen sie von Arsen und Schwefelsäure befreit werden. Das geschieht, indem sie mit verdünnter Ammoniaklösung angerührt, nach einem Tage abfiltriert, gut ausgewaschen und getrocknet werden. Der gereinigte Schwefel dient, gewöhnlich in Verbindung mit andern Mitteln, als Laxans (KURELLA'sches Brustpulver). Seine abführende Wirkung beruht darauf, daß sich im Darmkanal kleine Mengen von Schwefelwasserstoff bilden, die den Darm zu erhöhter Tätigkeit reizen. Auch gibt man den Schwefel bei chronischen Metall-(Quecksilber-, Blei-, Arsen-)Vergiftungen, da er mit diesen Metallen unlösliche Verbindungen bildet. Äußerlich wird er gegen Hautleiden angewandt.

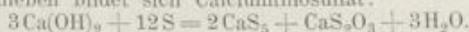
Prüfung. Der gereinigte Schwefel darf keine saure Reaktion zeigen. Um ihn auf einen etwaigen Arsengehalt zu prüfen, übergießt man 1 g Schwefel mit 20 ccm Ammoniakflüssigkeit, erwärmt einige Zeit auf 30–40° und filtriert. Das Filtrat darf sich beim Erwärmen mit Salzsäure nicht gelb färben, auch nicht, wenn der sauren Lösung Schwefelwasserstoff zugesetzt wird. Der Schwefel enthält das Arsen als Schwefelarsen, das sich in Ammoniak zu Ammoniumsulfarsenit und Ammoniumarsenit löst: $As_2S_3 + 6NH_4 \cdot OH = (NH_4)_3AsS_3 + (NH_4)_3AsO_3 + 3H_2O$.

Auf Zusatz von Salzsäure wird das im Ammoniumsulfarsenit enthaltene Arsen als gelbes Schwefelarsen gefällt: $2(NH_4)_3AsS_3 + 6HCl = As_2S_3 + 6NH_4Cl + 3H_2S$. Ein Zusatz von Schwefelwasserstoff verstärkt die Reaktion, indem auch das als arsenige Säure vorhandene Arsen noch gefällt wird: $2H_3AsO_3 + 3H_2S = As_2S_3 + 6H_2O$. In Natronlauge muß sich der gereinigte Schwefel vollständig auflösen, es entsteht hierbei Natriumpentasulfid und Natriumthiosulfat: $12S + 6NaOH = 2Na_2S_5 + Na_2S_2O_3 + 3H_2O$. Ein unlöslicher Rückstand würde erdige Beimengungen anzeigen, ebenso ein Rückstand bei der Verbrennung, der höchstens 1% betragen darf.

Schwefelmilch, Lac sulfuris, Sulfur praecipitatum, stellt ein feines, gelblichweißes, nicht kristallinisches Pulver dar, das durch Fällung aus schwefelreichen Verbindungen, den sogenannten Polysulfiden, erhalten wird. Der gefällte Schwefel löst sich leicht in

Schwefelkohlenstoff. Er soll infolge seiner feineren Verteilung bei innerer und äußerer medizinischer Anwendung schneller resorbiert werden als der gereinigte. Für seine Unveränderlichkeit ist maßgebend, daß er ganz trocken ist, in feuchtem Zustande nimmt er bald saure Reaktion an.

Darstellung. Zur Gewinnung des gefällten Schwefels dient in der Regel das Calciumpolysulfid. Kocht man Schwefel mit Calciumhydroxyd (gelöschtem Kalk), so entsteht nicht das normale Calciumsulfid CaS , sondern eine schwefelreichere Verbindung, ein Calciumpolysulfid, das bis zu 5 Atomen Schwefel auf ein Atom Calcium enthalten kann. Daneben bildet sich Calciumthiosulfat:



12,5 Teile gebrannter Kalk werden in einem Kessel mit 75 Teilen Wasser gelöscht. Nachdem sie in einen gleichmäßigen Brei zerfallen sind, werden 25 Teile gereinigter Schwefel und 250 Teile Wasser zugefügt. Die Mischung wird unter Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers bis zur Lösung des Schwefels gekocht und koliert. Nach gründlichem Absetzen filtriert man und setzt soviel Salzsäure zu, daß die anfangs rotgelbe Lösung nur noch hellgelb gefärbt ist, dann besitzt sie nur noch schwach alkalische Reaktion. Es sind hierzu ungefähr 33 T. 25proz. Salzsäure erforderlich, die man zweckmäßig mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnt. Durch die Säure wird das Calciumpentasulfid zersetzt: $\text{CaS}_5 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{S} + 4\text{S}$. Den ausgeschiedenen Schwefel läßt man absetzen, wäscht ihn durch Dekantieren gründlich aus, sammelt ihn auf einem Filter und trocknet bei etwa 30°. Gibt man mehr Salzsäure zu, als zur Zersetzung des Polysulfids erforderlich ist, so wird auch das Calciumthiosulfat unter Abscheidung von Schwefel und Entwicklung von Schwefeldioxyd zerlegt: $\text{CaS}_2\text{O}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{S} + \text{SO}_2$ und das Schwefeldioxyd und der bei der vorherigen Reaktion freigewordene Schwefelwasserstoff reagieren ebenfalls unter Schwefelabscheidung miteinander: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{S} = 3\text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$, so daß auf diese Weise der gesamte Schwefel zur Ausfällung gelangt, während bei der Zersetzung des Calciumpentasulfids allein nur $\frac{2}{3}$ des angewandten Schwefels gewonnen werden, trotzdem beschränkt man sich hierauf, da der durch Zersetzung des Calciumthiosulfats gewonnene Schwefel zähe und kompakt ist und das Präparat verunreinigt. Die zugegebene Menge Salzsäure ist daher so berechnet, daß nur das Calciumpentasulfid zerlegt wird. Die Prüfung auf Schwefelsäure und Arsen ist wie beim gereinigten Schwefel auszuführen, angezündet soll der gefällte Schwefel ohne wägbaren Rückstand verbrennen.

Schwefelwasserstoff.

Wie mit vielen andern Elementen vereinigt sich der Schwefel auch direkt mit Wasserstoff, wenn man diesen in geschmolzenen Schwefel einleitet oder beim Überleiten von Schwefeldampf und Wasserstoff über erhitzte poröse Substanzen, wie Bimstein. Zur praktischen Darstellung des Schwefelwasserstoffs geht man indessen von einer Metallverbindung des Schwefels aus, in der Regel vom Schwefeleisen oder Eisensulfid, FeS , das beim Erhitzen eines Gemisches von Eisenpulver und Schwefel entsteht. Übergießt man das Schwefeleisen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure, so entweicht ein farbloses Gas von starkem unangenehmem Geruch, der an den faulen Eier erinnert. Dieses Gas besitzt, mit Sauerstoff verglichen ($\text{O}_2 = 32$), das spezifische Gewicht 34, dies ist also sein Molekulargewicht (S. 28). Es besteht aus 32 Gewichtsteilen Schwefel und 2 Gewichtsteilen Wasserstoff (in abgerundeten Zahlen). Da es keine gasförmige Verbindung des Schwefels gibt, die in gleichem Volumen eine geringere Menge Schwefel enthält, so ist das Atomgewicht des Schwefels 32 und die Formel des Schwefelwasserstoffs H_2S . Seine Bildung aus Schwefeleisen und Salzsäure wird durch die Gleichung wiedergegeben:



Eingeatmet wirkt der Schwefelwasserstoff giftig, auch auf Pflanzen übt er Giftwirkungen aus. Er bildet sich bei der Fäulnis von Eiweißstoffen, woher sein Vorkommen in den Gasen rührt, die sich über

Kloaken ansammeln, und bei der trocknen Destillation schwefelhaltiger organischer Substanzen, worauf sein Vorkommen im Leuchtgas beruht. Auch in vulkanischen Gasen ist er enthalten und bildet einen Bestandteil der schwefelhaltigen Mineralwässer, der sogenannten Schwefelquellen, wie der zu Aachen. Der Schwefelwasserstoff ist brennbar, und zwar verbrennt er zu Schwefeldioxyd und Wasser:



Durch starke Abkühlung oder bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Druck von 15–16 Atmosphären wird er zu einer Flüssigkeit verdichtet, die unter Atmosphärendruck bei -61° siedet. Ein Liter Wasser löst bei Zimmertemperatur 3 Liter Schwefelwasserstoff, bei 0° etwa 4,3 Liter. Durch Kochen dieses Schwefelwasserstoffwassers wird das Gas leicht wieder ausgetrieben. In dieser Lösung wird der Schwefelwasserstoff allmählich durch den Luftsauerstoff oxydiert, wobei sich indessen nur der Wasserstoff mit Sauerstoff verbindet, während sich der Schwefel abscheidet:



Das Schwefelwasserstoffwasser läßt sich daher nur in völlig gefüllten,

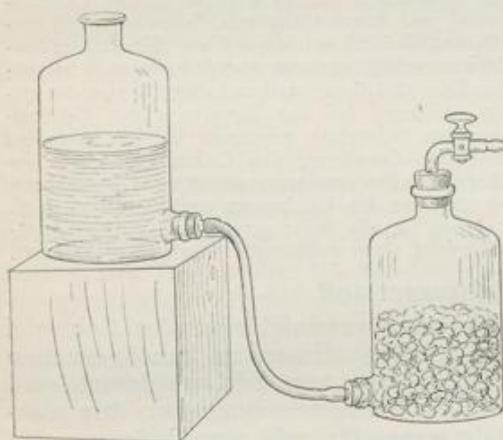


Abb. 35. Tubusflaschen zur Gasentwicklung.

geschlossenen Flaschen und vor Licht geschützt längere Zeit aufbewahren. Für die Darstellung des Schwefelwasserstoffs in kleinem Maßstabe kann jede Gasentwicklungsflasche benutzt werden, z. B. die in Abb. 15 (S. 50) wiedergegebene Vorrichtung. Bei häufigerem Gebrauch des Gases bedient man sich entweder eines KIPP'schen Apparats (Abb. 12, S. 45), oder zweier, oberhalb des Bodens mit seitlichem Tubus versehener und durch einen Schlauch verbundener

Flaschen (Abb. 35), deren

eine mit walnußgroßen Stücken von Schwefeisen gefüllt wird, während die andere, höher stehende, die Salzsäure enthält. Wird der Hahn der unteren Flasche geöffnet, so fließt die Salzsäure zum Schwefeisen und die Entwicklung beginnt, wird der Hahn geschlossen, so verdrängt das sich weiter entwickelnde Gas die Salzsäure und die Entwicklung kommt zum Stillstand, wenn die gesamte Säure in die obere Flasche zurückgedrängt ist.¹

Das Schwefelwasserstoffwasser ist eine sehr schwache Säure, es rötet blaues Lakmuspapier, enthält also Wasserstoffjonen. Aus vielen Metallsalzlösungen wird das Metall durch Schwefelwasserstoff als Sulfid gefällt, diese Sulfide, z. B. Bleisulfid, PbS , Kupfersulfid, CuS , sind die Salze des Schwefelwasserstoffs. Auf der Bildung der Metallsulfide be-

¹ Über die Einrichtung eines Schwefelwasserstoffapparats für Laboratorien mit starkem Gebrauch s. KÜSTER, Journal für prakt. Chemie, 48, 595 [1893] und Chemiker-Zeitung, 29, 158 [1905].

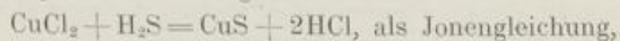
ruht die ausgedehnte Anwendung des Schwefelwasserstoffs in der Analyse, da sich die Metalle nach der Löslichkeit der Sulfide in verschiedene Gruppen trennen lassen. Metalle, deren Sulfide in Säuren unlöslich sind, werden auch aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt, das sind von den bekannteren Metallen das Silber, Quecksilber, Kupfer, Blei, Wismut, Kadmium, Zinn, Arsen und Antimon. Die in Säuren leicht löslichen Sulfide können nur aus alkalischer Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt werden, das sind die des Eisens, Mangans und Zinks. Auch Kobalt und Nickel werden nur aus alkalischer Lösung gefällt, obgleich ihre Sulfide, einmal ausgefällt, in verdünnten Säuren nicht löslich sind. Die Sulfide der Erdalkalimetalle Calcium, Strontium, Barium, sowie das des Magnesiums und die der Alkalimetalle Kalium und Natrium sind in Wasser leicht löslich und werden durch Säuren unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff zersetzt. Solche Metalle, die sehr leicht mit Schwefelwasserstoff unter Bildung schwarzer Sulfide reagieren, wie Silber, Blei und Kupfer, schwärzen sich schon an schwefelwasserstoffhaltiger Luft.

Die gegenseitige Bindung der beiden Elemente im Schwefelwasserstoff ist keine sehr feste. Leitet man ihn durch ein glühendes Rohr, so zerfällt er teilweise in Wasserstoff und Schwefel. Es ist nun ein allgemeines Gesetz, daß jede chemische Reaktion bedeutend leichter eintritt, wenn eins der Reaktionsprodukte aus dem Reaktionsgemisch sofort entfernt wird, was dadurch geschehen kann, daß es chemisch gebunden wird. Substanzen, die den Wasserstoff aufzunehmen vermögen, werden daher die Zerlegung leicht herbeiführen. Infolge dieser Wasserstoffabgabe wirkt er als energisches Reduktionsmittel. So reduziert er Chlor zu Chlorwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel: $\text{H}_2\text{S} + \text{Cl}_2 = 2\text{HCl} + \text{S}$, ebenso Jod zu Jodwasserstoff: $\text{H}_2\text{S} + \text{J}_2 = 2\text{HJ} + \text{S}$. Viele Metallverbindungen werden durch die reduzierende Wirkung des Schwefelwasserstoffs aus höheren Oxydationsstufen in niedere übergeführt, so Eisen aus dem dreiwertigen Zustand in den zweiwertigen: $2\text{FeCl}_3 + \text{H}_2\text{S} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{HCl} + \text{S}$. Konzentrierte Schwefelsäure wird zu schwefliger Säure reduziert: $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{S} = \text{H}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} + \text{S}$, man darf daher Schwefelwasserstoffgas nicht dadurch trocknen, daß man es durch eine Waschflasche mit Schwefelsäure leitet. Die hierbei entstehende schweflige Säure zerfällt in Schwefeldioxyd und Wasser: $\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$, aber auch das Schwefeldioxyd wird noch weiter reduziert:



Durch Schwefelwasserstoff verpestete Luft ist daher leicht durch Abbrennen von Schwefel von Schwefelwasserstoff zu befreien.

Das Gleichgewicht zwischen dem dissoziierten und dem nicht dissoziierten Anteil eines Elektrolyten. Die saure Natur des Schwefelwasserstoffs ist nur sehr schwach ausgeprägt, seine Dissoziation in Wasserstoffjonen und Schwefeljonen $\text{H}_2\text{S} = 2\text{H}^+ + \text{S}^{2-}$ ist also eine sehr geringe, die Hauptmenge der Verbindung ist im Schwefelwasserstoffwasser als undissoziierte H_2S -Molekeln vorhanden (siehe Stärke der Säuren und Basen, S. 116). Schreiben wir die Ausfällung eines Sulfids aus einer Salzlösung, z. B. die Fällung von Kupfersulfid aus Kupferchloridlösung:



so lautet sie: $\text{Cu}'' + 2\text{Cl}' + 2\text{H}' + \text{S}'' = \text{CuS} + 2\text{H}' + 2\text{Cl}'$
 oder einfacher: $\text{Cu}'' + \text{S}'' = \text{CuS}$.

Kupferjonen vereinigen sich mit den Schwefeljonen unter Ausgleich ihrer elektrischen Ladungen zu unelektrischem Kupfersulfid. Da nun das Schwefelwasserstoffwasser infolge der geringen Dissoziation des Schwefelwasserstoffs nur sehr wenig Schwefeljonen enthält, so entsteht die Frage, ob denn nur dieser geringe Bruchteil in Reaktion tritt. Das ist nicht der Fall, denn gibt man Schwefelwasserstoffwasser zu der Lösung eines Kupfersalzes, so wird, sofern das Kupfersalz in genügender Menge vorhanden ist, der gesamte Schwefel als Sulfid gefällt, es tritt also auch der Anteil des Schwefelwasserstoffs in Reaktion, der ursprünglich nicht in dissoziiertem Zustande vorhanden war. Diese Erscheinung erklärt sich daraus, daß zwischen dem dissoziierten und dem nicht dissoziierten Anteil eines Elektrolyten ein Gleichgewicht besteht, das für jede Temperatur einen ganz bestimmten Wert hat. Wird nun die geringe Menge der Schwefeljonen dem Schwefelwasserstoffwasser durch die Kupferjonen entzogen, so wird dieses Gleichgewicht gestört und zu seiner Wiederherstellung muß ein weiterer Anteil der vorher nicht dissoziierten H_2S -Molekeln der Dissoziation anheimfallen. Es werden also der Lösung von neuem Schwefeljonen zugeführt, diese reagieren wiederum mit den Kupferjonen und werden dadurch der Lösung entzogen, wodurch eine neue Störung des Gleichgewichts hervorgerufen wird, die wiederum durch weitergehende Dissoziation des Schwefelwasserstoffs ausgeglichen wird. Auf diese Weise gelangt schließlich der gesamte Schwefelwasserstoff zur Jonisation und damit auch zur Reaktion mit den Kupferjonen. Dieses zwischen den Ionen und dem nicht dissoziierten Anteil eines Elektrolyten bestehende Gleichgewicht ist die Ursache, weshalb auch bei schwach dissoziierten Elektrolyten die Ionenreaktionen häufig bis zur völligen Umsetzung des Elektrolyten verlaufen.

Schwefelwasserstoff für toxikologische Untersuchungen. Der aus Schwefeleisen und Salzsäure entwickelte Schwefelwasserstoff kann für die üblichen analytischen Zwecke als rein gelten, für toxikologische Untersuchungen ist es aber erforderlich, einen absolut arsenfreien Schwefelwasserstoff zu verwenden. Da das Schwefeleisen häufig Spuren von Arsen enthält, so gehen diese als Arsenwasserstoff AsH_3 in den Schwefelwasserstoff über. Man kann das Gas hiervon befreien, indem man es, um es zu trocknen, zunächst durch ein Rohr mit Chlorcalcium und dann durch ein etwa 30 cm langes Glasrohr leitet, in dem sich 2–3 g zerriebenes, trockenes Jod befinden. Um Joddämpfe zurückzuhalten, bringt man in das Glasrohr vor und hinter der Jodsicht einen mit Jodkaliumlösung getränkten Stopfen aus Glaswolle. Schwefelwasserstoff reagiert nicht mit trockenem Jod, Arsenwasserstoff aber setzt sich damit zu Arsenjodid und Jodwasserstoff um: $\text{AsH}_3 + 6\text{J} = \text{AsJ}_3 + 3\text{HJ}$. Zur Beseitigung des hierbei entstehenden Jodwasserstoffs wird das Gas durch eine Waschflasche mit Wasser geleitet.¹ Ein anderer Weg zur Gewinnung eines arsenfreien Schwefelwasserstoffs besteht darin, daß man das aus Schwefeleisen und roher Salzsäure entwickelte Gas in verdünnte Natronlauge einleitet, bis die Lösung gesättigt ist. Die hierdurch gebildete Lösung von Natriumsulfhydrat NaSH bringt man in einen Tropftrichter und läßt sie in verdünnte Schwefelsäure fließen. Durch die Geschwindigkeit des Zufließens läßt sich die Entwicklung des völlig arsenfreien Schwefelwasserstoffs nach Bedürfnis regulieren.

Wasserstoffpolysulfide. Einige Metallsulfide, wie Kalium- und Natriumsulfid, K_2S und Na_2S , haben die Fähigkeit, wechselnde Mengen von Schwefel aufzunehmen und damit Polysulfide zu bilden. So bildet das Natriumsulfid die Polysulfide Na_2S_2 bis Na_2S_5 . Gießt man die Lösung eines solchen Polysulfids in verdünnte Salzsäure, so scheidet sich ein schweres, gelbes, stechend riechendes Öl aus, das aus

¹ Berichte der d. chem. Ges., 20, 1999 [1887].

Wasserstoffpolysulfiden verschiedener Zusammensetzung besteht. Sicher bekannt sind die Verbindungen H_2S_2 und H_2S_3 .

Sauerstoffverbindungen und Sauerstoff-Wasserstoffverbindungen des Schwefels.

Der Schwefel tritt im Schwefelwasserstoff und in den Sulfiden als zweiwertiges Element auf, gegenüber dem Sauerstoff aber besitzt er eine höhere, und zwar wechselnde Wertigkeit (vgl. das ähnliche Verhalten der Halogene, S. 112). Wir kennen vier Verbindungen des Schwefels mit Sauerstoff, die als Säureanhydride zu betrachten sind, da sie sich mit Wasser zu Säuren verbinden. Die Zahl der Säuren, die gleichzeitig Schwefel und Sauerstoff enthalten, ist aber noch größer, da es mehrere gibt, deren Anhydride nicht bekannt sind.

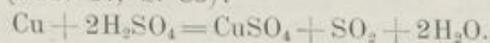
Sauerstoffverbindungen:	Säuren:	Namen der Salze:
S_2O_5 Schwefelsesquioxid	$H_2S_2O_4$ Hydroschwefelige Säure	Hydrosulfite
SO_2 Schwefeldioxyd	H_2SO_3 Schweflige Säure	Sulfite
SO_3 Schwefeltrioxyd	H_2SO_4 Schwefelsäure	Sulfate
	$H_2S_2O_7$ Pyroschwefelsäure	Pyrosulfate
S_2O_7 Schwefelheptoxyd	HSO_4 Überschwefelsäure	Persulfate
	H_2SO_5 Sulfomonopersäure	
	$H_2S_2O_3$ Thioschwefelsäure	Thiosulfate
	$H_2S_2O_6$ Dithionsäure	Dithionate
	$H_2S_3O_6$ Trithionsäure	Trithionate
	$H_2S_4O_6$ Tetrathionsäure	Tetrathionate
	$H_2S_5O_6$ Pentathionsäure	Pentathionate

Von praktischer Bedeutung sind besonders die schwefelige Säure, die Schwefelsäure und die Thioschwefelsäure, die zuerst besprochen werden sollen.

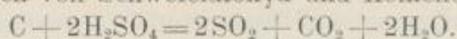
Schwefeldioxyd und schweflige Säure.

Beim Verbrennen des Schwefels entsteht ein farbloses, stechend riechendes und zum Husten reizendes Gas. Nimmt man die Verbrennung in einem abgeschlossenen Raume, unter einer Glasglocke, vor, so erkennt man, daß der Druck der Gase vor und nach der Verbrennung derselbe ist, es ist also an Stelle des zur Verbrennung verbrauchten Sauerstoffs ein gleiches Volumen des neuen Gases getreten. Da sämtliche Gase im gleichen Volumen gleich viele Molekeln enthalten und die Sauerstoffmolekeln zweiatomig sind, so muß auch jede Molekel des neuen Gases zwei Atome Sauerstoff enthalten. Seine Dichte ist doppelt so groß wie die des Sauerstoffs, nämlich 64 ($O_2=32$), und da das Atomgewicht des Schwefels 32 beträgt, so besteht die Molekel des neuen Gases aus 1 Atom Schwefel und 2 Atomen Sauerstoff, entsprechend der Formel SO_2 , es wird Schwefeldioxyd genannt.

In der Natur findet sich das Schwefeldioxyd in beträchtlicher Menge in vulkanischen Gasen. Außer durch Verbrennung von Schwefel läßt es sich durch Reduktion der Schwefelsäure gewinnen, die auf verschiedenen Wegen herbeigeführt werden kann. Für die Darstellung im Laboratorium reduziert man die Schwefelsäure in der Regel durch Einwirkung von Kupfer, indem man in einem Rundkolben, der mit einem bis nahe auf den Boden reichenden Trichterrohr und mit Gasableitungsrohr versehen ist, Kupferspäne mit konzentrierter Schwefelsäure erwärmt (Abb. 27, S. 83):

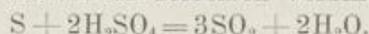


Auch durch Erwärmen mit Holzkohle wird Schwefelsäure reduziert, wobei ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Kohlendioxyd entweicht:

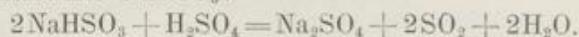


Die Gleichung zeigt, daß die Anzahl der Schwefeldioxydmolekeln doppelt so groß ist als die der Kohlendioxydmolekeln, das entweichende Gas besteht also dem Volumen nach zu $\frac{2}{3}$ aus Schwefeldioxyd und zu $\frac{1}{3}$ aus Kohlendioxyd.

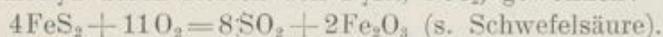
Erwärmt man Schwefel mit konzentrierter Schwefelsäure, so wird er durch den Sauerstoff der Schwefelsäure zu Schwefeldioxyd oxydiert, während die Schwefelsäure zu derselben Verbindung reduziert wird:



Das Schwefeldioxyd ist als das Anhydrid einer Säure aufzufassen. Die Verbindung, die aus ihm durch Addition einer Molekel Wasser entsteht, $SO_2 + H_2O = H_2SO_3$, die schweflige Säure, ist zwar nicht in reinem Zustande bekannt, doch bildet sie beständige Salze, aus denen sich das Schwefeldioxyd oder Schwefligsäureanhydrid durch Schwefelsäure oder Salzsäure leicht abscheiden läßt. Es dient hierzu vorzugsweise die im Handel befindliche konzentrierte Lösung des Natriumbisulfits $NaHSO_3$:



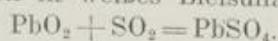
Dies ist der bequemste Weg zur Entwicklung eines gleichmäßigen Stroms von Schwefeldioxyd. Man gibt die Sulfidlösung in einen Kolben und läßt aus einem Tropftrichter konzentrierte Schwefelsäure zutropfen (Abb. 28, S. 83). In der Technik werden große Mengen Schwefeldioxyd durch Rösten von Pyrit, FeS_2 , gewonnen:



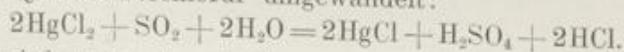
Das Schwefeldioxyd ist 2,2mal schwerer als Luft. Es läßt sich durch starke Abkühlung oder bei gewöhnlicher Temperatur durch einen Druck von drei Atmosphären zu einer farblosen Flüssigkeit verdichten, die bei -8° siedet. Befördert man die Verdunstung des flüssigen Schwefeldioxyds durch Verminderung des Luftdrucks oder indem man über die Flüssigkeit einen Luftstrom leitet, so findet eine sehr starke Temperaturerniedrigung statt, die soweit gehen kann, daß das flüssige Schwefeldioxyd zu einer weißen Kristallmasse erstarrt. Wegen dieser starken Abkühlung bei schnellem Verdunsten wird das Schwefeldioxyd in der Kälteindustrie benutzt. Da es in gasförmigem Zustande bei gewöhnlicher Temperatur nicht sehr weit von seinem Verflüssigungspunkte entfernt ist, so gehorcht es in bezug auf die Änderungen seines Volumens durch Druck- und Temperaturänderungen nur unvollkommen den Gasgesetzen, die, wie S. 34 auseinandergesetzt wurde, um so weniger zutreffen, je näher sich das Gas dem Punkte befindet, bei dem es in den flüssigen Zustand übergeht. Seine kritische Temperatur (S. 20) liegt bei 160° . Das flüssige Schwefeldioxyd besitzt für viele Substanzen ein großes Lösungsvermögen.

Leitet man das Schwefeldioxyd in Wasser, so wird es darin in beträchtlicher Menge gelöst. Bei 0° löst 1 Vol. Wasser 80 Vol. des Gases, bei Zimmertemperatur etwa 40 Vol., mit zunehmender Temperatur nimmt die Löslichkeit schnell ab und durch Kochen läßt sich das Wasser leicht davon befreien. Während das ganz trockne Schwefeldioxydgas blaues Lakmuspapier nicht rötet, reagiert die

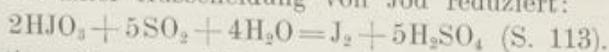
wässrige Lösung sauer. Aus der Zusammensetzung der Salze, die beim Neutralisieren der sauren Lösung durch eine Base entstehen, z. B. des Natriumsalzes, Na_2SO_3 , Natriumsulfit, geht hervor, daß der in Lösung befindlichen Säure, die schweflige Säure oder Acidum sulfurosum genannt wird, die Formel H_2SO_3 zukommt. Sie läßt sich nicht isolieren, beim Verdunsten der Lösung zerfällt sie in Schwefeldioxyd und Wasser: $\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2$. Die saure Reaktion der Lösung zeigt an, daß die Verbindung in Wasserstoffjonen und Säureanionen dissoziiert ist, doch geht nur ein geringer Teil des gelösten Schwefeldioxyds durch Verbindung mit Wasser in die Säure über, der größte Teil ist in der Lösung als unverändertes SO_2 enthalten. Die Salze der schwefligen Säure oxydieren sich in wässriger Lösung durch die Wirkung des Luftsauerstoffs allmählich zu Salzen der Schwefelsäure: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4$. Alkohol wirkt auf diese Reaktion als negativer Katalysator, indem schon Spuren davon genügen, um sie bedeutend zu verzögern. Das Bestreben, durch Sauerstoffaufnahme in Schwefelsäure überzugehen, macht die schweflige Säure zu einem energischen Reduktionsmittel. Schwefeldioxyd und Sauerstoff vereinigen sich zwar nur außerordentlich langsam miteinander, sehr leicht findet diese Reaktion aber bei Gegenwart sauerstoffabgebender Substanzen statt, die hierbei reduziert werden. So wird das braune Bleisuperoxyd PbO_2 , in einen Zylinder mit Schwefeldioxyd gebracht, unter Erglühen in weißes Bleisulfat umgewandelt:



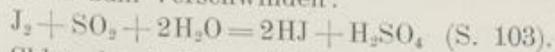
Metalle, die in mehreren Oxydationsstufen auftreten, werden durch die reduzierende Wirkung der schwefligen Säure aus der höheren in die niedere Oxydationsstufe übergeführt, so wird das Quecksilberchlorid in Quecksilberchlorür umgewandelt:



Jodsäure wird unter Ausscheidung von Jod reduziert:



Diese Reaktion dient zur Erkennung des Schwefeldioxyds. Läßt man das Gas auf einen Streifen Filtrierpapier einwirken, der mit einer Lösung von Kaliumjodat, KJO_3 , und mit Stärkelösung getränkt ist, so färbt er sich infolge der Einwirkung des ausgeschiedenen Jods auf die Stärke blau. Ein Überschuß des Schwefeldioxyds bringt die Blaufärbung wieder zum Verschwinden:



Ebenso wird Chlor durch Schwefeldioxyd zu Chlorwasserstoff reduziert: $\text{Cl}_2 + \text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4$. Das Schwefeldioxyd wirkt also bei Gegenwart von Substanzen, die sich leicht mit Wasserstoff verbinden, auf das Wasser ein, indem es dessen Sauerstoff aufnimmt, während der naszierende Wasserstoff seine reduzierende Wirkung ausübt: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}$. Diese Reaktion vollzieht sich aber nur, wenn der Wasserstoff sofort gebunden werden kann. Hierauf beruht auch die bleichende Wirkung, die das Schwefeldioxyd, namentlich in wässriger Lösung, auf Farbstoffe ausübt. So wird blaues Lakmuspapier zunächst gerötet, dann gebleicht. Die schweflige Säure wird daher als Bleichmittel benutzt, und zwar namentlich in Fällen, wo die Chlorbleiche nicht angebracht ist. Es

entstehen hierbei farblose Wasserstoffverbindungen der Farbstoffe. In manchen Fällen, wie bei der Entfärbung von Rosen und Veilchen, beruht indessen die bleichende Wirkung nicht auf Reduktion, sondern auf der Bildung von Additionsprodukten der Farbstoffe mit Schwefeldioxyd, die Farbe tritt daher bei der Einwirkung verdünnter Säuren, die das Schwefeldioxyd abspalten, wieder hervor. Auch starke desinfizierende Eigenschaften besitzt das Schwefeldioxyd. Es dient in der Technik in großen Mengen namentlich zur Darstellung der Schwefelsäure, ferner in der Papierfabrikation, als Desinfektions- und Konservierungsmittel, zur Eisbereitung sowie zum Bleichen tierischer Stoffe, wie Seide, Wolle, Badeschwämme, Federn usw. Das Schwefeldioxyd kommt heute in flüssigem Zustande in schmiedeeisernen Flaschen in den Handel. Es ist für alle tierischen und pflanzlichen Organismen ein Gift. Gelangt es durch die Schornsteingase industrieller Betriebe in die Luft, so ist es von verheerender Wirkung auf die Pflanzen, namentlich die Koniferen sind außerordentlich empfindlich dagegen.

Die Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure durch Chlor kann man zu ihrer Erkennung in freiem und gebundenem Zustande benutzen. Gibt man zur Lösung der schwefligen Säure oder eines Sulfit's Bariumchloridlösung, so entsteht kein Niederschlag, da das Bariumsulfid, BaSO_3 , in Wasser löslich ist. Fügt man jetzt Chlorwasser hinzu, so fällt sofort ein Niederschlag von Bariumsulfat:



Die quantitative Bestimmung der schwefligen Säure beruht auf ihrer Umsetzung mit Jod (s. oben). Man läßt ihre Lösung zu einer Jodlösung von bekanntem Jodgehalt fließen. Ist vollständige Entfärbung der durch Stärkelösung blaufärbten Jodlösung eingetreten, so berechnet man aus dem hierzu verbrauchten Volumen der Schwefeldioxydlösung ihren Gehalt an SO_2 auf Grund der Gleichung:



Genauer ist es, die bei dieser Reaktion entstehende Schwefelsäure gewichtsanalytisch zu bestimmen.

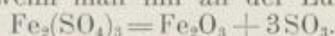
Wegen ihrer starken bakterientötenden und darum fäulniswidrigen Wirkung wird die schweflige Säure vielfach zur Konservierung von Nahrungsmitteln, namentlich Fleischwaren und Dörrobst benutzt, und zwar dient hierzu ihr Natriumsalz, das Natriumsulfid, Na_2SO_3 . Zu seinem Nachweis wird das Untersuchungsobjekt mit Wasser angerührt, mit Phosphorsäure angesäuert, der Destillation unterworfen und das Destillat in einer Jodlösung aufgefangen. Das durch die Phosphorsäure aus dem Natriumsulfid abgespaltene Schwefeldioxyd destilliert mit den Wasserdämpfen über und wird durch das Jod zu Schwefelsäure oxydiert. Die Schwefelsäure wird nach dem Ansäuern der Flüssigkeit mit Salzsäure durch Bariumchlorid als Bariumsulfat gefällt, das gewogen und aus dessen Menge die des Schwefeldioxyds berechnet wird.

Schwefeltrioxyd, SO_3 , und Schwefelsäure, H_2SO_4 .

Schwefel verbrennt an der Luft zu Schwefeldioxyd, Schwefeltrioxyd bildet sich hierbei nur in sehr geringem Maße. Seine Bildung wird aber durch Steigerung des Drucks sehr begünstigt, verbrennt Schwefel unter einem Druck von 50 Atmosphären, so verwandelt sich etwa die Hälfte in Schwefeltrioxyd, die andere Hälfte in Dioxyd.

Die Vereinigung von Schwefeldioxyd mit Sauerstoff: $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$, die sich unter gewöhnlichen Umständen außerordentlich langsam vollzieht, läßt sich bei höherer Temperatur durch katalytisch wirkende Substanzen, sogenannte Kontaksubstanzen, wie fein verteilte Metalle, so beschleunigen, daß sich hierauf die praktische Gewinnung des Schwefeltrioxyds gründet. Es wird zu seiner Darstellung ein Gemisch von Schwefeldioxyd und Luft über auf Asbest befindliches, fein ver-

teiltes Platin geleitet. Der Verlauf der Reaktion hängt sehr von der Temperatur ab. Bei 400–430° findet fast vollständige Verbrennung des Schwefeldioxyds statt, während bei höherer ebenso wie bei niedrigerer Temperatur nur ein Teil oxydiert wird. Bei 1000° findet die umgekehrte Reaktion statt, es wird dann Schwefeltrioxyd in Sauerstoff und Schwefeldioxyd gespalten: $2\text{SO}_3 = 2\text{SO}_2 + \text{O}_2$. Dieser Zerfall vollzieht sich bei Abwesenheit von Kontaktsubstanzen erst bei viel höherer Temperatur, die Kontaktsubstanzen beschleunigen also nicht nur die Bildung, sondern auch den Zerfall des Schwefeltrioxyds, sie wirken, je nach der Temperatur, als positive oder negative Katalysatoren (S. 72). Außer Platinasbest finden auch einige Metalloxyde, wie Eisenoxyd, Fe_2O_3 , als Kontaktsubstanzen Verwendung. Dieses sogenannte Kontaktverfahren kommt erst seit einigen Jahren in großem Maßstabe zur Anwendung, früher wurde das Schwefeltrioxyd durch Erhitzen von rauchender Schwefelsäure oder durch Destillation aus Ferrisulfat gewonnen, das aus dem Pyrit, FeS_2 , durch allmähliche Oxydation entsteht, wenn man ihn an der Luft liegen läßt:



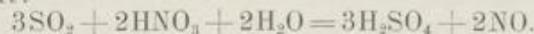
Das Schwefeltrioxyd wird als eine bei +16° erstarrende Flüssigkeit erhalten, die schon bei 40° siedet und sich beim Aufbewahren in eine feste asbestartige Masse verwandelt, die beim Erhitzen wieder in die flüssige Modifikation übergeht. Der Dampf des Schwefeltrioxyds hat die der Formel SO_3 entsprechende Dichte. Es ist außerordentlich hygroskopisch, an feuchter Luft bildet es dicke, weiße Nebel, indem es sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Schwefelsäure verbindet. In ganz trockenem Zustande rötet das Schwefeltrioxyd blaues Lakmuspapier nicht, bringt man es aber in Wasser, so erfolgt eine heftige Reaktion unter starker Wärmeentwicklung und die entstehende Lösung zeigt alle Eigenschaften einer starken Säure. Diese Säure wird Schwefelsäure genannt, ihre Zusammensetzung entspricht der Formel H_2SO_4 , das Schwefeltrioxyd ist mithin als Schwefelsäureanhydrid zu betrachten: $\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4$.

Die Schwefelsäure ist in gebundenem Zustande, in den Sulfaten, in der Natur sehr verbreitet. Von diesen kommen namentlich die Sulfate der Alkalimetalle (Kalium und Natrium), der Metalle der alkalischen Erden (Calcium, Strontium, Barium), das des Magnesiums, des Aluminiums, Eisens und Kupfers in Betracht. In freiem Zustande findet sich die Schwefelsäure in geringer Menge in einigen vulkanischen Quellen.

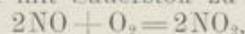
Darstellung der Schwefelsäure. Zur technischen Gewinnung der Schwefelsäure benutzt man das Schwefeldioxyd, das durch Verbrennung von Schwefel oder durch Rösten sulfidischer Erze gewonnen wird, von denen namentlich der Schwefelkies, FeS_2 , Verwendung findet. Die Kiese werden in sogenannten Kiesröstöfen im Luftstrome verbrannt, wobei Eisenoxyd zurückbleibt (S. 128). Die den Röstöfen verlassenden Röstgase enthalten 7–9 Volumenprozent Schwefeldioxyd. Die Gewinnung der Schwefelsäure aus dem Schwefeldioxyd geschieht heute vorzugsweise nach dem Kontaktverfahren, indem das Gemisch von Schwefeldioxyd mit Luft über erhitzten Platinasbest geleitet wird. Das hierdurch gebildete Schwefeltrioxyd wird nicht in Wasser aufgefangen, da hierbei durch Nebelbildung Verluste entstehen, sondern in Schwefelsäure von 97–98%,

die durch Zufließen verdünnter Säure dauernd auf dieser Konzentration erhalten wird. Wesentlich für die erfolgreiche technische Durchführung des Prozesses ist die vollständige Reinigung der Röstgase, da Unreinigkeiten, namentlich das aus dem Schwefel stammende Arsen, die Kontaksubstanz bald unwirksam machen. In der Badischen Anilin- und Sodafabrik, in der das Schwefelsäurekontaktverfahren zuerst ausgearbeitet worden ist, wird die Reinigung der Röstgase durch Einblasen von Wasserdampf bewirkt, worauf der Gasstrom sorgfältig gewaschen wird. Da die Bildung des Schwefeltrioxyds bei 400° am vollständigsten verläuft, bei höherer Temperatur aber umkehrbar ist, so ist ferner die Entfernung der überschüssigen Reaktionswärme von Wichtigkeit, die Kontaktapparate werden daher durch die kalten Röstgase gekühlt, wodurch diese gleichzeitig auf die erforderliche Reaktionstemperatur vorgewärmt werden. Die Reaktion verläuft um so vollständiger, je mehr Sauerstoff sich im Verhältnis zum Schwefeldioxyd in dem Gasgemisch befindet (s. Massenwirkungsgesetz), man regelt daher die Luftzufuhr so, daß die Röstgase auf 1 Vol. Schwefeldioxyd 7—8 Vol. Luft enthalten. Die nach dem Kontaktverfahren dargestellte Schwefelsäure ist stets rein, besonders ist sie völlig arsenfrei.

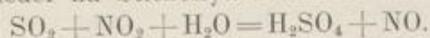
Das Kontaktverfahren kommt etwa seit dem Jahre 1890 zur fabrikmäßigen Anwendung. Bis dahin wurde die Schwefelsäure durch den neben dem Kontaktverfahren auch heute noch üblichen Bleikammerprozeß gewonnen, der darauf beruht, daß das Schwefeldioxyd nicht direkt durch den Sauerstoff der Luft, sondern durch den in einigen Oxyden des Stickstoffs nur locker gebundenen Sauerstoff oxydiert wird. Die Salpetersäure, HNO_3 , gibt ihren Sauerstoff leicht zur Oxydation des Schwefeldioxyds ab, die dadurch entstehenden niederen Oxydationsstufen des Stickstoffs verbinden sich mit dem Luftsauerstoff zu höheren Oxyden, die ihrerseits wiederum den Sauerstoff an das Schwefeldioxyd abgeben. Dieser Vorgang kann sich fortwährend wiederholen, so daß es theoretisch möglich erscheint, durch eine geringe Menge Salpetersäure eine unbegrenzt große Menge von Schwefeldioxyd zu oxydieren, sofern der zur Oxydation der niederen Oxyde des Stickstoffs erforderliche Sauerstoff zugeführt wird. Das eigentliche oxydierende Agens ist also auch hier der Luftsauerstoff, und die Stickstoffverbindungen dienen nur als Sauerstoffüberträger. Das Verfahren gestaltet sich in der Praxis folgendermaßen: Die von den Röstöfen kommenden, Schwefeldioxyd enthaltenden Gase gelangen in große, 1000—2000 Kubikmeter fassende Kammern, die mit Bleiplatten, einem gegen Schwefelsäure widerstandsfähigem Material, ausgekleidet sind, die sogenannten Bleikammern. Diesen wird gleichzeitig Wasserdampf und Salpetersäure zugeführt. Die Röstgase führen eine größere Menge Luftsauerstoff mit sich als zur Oxydation des Schwefeldioxyds erforderlich ist und infolge der gegenseitigen Einwirkung von Schwefeldioxyd, Salpetersäure, Sauerstoff und Wasser erfolgt die Bildung von Schwefelsäure. Die chemischen Vorgänge, die hierbei stattfinden, können auf verschiedenen Wegen zu demselben Ziele führen. Die Salpetersäure gibt einen Teil ihres Sauerstoffs ab und wird zu Stickoxyd reduziert:



Stickoxyd verbindet sich mit Sauerstoff zu Stickstoffdioxyd:



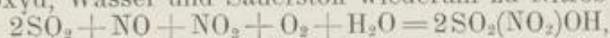
das einen Teil seines Sauerstoffs wiederum an Schwefeldioxyd abgibt, wobei es wieder zu Stickoxyd reduziert wird:



Nach einer andern Anschauung vereinigt sich die Salpetersäure mit dem Schwefeldioxyd zu einer kristallinischen Verbindung, der Nitrosylschwefelsäure: $\text{SO}_2 + \text{HNO}_3 = \text{SO}_2(\text{NO}_2)\text{OH}$, die durch Wasser in Schwefelsäure, Stickoxyd und Stickstoffdioxyd zerlegt wird:



Das Gemisch von Stickoxyd und Stickstoffdioxyd vereinigt sich mit Schwefeldioxyd, Wasser und Sauerstoff wiederum zu Nitrosylschwefelsäure:



die durch Wasser in derselben Weise, wie vorher, zerlegt wird. Fehlt es an Wasser, so scheidet sich die Nitrosylschwefelsäure in kristallisiertem Zustande, in den sogenannten Bleikammerkristallen, ab.

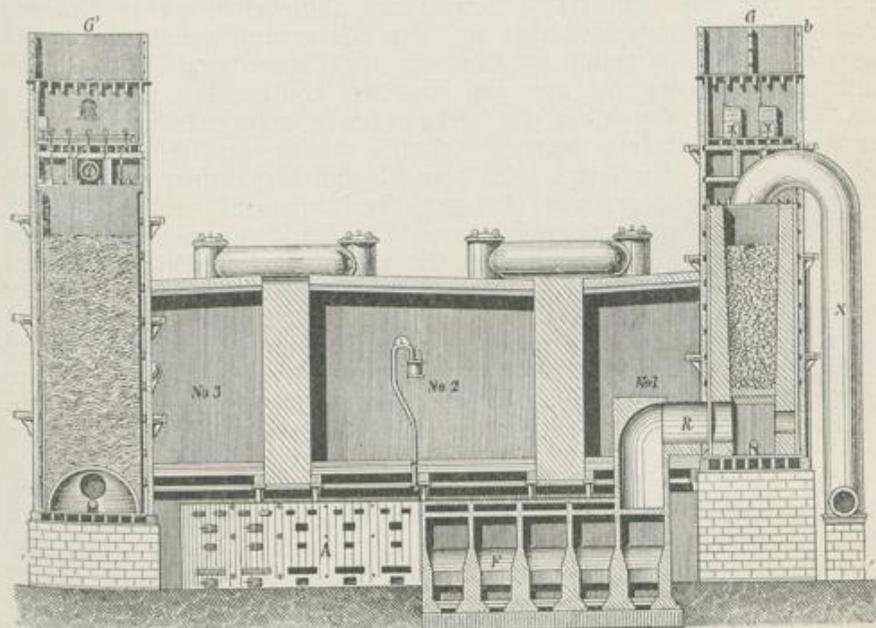


Abb. 36. Schwefelsäurefabrikation nach dem Bleikammervverfahren.

Von Wichtigkeit ist die richtige Innehaltung der Verhältnisse zwischen den reagierenden Stoffen, es muß daher die Zuführung von Luft, Salpetersäure und Wasser genau geregelt werden. Besonders ist ein erfolgreicher Betrieb davon abhängig, daß kein Verlust an Stickstoffverbindungen eintritt, sondern daß diese immer wieder in den Reaktionsverlauf eingreifen. Abb. 36 gibt den Vertikaldurchschnitt eines Bleikammersystems. Die in den Öfen A durch Verbrennen von Schwefel oder Pyrit gebildeten Gase gehen durch die Flugstaubkammer F, gelangen dann in den Turm G, den Gloverthurm, den sie von unten nach oben durchstreichen, und werden durch das Rohr X in die Bleikammer 1 geleitet, in die sie gleichzeitig mit Wasserdämpfen eintreten. Die Salpetersäure fließt entweder aus einem Reservoir in

die erste Kammer, wo sie über sogenannte Kaskadenapparate herabrieselt, oder sie wird zusammen mit den Röstgasen eingeführt, indem sie in den Kiesöfen selbst in gußeisernen Kästen aus Schwefelsäure und Natriumnitrat entwickelt wird. Die in der Kammer 1 nicht verdichteten Gase gehen in die Bleikammer 2 und 3, um von hier nach dem Turm G', dem GAY-LUSSAC-Turm zu gelangen, aus dem sie schließlich entweichen. Die gebildete Schwefelsäure wird vom Boden der Kammer zur weiteren Verarbeitung abgeleitet. Die beiden Türme, GAY-LUSSAC-Turm und Gloverturn, die 14—15 m hoch sind, haben den Zweck, einen Verlust an Stickstoffverbindungen zu verhindern und zu bewirken, daß diese immer wieder in den Betrieb zurückgeführt werden. Der GAY-LUSSAC-Turm G' ist mit Koksstücken angefüllt, über die konzentrierte Schwefelsäure langsam herunterfließt. Da nun die aus den Bleikammern austretenden Gase ihren Weg durch diesen Turm nehmen müssen, werden die in ihnen enthaltenen Oxyde des Stickstoffs von der Schwefelsäure gelöst. Die aus dem GAY-LUSSAC-Turm abfließende Säure, Nitrose genannt, wird durch Luftdruck auf den Gloverturn gehoben, der mit säurefesten Steinen gefüllt ist, über die die Nitrose herabfließt. Gleichzeitig durchströmen die aus den Kiesöfen kommenden heißen Gase den Gloverturn, durch die die herabfließende Schwefelsäure von den Oxyden des Stickstoffs befreit wird, die wieder der Bleikammer zugeführt werden. Hierdurch wird bewirkt, daß der Verlust an Salpetersäure auf ein sehr geringes Maß zurückgeführt wird, er beträgt etwa 1—2% der erzeugten Schwefelsäure. Um die Zuführung der Nitrose vom GAY-LUSSAC-Turm nach dem Gloverturn zu erleichtern, werden diese jetzt nebeneinander gebaut und die Gase der letzten Bleikammer werden durch ein langes Rohr dem GAY-LUSSAC-Turm zugeführt.

Die Darstellung der Schwefelsäure in Bleikammern erfolgte zuerst in England um die Mitte des 18. Jahrhunderts, nachdem 100 Jahre vorher in Frankreich die Beobachtung gemacht worden war, daß an feuchter Luft verbrennender Schwefel bei Gegenwart von Salpeter Schwefelsäure liefert.

Die nach dem Bleikammerverfahren gewonnene Säure, die einen Gehalt von 63—70% H_2SO_4 besitzt, kann für einige technische Zwecke direkt Verwendung finden, für andere Zwecke muß sie gereinigt und konzentriert werden. Als Verunreinigung kommt in erster Linie Arsen, dann auch Blei, Kupfer, Selen in Betracht. Bei den meisten Verwendungsarten der rohen Schwefelsäure, namentlich bei der zum Aufschließen der Phosphate und zum Reinigen des Erdöls benutzten, zwei Industriezweige, die etwa $\frac{4}{5}$ aller produzierten Schwefelsäure verbrauchen, schadet ein Arsengehalt nicht. Zur Reinigung wird in die mit Wasser verdünnte Säure Schwefelwasserstoff eingeleitet, wodurch das Arsen gefällt wird. Die Konzentration der Säure erfolgt durch Eindampfen in Bleipfannen, aber auch hierbei kann höchstens eine Säure von 80% erzielt werden, da bei stärkerer Konzentration das Blei stark angegriffen wird. Das weitere Eindampfen erfolgt daher in Retorten aus Platin oder aus Glas. Die höchste Konzentration, die durch Eindampfen überhaupt zu erzielen ist, ist die einer 98,6prozentigen Säure. Die ganz wasserfreie Verbindung H_2SO_4 läßt sich durch Abkühlen der konzentrierten Säure auf -10° gewinnen, wobei reine Schwefelsäure auskristallisiert, während das Wasser in der Mutterlauge bleibt, doch kommt diese Darstellung der wasserfreien Säure

seit der Einführung des Kontaktverfahrens nicht mehr zur Anwendung. Die konzentrierte (rohe) Schwefelsäure des Handels, die sogenannte englische Schwefelsäure, enthält 94–97% H_2SO_4 .

Eigenschaften. Die konzentrierte reine Schwefelsäure des Handels stellt eine farblose, schwere, ölige Flüssigkeit dar. Sie ist indessen nicht die reine Verbindung H_2SO_4 , sondern eine etwa 98prozentige Säure. Durch Destillation läßt sich aus ihr die wasserfreie Schwefelsäure nicht darstellen, vielmehr destilliert bei 338° eine Säure, die noch $1\frac{1}{2}\%$ Wasser enthält. Erhitzt man die 100prozentige Schwefelsäure, so entweicht zunächst Schwefelsäureanhydrid, bis ebenfalls eine Säure von 98,5% entstanden ist, die nunmehr destilliert. Sie geht hierbei in einen farblosen Dampf über, der an der Luft dicke, weiße Nebel bildet. Die Bestimmung der Dampfdichte zeigt, daß die Schwefelsäure beim Verdampfen in Wasser und Schwefeltrioxyd dissoziiert, die sich beim Abkühlen wieder vereinigen. Die Kristalle von reiner Schwefelsäure, die sich aus der konzentrierten Säure bei starker Abkühlung ausscheiden, schmelzen erst bei $+10^\circ$. Die reine Säure zeigt in hohem Grade die Erscheinung der Überkaltung, sie läßt sich bis weit unter ihren Schmelzpunkt $+10^\circ$ abkühlen, ohne zu erstarren, bringt man aber in die abgekühlte Lösung einen Schwefelsäurekristall, so erstarrt sie sofort, wobei die Temperatur auf $+10^\circ$ steigt (S. 60). Das spezifische Gewicht der ganz reinen Säure beträgt bei 15° 1,8384, doch fällt das Maximum der Dichte nicht mit der höchsten Konzentration zusammen. Ein geringer Wassergehalt erhöht zunächst das spezifische Gewicht, das bei der 97,70prozentigen Säure seinen höchsten Wert von 1,8413 erreicht, um bei weiterer Verdünnung wieder zu sinken. Die Schwefelsäure ist sehr hygroskopisch, in einem geschlossenen Raume aufbewahrt entzieht sie der Luft schnell die Feuchtigkeit und dient daher als Trockenmittel für Exsikkatoren (S. 59). Sie vermag das 15fache ihres Volumens an Wasser aus der Luft anzuziehen, auch Gase trocknet man dadurch, daß man sie durch Schwefelsäure leitet. Auf ihrer großen Neigung, sich durch Wasseraufnahme zu verdünnen, beruht es auch, daß sie organische Substanzen verkohlt, Holz z. B., in konzentrierte Schwefelsäure getaucht, schwärzt sich sofort. Hierauf kann man in manchen Fällen den Nachweis der freien Schwefelsäure gründen. Soll z. B. eine Verfälschung des Essigs mit Schwefelsäure nachgewiesen werden, so dampft man ihn in einem Porzellanschälchen mit etwas Zucker ein. Schwarzfärbung des Zuckers infolge Verkohlungs zeigt die Gegenwart von Schwefelsäure an. Sie dient daher zu vielen Reaktionen, die unter Wasserabspaltung erfolgen. Wird Filtrierpapier wenige Sekunden in konzentrierte Schwefelsäure getaucht und sofort ausgewaschen, so findet eine Aufquellung des Papiers statt, wodurch es fest und wasserundurchlässig wird, es entsteht Pergamentpapier. (Besser eignet sich hierzu Schwefelsäure, die mit $\frac{1}{4}$ ihres Volumens Wasser verdünnt ist.) Beim Vermischen der Schwefelsäure mit Wasser findet eine starke Wärmeentwicklung statt. Gießt man Wasser in die konzentrierte Säure, so erfolgt eine sehr heftige Einwirkung, da die ganze Masse der Schwefelsäure auf einmal an der Reaktion teilnimmt, es ist daher bei der Darstellung verdünnter Schwefelsäure zur Vermeidung von Unglücksfällen stets die Säure in dünnem Strahle in das Wasser zu gießen. Bei der Vermischung der Säure mit Wasser findet eine Volumen-

verminderung statt, es entstehen aus 50 Vol. Schwefelsäure und 50 Vol. Wasser nicht 100, sondern 97,1 Vol. des Gemisches. Die stärkste Konzentration tritt ein, wenn die Mischung im Verhältnis von 1 Molekel Schwefelsäure und 2 Molekeln Wasser erfolgt. Zur Gehaltsbestimmung der Schwefelsäure bestimmt man ihr spezifisches Gewicht mittelst des Aräometers und entnimmt einer Tabelle die dem spezifischen Gewicht entsprechende Konzentration.¹ In der Technik wird der Gehalt der Schwefelsäure noch immer nach BAUMÉ-Graden angegeben (S. 8), die konzentrierte Säure des Handels mit einem Gehalt von ca. 97% und einem spezifischen Gewicht von 1,84 entspricht 66° BAUMÉ.

Die Schwefelsäure ist eine der stärksten Säuren, d. h. sie ist in wässriger Lösung weitgehend in Wasserstoffjonen und Säureanionen dissoziiert. Nur wenige Säuren, wie Salzsäure und Salpetersäure, besitzen einen noch höheren Dissoziationsgrad, sind also stärkere Säuren. Daß die Schwefelsäure diese Säuren trotzdem aus ihren Salzen auszutreiben vermag, wie das z. B. bei der Darstellung der Salzsäure aus Kochsalz und Schwefelsäure der Fall ist:

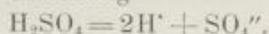


beruht auf der geringeren Flüchtigkeit der Schwefelsäure. Ihr hoher Siedepunkt befähigt sie, alle Säuren aus ihren Salzen zu verdrängen, die verhältnismäßig leicht flüchtig sind, aus diesem Grunde findet sie zur Darstellung der Salzsäure, der Salpetersäure, der Essigsäure und vieler andern Säuren Verwendung. Umgekehrt kann man die Schwefelsäure aus ihren Salzen abscheiden, indem man diese mit Phosphorsäure destilliert, die Phosphorsäure ist zwar eine viel schwächere Säure als Schwefelsäure, aber sie ist nicht flüchtig.

Die Schwefelsäure enthält zwei Atome Wasserstoff, die durch Metalle ersetzt werden können, demgemäß neutralisiert sie zwei Äquivalente einer Base, z. B. zwei Molekeln Natriumhydroxyd:



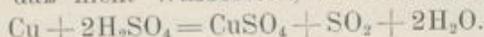
Solche Säuren nennt man zweibasische. In wässriger Lösung dissoziiert sie nach der Gleichung



Die Lösung enthält also Wasserstoffjonen und das zweiwertige Anion SO_4^{2-} . Wie bei allen Elektrolyten ist die Dissoziation keine vollständige (S. 115), ferner verläuft sie aber, wie bei allen zweibasischen Säuren, in zwei Stufen, indem zuerst die Ionen H^+ und HSO_4^- gebildet werden, die HSO_4^- -Ionen dissoziieren dann zum Teil weiter in H^+ -Ionen und SO_4^{2-} -Ionen: $\text{HSO}_4^- = \text{H}^+ + \text{SO}_4^{2-}$. In der Lösung der Schwefelsäure befinden sich demnach die Ionen H^+ , HSO_4^- und SO_4^{2-} und undissoziierte H_2SO_4 -Molekeln. Die verdünnte Schwefelsäure löst viele Metalle unter Wasserstoffentwicklung: $\text{Fe} + \text{H}_2\text{SO}_4 = \text{FeSO}_4 + \text{H}_2$. Die hierbei entstehenden Salze werden Sulfate genannt. Diese Wirkung auf Metalle wird von den Wasserstoffjonen ausgeübt, die konzentrierte, ganz oder nahezu wasserfreie Säure ist aber nicht in Ionen dissoziiert (S. 116), sie verhält sich daher gegen Metalle ganz anders als die verdünnte. Daher rührt es, daß die konzentrierte Säure in eisernen Fässern in den Handel kommen kann. Auf andere Metalle, wie Kupfer, Silber, Quecksilber, ist die verdünnte Säure ohne Einwirkung,

¹ Vgl. Tabelle VI am Schlusse des Werks.

beim Erwärmen mit konzentrierter Säure werden sie ebenfalls gelöst, doch wirkt der naszierende Wasserstoff auf die konzentrierte Säure reduzierend, so daß nicht Wasserstoff, sondern Schwefeldioxyd entweicht:



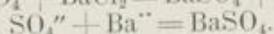
Mehrere andere Reaktionen, durch die die Schwefelsäure zu schwefliger Säure reduziert wird, sind beim Schwefeldioxyd beschrieben worden (S. 128). Auf Blei ist die Schwefelsäure zwar nicht ohne Einwirkung, doch bedeckt sich das Metall mit einer Schicht von Bleisulfat, PbSO_4 , die es gegen weitere Einwirkung schützt. Konzentrierte Schwefelsäure löst, namentlich in der Wärme, nicht unbedeutende Mengen von Bleisulfat auf, weshalb die rohe, in den Bleikammern hergestellte Säure stets bleihaltig ist, verdünnt man sie mit Wasser, so fällt das Bleisulfat als weißer Niederschlag aus.

Bei der Salzbildung können entweder beide Wasserstoffatome der Schwefelsäure durch Metalle vertreten werden, oder nur eins. Man unterscheidet hiernach neutrale und saure Sulfate, die auch Bisulfate genannt werden, z. B. die beiden Natriumsalze, Na_2SO_4 , Natriumsulfat, und NaHSO_4 , saures Natriumsulfat oder Natriumbisulfat. Die Bisulfate dissoziieren in Lösung zunächst in die Metalljonen und HSO_4' -Jonen: $\text{NaHSO}_4 = \text{Na}' + \text{HSO}_4'$, die HSO_4' -Jonen dissoziieren aber zum Teil weiter: $\text{HSO}_4' = \text{H}' + \text{SO}_4''$, die Lösung enthält also Wasserstoffjonen und reagiert demnach sauer. Die Salze der Schwefelsäure sind meistens in Wasser leicht löslich. Als praktisch unlöslich können nur das Bariumsulfat, BaSO_4 , und das Bleisulfat, PbSO_4 , gelten, während Strontium- und Calciumsulfat sehr schwer löslich sind. Viele Sulfate, namentlich das des Eisens, FeSO_4 , des Kupfers, CuSO_4 , und Zinks, ZnSO_4 , werden auch Vitriole genannt.

Die Erkennung der Schwefelsäure in freiem Zustande wie in ihren löslichen Salzen beruht darauf, daß sich die SO_4'' -Jonen mit Bariumjonen zu unlöslichem Bariumsulfat vereinigen, das sich als weißer Niederschlag bemerkbar macht. Man versetzt daher die auf Schwefelsäure oder Sulfate zu prüfende Lösung mit Bariumchloridlösung:



oder



Nur in heißer konzentrierter Salzsäure und in konzentrierter Schwefelsäure ist das Bariumsulfat merklich löslich. Durch Wägung des Bariumsulfats wird die Schwefelsäure quantitativ bestimmt.

Die Anwendung der Schwefelsäure ist eine sehr vielseitige. Sie dient zur Darstellung der meisten andern Säuren, wie Salzsäure, Salpetersäure, schweflige Säure, Kohlensäure, Weinsäure, Zitronensäure, Stearinsäure usw., ferner zur Gewinnung der als Düngemittel gebrauchten Superphosphate, zur Bereitung der Pottasche und des in der Glasfabrikation in großen Mengen gebrauchten Natriumsulfats, zur Reinigung des Erdöls und Paraffins, zur Darstellung von Sulfaten und zu vielen andern Zwecken der anorganischen und organischen chemischen Industrie.

Die rohe Schwefelsäure, *Acidum sulfuricum crudum*, auch englische Schwefelsäure genannt, ist meistens durch Staub braun gefärbt. Sie enthält verschiedene Verunreinigungen, meistens Arsen und Selen, die aus den Schwefelkiesen stammen, Bleisulfat aus den Bleikammern, geringe Mengen von Salzsäure, Schwefeldioxyd

und Oxyden des Stickstoffs. Ihr spezifisches Gewicht soll nicht unter 1,83, entsprechend einem Gehalt von 92% H_2SO_4 , liegen. Ein geringer Arsengehalt ist für die technische Verwendung belanglos, es ist aber darauf zu achten, daß eine nicht völlig arsenfreie Säure nicht zur Entwicklung von Wasserstoff Verwendung finden darf, da diesem sonst der äußerst giftige Arsenwasserstoff, AsH_3 , beigemischt ist, dessen Einatmung tödliche Vergiftungen hervorrufen kann.

Die reine Schwefelsäure, Acidum sulfuricum, stellt die konzentrierte Schwefelsäure des Handels dar, die einen Gehalt von 94–98% H_2SO_4 und ein spezifisches Gewicht von 1,836–1,840 aufweist. Sie soll von allen fremden Substanzen frei sein. Die Prüfung wird sich vorzugsweise auf solche Verunreinigungen erstrecken, die in der rohen Säure vorhanden zu sein pflegen.

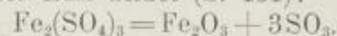
Prüfung. Auf Arsen prüft man die mit dem doppelten Volumen Wasser verdünnte Säure mit BETTENDORFF'scher Zinnchlorürlösung (s. Arsen). Die Abwesenheit von Bleisulfat wird daran erkannt, daß die Schwefelsäure nach vorsichtigem Mischen mit der fünffachen Menge Weingeist auch nach längerer Zeit keine Trübung erleidet. Das Bleisulfat ist wohl in konzentrierter Schwefelsäure etwas löslich, nicht aber in Weingeist. Ein Gehalt an schwefeliger oder salpetriger Säure ist an der Entfärbung von Kaliumpermanganat zu erkennen. 10 ccm der mit der fünffachen Menge Wasser verdünnten Säure werden mit 3–4 Tropfen Kaliumpermanganatlösung (1:1000) versetzt, wobei die violette Farbe nicht sogleich verschwinden darf (vgl. Kaliumpermanganat). Ferner prüft man auf Salzsäure, Salpetersäure, Kupfer und Eisen. Vor der Prüfung auf Metalle mit Schwefelwasserstoff muß die Schwefelsäure mit der 20fachen Menge Wasser verdünnt werden. Die in den Bleikammern dargestellte Säure enthält häufig Selen, das darin als selenige Säure, H_2SeO_3 , enthalten ist. Das Selen, dessen Verbindungen stark giftige Eigenschaften besitzen, stammt aus den zur Schwefelsäurefabrikation verwandten Kiesen. Der Nachweis gründet sich darauf, daß die selenige Säure durch schweflige Säure zu elementarem Selen reduziert wird, während sich die schweflige Säure zu Schwefelsäure oxydiert:



das ausgeschiedene Selen macht sich durch eine rote Trübung bemerkbar. Man nimmt die Probe in der Weise vor, daß man ein Körnchen Natriumsulfit, Na_2SO_3 , in 2 ccm Salzsäure auflöst und damit die in einem Reagensglas befindliche Schwefelsäure überschichtet. Es darf hierbei keine rötliche Zone entstehen und beim Umschütten und Erwärmen keine rötliche Ausscheidung stattfinden.

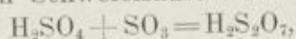
Die verdünnte Schwefelsäure, Acidum sulfuricum dilutum, ist eine Mischung von 1 T. Schwefelsäure mit 5 T. Wasser. Sie enthält in 100 T. 15,6–16,3 T. Schwefelsäure und besitzt das spezifische Gewicht 1,110–1,114. Die bei ihrer Darstellung erforderliche Vorsichtsmaßregel wurde schon erwähnt (S. 135). Der Gehalt der von andern Pharmakopöen vorgeschriebenen verdünnten Schwefelsäure weicht von dem des deutschen Arzneibuchs zuweilen beträchtlich ab, in Österreich ist die verdünnte Schwefelsäure 16,66prozentig, in Frankreich, der Schweiz, Ungarn, Nordamerika 10prozentig, in England 13,65prozentig.

Rauchende Schwefelsäure. Die Schwefelsäure vermag bedeutende Mengen Schwefelsäureanhydrid aufzulösen. Eine solche Lösung stellt die rauchende Schwefelsäure dar. Man gewinnt sie heute, indem das nach dem Kontaktverfahren dargestellte Schwefeltrioxyd in Schwefelsäure geleitet wird. Früher wurde sie durch Erhitzung des Ferrisulfats, $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, erhalten, das sich beim Lagern des Eisenkieses an der Luft bildet (S. 131):



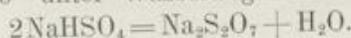
Das Erhitzen geschah in tönernen Retorten und das entweichende Schwefeltrioxyd wurde in mit konzentrierter Schwefelsäure beschickten

Tonvorlagen aufgefangen. Man stellte so eine 10—20% Anhydrid enthaltende rauchende Schwefelsäure dar. Das als Rückstand verbleibende Eisenoxyd, Fe_2O_3 , kam als Eisenrot, Colcothar oder Caput mortuum, in den Handel. Diese Industrie war namentlich im Harz zu Hause, woher auch der Name Nordhäuser Schwefelsäure oder Nordhäuser Vitriolöl stammt. Wird die rauchende Schwefelsäure erhitzt, so gibt sie Schwefeltrioxyd ab, wobei der Siedepunkt fortwährend steigt, bis die Konzentration der 98½prozentigen Säure erreicht ist, die nun konstant bei 338° überdestilliert (S. 135). Auch bei gewöhnlicher Temperatur entweicht schon Schwefeltrioxyd, das sich mit dem Wasserdampf der Luft zu Schwefelsäure verbindet, die sich als weißer Nebel bemerkbar macht. Die rauchende Schwefelsäure enthält eine lockere Verbindung von Schwefelsäure mit ihrem Anhydrid:



die den Namen Pyroschwefelsäure (pýr, Feuer) führt, und die sich aus der rauchenden Schwefelsäure in Kristallen ausscheidet, wenn sie unter 0° abgekühlt wird. Die Kristalle schmelzen in reinem Zustande bei 35°. Beim Vermischen mit Wasser verwandelt sich die Pyroschwefelsäure unter lebhafter Wärmeentwicklung in Schwefelsäure: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4$. Das spezifische Gewicht der rauchenden Schwefelsäure nimmt mit steigendem Gehalt an SO_3 zu, eine Säure mit einem Anhydridgehalt von 20% besitzt das spezifische Gewicht 1,927 (s. die Tabelle am Schlusse des Werks). Metallisches Eisen wird von ihr fast nicht angegriffen, weshalb sie auch in schmiedeeisernen Gefäßen dargestellt wird.

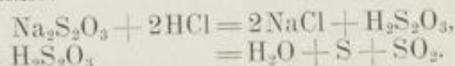
Die Salze der Pyroschwefelsäure, Pyrosulfate, erhält man durch Erhitzen der sauren schwefelsauren Salze. So entsteht aus Natriumbisulfat bei 300—400° unter Wasserabgabe Natriumpyrosulfat:



In der wässrigen Lösung der Pyrosulfate vollzieht sich diese Reaktion alsbald in umgekehrter Richtung, indem sie unter Wasseraufnahme in Bisulfate übergehen.

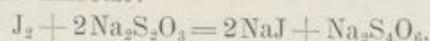
Thioschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Wie sich die Sulfite, die Salze der schwefligen Säure, durch Aufnahme von Sauerstoff in Sulfate verwandeln, z. B. Natriumsulfit in Natriumsulfat: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{O} = \text{Na}_2\text{SO}_4$, so können sie auch Schwefel addieren und gehen dann in die Salze einer neuen Säure der Zusammensetzung $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ über: $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{S} = \text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$. Diese Reaktion vollzieht sich beim Kochen der Lösung des Natriumsulfits mit Schwefel. Die Säure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$ leitet sich von der Schwefelsäure durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch ein Atom Schwefel ab, und dieser Beziehung trägt ihr Name Thioschwefelsäure (theion, Schwefel) Rechnung. Die freie Säure ist nicht bekannt, sie ist so unbeständig, daß sie bei der Abscheidung aus ihren Salzen sofort in Schwefel, Schwefeldioxyd und Wasser zerfällt:

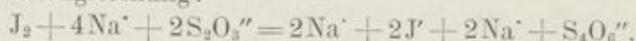


Der Schwefel scheidet sich hierbei in sehr feiner Verteilung als milchige Trübung aus.

Die Thioschwefelsäure, die früher auch unterschweiflige Säure genannt wurde, ist zweibasisch, doch sind in ihren Salzen, den Thio-sulfaten, stets beide Wasserstoffatome der Säure durch Metalle vertreten, saure Salze, wie von der Schwefelsäure und schwefligen Säure, sind von ihr nicht bekannt. Das wichtigste Salz der Thioschwefelsäure ist das Natriumsalz, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Natrium thiosulfuricum, das mit 5 Molekeln Kristallwasser kristallisiert. Es wird in der Technik und im Laboratorium viel benutzt. So dient es zur quantitativen Bestimmung des Jods (vgl. Jodometrie), mit dem es sich zu Natriumjodid und Natriumtetrathionat umsetzt:



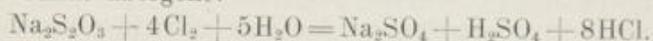
oder als Jonengleichung:



oder unter Fortlassung der auf beiden Seiten befindlichen Größen:



Der Vorgang besteht also darin, daß die $\text{S}_2\text{O}_3''$ -Jonen an die Jodatome je eine negative elektrische Ladung abgeben, wodurch das Jod in den Jonenzustand übergeht und entfärbt wird, während die beiden $\text{S}_2\text{O}_3''$ -Jonen zu dem $\text{S}_4\text{O}_6''$ -Jon zusammentreten. Mit Chlor und Brom setzt sich das Natriumthiosulfat in derselben Weise um, doch findet daneben noch eine andere Reaktion statt, indem ein Teil des Thiosulfats in Sulfat übergeht:



Das Natriumthiosulfat dient daher in der Bleicherei unter dem Namen Antichlor zur Entfernung des Chlors aus den damit gebleichten Geweben. In der Photographie dient es unter dem Namen Fixiersalz zur Auflösung des Chlor- und Bromsilbers der photographischen Platten, da sich das Silberthiosulfat, $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{O}_3$, mit dem Natriumthiosulfat zu einem leicht löslichen Doppelsalz verbindet. Aus demselben Grunde wird es benutzt, um das Silber aus chloresilberhaltigen Erzen zu extrahieren (vgl. auch Natrium thiosulfuricum).

Konstitution der schwefligen Säure, Schwefelsäure und Thioschwefelsäure.

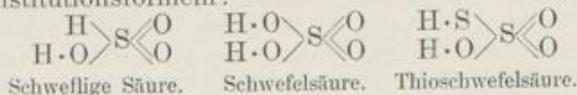
Während der Schwefel gegenüber dem Wasserstoff zweiwertig auftritt (H_2S), ist er im Schwefeldioxyd vierwertig, im Schwefeltrioxyd sechswertig anzunehmen, entsprechend den Formeln $\text{S} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ und $\text{S} \begin{smallmatrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$

Für die schweflige Säure und die Schwefelsäure würden sich dann die Formeln $\text{H} \cdot \text{O} \begin{smallmatrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix} = \text{O}$ und $\text{H} \cdot \text{O} \begin{smallmatrix} \diagup \text{S} \\ \diagdown \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{smallmatrix}$ ergeben, doch deuten einige Umstände darauf hin, daß der schwefligen Säure nicht diese symmetrische Formel zukommt, sondern eine solche, in der die beiden Wasserstoffatome verschiedene Stellungen innerhalb der Molekel einnehmen. Das geht aus dem Verhalten einiger organischer Verbindungen hervor, die sich von der schwefligen Säure ableiten, und es scheint auch, daß es zwei verschiedene Salze der Formel KNaSO_3 gibt, was bei der symmetrischen Formel nicht möglich wäre. Man nimmt daher an, daß das eine Wasserstoffatom in der schwefligen Säure an Sauer-

stoff, das andere an Schwefel gebunden ist, und daß der Schwefel, ebenso wie in der Schwefelsäure, sechswertig auftritt. Der schwefligen Säure würde dann die Formel zukommen: $\begin{array}{c} \text{H} \\ \diagup \\ \text{H} \cdot \text{O} \end{array} \text{S} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$. Die Formel der

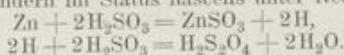
Thioschwefelsäure leitet sich von der der Schwefelsäure durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch Schwefel ab, doch ist es nicht gleichgültig, welches Sauerstoffatom ersetzt wird, da man zu verschiedenen Formeln gelangt, je nachdem eins der beiden mit zwei Valenzen an Schwefel gebundenen Sauerstoffatome durch Schwefel vertreten wird, oder eins der beiden gleichzeitig an Schwefel und Wasserstoff gebundenen: $\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{O} \\ \diagup \\ \text{H} \cdot \text{O} \end{array} \text{S} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{S} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$ oder $\begin{array}{c} \text{H} \cdot \text{S} \\ \diagup \\ \text{H} \cdot \text{O} \end{array} \text{S} \begin{array}{c} \diagdown \\ \text{O} \\ \diagup \\ \text{O} \end{array}$.

Auch hier spricht das Verhalten organischer Verbindungen, die sich von der Thioschwefelsäure ableiten, dafür, daß ein Wasserstoffatom an Schwefel gebunden ist. Wir gelangen also für die drei Säuren zu den Konstitutionsformeln:



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

Löst man Zink in wässriger schwefliger Säure oder in einer Lösung von Natriumbisulfid, NaHSO_3 , auf, so entsteht eine gelbe Flüssigkeit, die das Zinksalz einer neuen Säure enthält: $\text{Zn} + 2\text{H}_2\text{SO}_3 = \text{ZnS}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$. Wie aus der Zusammensetzung des Salzes hervorgeht, kommt der Säure die Formel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ zu, sie wird hydroschweflige Säure, ihre Salze werden Hydrosulfite genannt. Ihre Bildung beruht darauf, daß sich bei der Einwirkung von schwefliger Säure auf Zink Wasserstoff entwickelt, der aber nicht entweicht, sondern im Status nascens unter Reduktion auf die schweflige Säure einwirkt:



Die freie Säure ist außerordentlich unbeständig, so daß sie sich bei der Abscheidung aus ihren Salzen sofort zersetzt. Daß ihre Zusammensetzung durch die Formel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ausgedrückt wird und nicht durch die einfache Formel HSO_3 , ergibt sich aus dem Molekulargewicht ihrer Salze. Die hydroschweflige Säure besitzt sehr stark reduzierende Eigenschaften, so daß sie schon durch den Sauerstoff der Luft oxydiert wird, ihr Natrium- und Kaliumsalz finden daher in der Indigofärberei Verwendung, indem sie diesen blauen Farbstoff, der in Wasser unlöslich ist, zu einer löslichen, farblosen Verbindung reduzieren, die in die Faser eindringt. Bei Zutritt der Luft oxydiert sich dieses farblose Reduktionsprodukt wieder zu Indigo, der nun fest an der Faser haftet.

Das sehr unbeständige Schwefelsesquioxid, S_2O_5 , könnte seiner Formel nach als das Anhydrid der hydroschwefligen Säure aufgefaßt werden, doch besitzt es nicht die Natur eines Säureanhydrids, sondern verhält sich wie ein indifferentes Oxyd des Schwefels. Es entsteht durch Eintragen von Schwefel in reines Schwefeltrioxyd und bildet bläulichgrüne Kristalle, die sich schon oberhalb $+10^\circ$ unter Entwicklung von Schwefeldioxyd zersetzen.

Überschwefelsäure $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, Monosulfopersäure H_2SO_5 und Schwefelheptoxyd S_2O_7 .

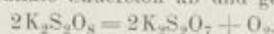
Leitet man den elektrischen Strom durch mäßig verdünnte Schwefelsäure, so findet am positiven Pol, der Anode, die Bildung von Überschwefelsäure, $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$, statt. Während eine verdünnte Lösung der Schwefelsäure Wasserstoffjonen und SO_4^{2-} -Jonen enthält, ist diese Dissoziation in konzentrierter Lösung nur unvollständig (S. 116), so daß neben Wasserstoffjonen vorzugsweise HSO_4^- -Jonen vorhanden sind (S. 136). Die Bildung der Überschwefelsäure erklärt sich dadurch, daß sich je zwei HSO_4^- -Jonen, wenn sie an der Anode ihre elektrische Ladung abgeben, zu $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ -Molekeln vereinigen. Die Überschwefelsäure wird auch Perschwefelsäure, ihre Salze werden Persulfate genannt. Auch bei der Einwirkung von Wasserstoffperoxyd auf mäßig verdünnte Schwefelsäure bildet sich Überschwefelsäure:



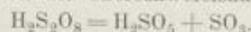
sie erscheint demnach als ein Oxydationsprodukt der Schwefelsäure, auf den höheren Sauerstoffgehalt deutet ihr Name „Überschwefelsäure“. Ihre Salze werden durch Elektrolyse der Bisulfate gewonnen, z. B. das Kaliumpersulfat durch Elektrolyse des Kaliumbisulfats: $2\text{KHSO}_4 = \text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2$. Daß der Säure die Formel $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ zukommt, und nicht die einfache Formel HSO_4 , ergibt sich aus dem Molekulargewicht ihrer Salze, das aus der Erniedrigung des Gefrierpunkts, die sie in einem Lösungsmittel hervorrufen, berechnet worden ist (S. 75). Die Salze der Überschwefelsäure sind ziemlich beständig, die freie Säure kennt man nur in Lösung, in der sie aber allmählich in Schwefelsäure und Sauerstoff zerfällt: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 + \text{H}_2\text{O} = 2\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{O}$. Enthält die Lösung gleichzeitig größere Mengen Schwefelsäure, so zerfällt die Überschwefelsäure in Schwefelsäure und Wasserstoffperoxyd:



Diese beiden Reaktionen erklären, daß sie eine energische Oxydationswirkung ausübt. Von ihren Salzen werden namentlich das Kaliumpersulfat $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ und das Ammoniumpersulfat $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ technisch dargestellt und als Oxydationsmittel benutzt. Auch beim Erhitzen geben die Persulfate Sauerstoff ab und gehen in Pyrosulfate über:



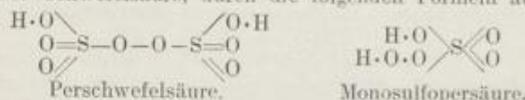
Wird Kaliumpersulfat in Schwefelsäure gelöst, so entsteht eine neue Säure, die sich durch Austritt von SO_3 von der Überschwefelsäure ableitet:



Sie führt den Namen CARO'sche Säure oder Monosulfopersäure und kann auch durch direkte Oxydation der Schwefelsäure durch Wasserstoffperoxyd erhalten werden:



Diese Reaktion findet statt, wenn eine fünfprozentige Wasserstoffperoxydlösung unter beständigem Umrühren mit dem fünffachen Gewicht konzentrierter Schwefelsäure gemischt wird. Die Monosulfopersäure ist nur in Lösung bekannt. Sie besitzt sehr stark oxydierende Eigenschaften, aus konzentrierter Chlor- und Bromwasserstoffsäure scheidet sie Chlor und Brom, aus Kaliumjodidlösung Jod aus. Die Konstitution der Perschwefelsäure und der Monosulfopersäure dürfte, entsprechend der Bildung der Perschwefelsäure aus zwei HSO_4^- -Ionen und der Entstehung der Monosulfopersäure durch Oxydation der Schwefelsäure, durch die folgenden Formeln auszudrücken sein:



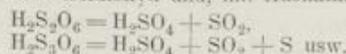
Aus der Formel der Perschwefelsäure leitet sich die ihres Anhydrids zu S_2O_7 ; ab: $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8 - \text{H}_2\text{O} = \text{S}_2\text{O}_7$. Diese Verbindung, Schwefelheptoxyd, entsteht aus Schwefeldioxyd und Sauerstoff unter dem Einfluß dunkler elektrischer Entladung, also bei Anwesenheit von Ozon (S. 47): $2\text{SO}_2 + \text{O}_3 = \text{S}_2\text{O}_7$. Sie stellt ölige, bei 0° erstarrende Tropfen dar, die leicht in Schwefeldioxyd und Sauerstoff zerfallen: $2\text{S}_2\text{O}_7 = 4\text{SO}_2 + \text{O}_2$.

Polythionsäuren.

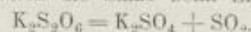
Unter diesem Namen wird eine Reihe von sauerstoffhaltigen Säuren des Schwefels zusammengefaßt, deren Glieder sich in sehr einfacher Weise voneinander ableiten:



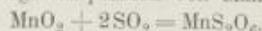
Keine dieser Säuren ist in reinem Zustande bekannt, bei der Abscheidung aus ihren Salzen erhält man sie in verdünnter Lösung, doch beim Eindampfen zerfallen sie in Schwefelsäure, Schwefeldioxyd und, mit Ausnahme des ersten Gliedes, Schwefel:



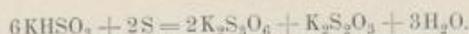
In derselben Weise zerfallen die Salze beim Erhitzen:



Die Dithionsäure entsteht in Form ihres Mangansalzes beim Einleiten von Schwefeldioxyd in eine wässrige Suspension von Mangandioxyd:



Das Kaliumsalz der Trithionsäure bildet sich neben Kaliumthiosulfat bei der Einwirkung einer Lösung von Kaliumbisulfat auf fein verteilten Schwefel:

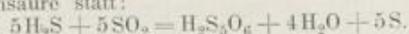


Das Natriumsalz der Tetrathionsäure erhält man bei der Einwirkung von Natriumthiosulfat auf Jod (S. 140):



Die Tetrathionsäure selbst ist in verdünnter Lösung ziemlich beständig.

Die Pentathionsäure entsteht in wässriger Lösung bei der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf eine Lösung von Schwefeldioxyd. Hierbei vollzieht sich hauptsächlich die Reaktion: $2\text{H}_2\text{S} + \text{SO}_2 = 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{S}$, aber daneben findet auch die Bildung von Pentathionsäure statt:



Weder die Polythionsäuren noch ihre Salze finden eine praktische Anwendung.

Chloride und Oxychloride des Schwefels.

Schwefel und Chlor vereinigen sich in verschiedenen Verhältnissen. Man kennt die drei Verbindungen S_2Cl_2 , Schwefelchlorür, SCl_2 , Schwefeldichlorid, und SCl_4 , Schwefeltetrachlorid.

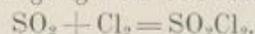
Das Schwefelchlorür, S_2Cl_2 , ist die beständigste dieser Verbindungen. Sie entsteht beim Überleiten von trockenem Chlorgase über geschmolzenen Schwefel und bildet eine rotgelbe Flüssigkeit von widerlichem, erstickendem Geruch, die bei 138° siedet und das spezifische Gewicht 1,7 besitzt. Aus dem spezifischen Gewicht ihres Dampfes ergibt sich, daß ihr nicht die einfache Formel SCl , sondern die doppelte S_2Cl_2 zukommt. Das Schwefelchlorür vermag Schwefel in reichlicher Menge aufzulösen, es findet daher beim Vulkanisieren des Kautschuks Verwendung (S. 121). Leitet man bei niedriger Temperatur Chlor in Schwefelchlorür, so findet eine weitere Chloraufnahme statt und es entsteht Schwefeldichlorid, SCl_2 , eine dunkelbraune, schwere Flüssigkeit, die beim Erwärmen in Schwefelchlorür und Chlor zerfällt. Findet das Einleiten von Chlor in Schwefelchlorür bei -22° statt, so wird noch mehr Chlor aufgenommen, und es entsteht Schwefeltetrachlorid, SCl_4 , das ebenfalls beim Erwärmen leicht zerfällt. Mit Wasser zersetzen sich alle drei Verbindungen unter Bildung von Chlorwasserstoff und Schwefeldioxyd, indem das Schwefelchlorür und das Schwefeldichlorid gleichzeitig Schwefel abscheiden:



Eine Verbindung des sechswertigen Schwefels mit Chlor, entsprechend der Formel SCl_6 , ist nicht bekannt, wohl aber ein Schwefelhexafluorid, SF_6 , das durch direkte Vereinigung der beiden Elemente entsteht. Es ist ein Gas, das sich bei -55° in eine Kristallmasse umwandelt und dessen Eigenschaften von denen der Chlorverbindungen des Schwefels sehr weit abweichen. Es ist geruch- und geschmacklos und überhaupt sehr wenig reaktionsfähig (MOISSAN).

Auch mehrere Verbindungen des Schwefels mit Chlor und Sauerstoff sind bekannt. Die Formel der Schwefelsäure können wir schreiben $\text{SO}_2(\text{OH})_2$ (S. 140), die Schwefelsäure enthält also zwei Hydroxyle. Denkt man sich diese durch zwei Chloratome ersetzt, so erhält man die Formel SO_2Cl_2 . Solche Verbindungen, die sich von Säuren durch Ersatz von Hydroxyl durch Chlor ableiten, nennt man Säurechloride. Wird in der Schwefelsäure nur eins der beiden Hydroxyle durch Chlor ersetzt, so gelangt man zu der Formel $\text{SO}_2\begin{matrix} \text{Cl} \\ \diagdown \\ \text{OH} \end{matrix}$. Auch diese Verbindung ist bekannt.

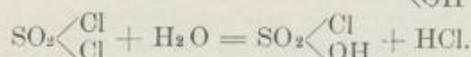
Das Chlorid der Schwefelsäure, Sulfurylchlorid, SO_2Cl_2 , entsteht durch direkte Vereinigung von Schwefeldioxyd und Chlor:



Die Vereinigung vollzieht sich leicht im Sonnenlichte oder man leitet Schwefeldioxyd in Kampfer ein, der große Mengen davon aufnimmt, indem eine flüssige Mischung entsteht. Wird in diese Chlor eingeleitet, so erfolgt die Bildung von Sulfurylchlorid, das eine farblose, erstickend riechende, an der Luft stark rauchende Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1,659 darstellt, die bei 70° siedet. Wie alle Säurechloride, zersetzt es sich mit Wasser unter Bildung von Chlorwasserstoff und der betreffenden Säure, von der sich das Chlorid ableitet, hier also Schwefelsäure:

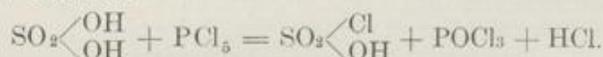


Wird es mit wenig Wasser zusammengebracht, so wird nur ein Chloratom durch Hydroxyl ersetzt und es entsteht das Halbchlorid der Schwefelsäure, die Chlorsulfonsäure, $\text{SO}_2\left\langle \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right\rangle$:



Die Chlorsulfonsäure entsteht auch durch Vereinigung von Chlorwasserstoff mit Schwefeltrioxyd: $\text{SO}_3 + \text{HCl} = \text{SO}_2\left\langle \begin{smallmatrix} \text{Cl} \\ \text{OH} \end{smallmatrix} \right\rangle$. Man stellt sie dar, indem

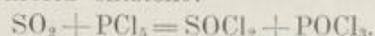
man trocknes Chlorwasserstoffgas in rauchende Schwefelsäure einleitet und die gebildete Chlorsulfonsäure abdestilliert, oder indem man Phosphorpentachlorid, PCl_5 , auf Schwefelsäure einwirken läßt. Phosphorpentachlorid tauscht sein Chlor ganz oder teilweise leicht gegen Sauerstoff aus und wird daher vielfach zur Darstellung von Säurechloriden benutzt:



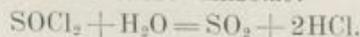
Die Chlorsulfonsäure siedet bei 155° und hat das spezifische Gewicht 1,78. Sie ist viel reaktionsfähiger als das Sulfurylchlorid und reagiert mit Wasser viel heftiger unter Bildung derselben Produkte:



Auch von der schwefligen Säure leitet sich ein Säurechlorid ab, das Thionylchlorid, SOCl_2 , das aus dem Schwefeldioxyd durch Ersatz eines Sauerstoffatoms durch zwei Chloratome bei der Einwirkung von Phosphorpentachlorid entsteht:



Es ist eine farblose Flüssigkeit von starkem Geruch, dem spezifischen Gewicht 1,67 und dem Siedepunkt 78° , die sich mit Wasser wieder zu Schwefeldioxyd und Salzsäure umsetzt:



Radikale. Es ist früher auseinandergesetzt worden, daß jedem Atom eine bestimmte Wertigkeit zukommt, und daß in den Verbindungen die Valenzen der verschiedenen Atome sich gegenseitig sättigen (S. 35). Die Konstitutionsformel der Schwefelsäure $\begin{matrix} \text{H}\cdot\text{O} \\ \text{H}\cdot\text{O} \end{matrix} \left\langle \begin{smallmatrix} \text{O} \\ \text{O} \end{smallmatrix} \right\rangle \text{S}$

beruht auf der Anschauung, daß von den sechs Valenzen des Schwefels vier durch zwei Sauerstoffatome und zwei durch zwei Hydroxyle gesättigt sind. In der Chlorsulfonsäure, $\text{Cl}\cdot\text{SO}_2\cdot\text{OH}$, ist der Komplex $\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ derselbe wie in der Schwefelsäure, nur das zweite Hydroxyl der Schwefelsäure ist in der Chlorsulfonsäure durch ein Chloratom vertreten. Der beiden Verbindungen gemeinsame Teil der Molekel $\text{SO}_2\cdot\text{OH}$ existiert nicht in freiem Zustande, in ihm haben nur fünf der sechs Valenzen des Schwefels ihr Bindungsbestreben befriedigt, er stellt also eine ungesättigte Atomgruppe dar. Solche Atomgruppen, die ein Element enthalten, dessen Valenzen nicht voll befriedigt sind und die in freiem Zustande nicht existieren, nennt man Radikale. Je nach der Anzahl der freien Valenzen unterscheidet man ein- und mehrwertige Radikale. So ist das Hydroxyl $-\text{OH}$, in dem ein ungesättigtes Sauerstoffatom vorhanden ist, ein einwertiges Radikal, der Komplex SO_4 , der sich von der Schwefelsäure durch Austritt der beiden Wasserstoffatome ableitet, ist ein zweiwertiges Radikal. Für die Radikale ergeben sich häufig dieselben Formeln wie für die Ionen, so haben wir früher OH -Ionen und SO_4 -Ionen kennen gelernt. Wie S. 89 ausgeführt wurde, ist der Energiegehalt der Ionen von dem der ihnen gleichlautenden Atome oder Atomgruppen (Radikale) ganz verschieden, und in der Schreibweise unterscheidet man sie von diesen durch Hinzufügung des Zeichens ' für jede positive und ' für jede negative Ionenladung. Es bedeutet also SO_4' das zweiwertige Radikal und SO_4'' das Anion der Schwefelsäure.

Selen, Se.

Atomgewicht 79,2.

Das Selen kommt nur in geringer Menge, meistens als Begleiter des Schwefels, in der Natur vor. Es findet sich in einigen natürlichen Sulfiden, wie Eisenkies, Kupferkies, Zinkblende. Werden diese geröstet, so verbrennt das Selen zu Selendioxyd, SeO_2 , das bei der Verwendung der Kiese zur Schwefelsäurefabrikation gleichzeitig mit dem Schwefeldioxyd in die Apparate zur Schwefelsäureherstellung übergeführt wird. Das Selen ist in den Kiesen allerdings nur in Spuren vorhanden, sammelt sich aber in dem Schlamm der Bleikammern an, in dem es 1817 von BERZELIUS entdeckt wurde, der ihm wegen seiner Ähnlichkeit mit dem Tellur (tellus, Erde) den Namen Selen (seléne, Mond) gab. Aus dem Bleikammerschlamm wird es auch heute noch gewonnen. Es findet sich dort in elementarem Zustande, da das Selendioxyd durch das Schwefeldioxyd reduziert wird:



Das Selen gleicht dem Schwefel in vielen Eigenschaften, so darin, daß es mehrere allotrope Modifikationen bildet, ferner zeigt es denselben Wechsel der Wertigkeit, indem es gegen Wasserstoff zweiwertig und gegen Sauerstoff vier- und sechswertig auftritt. Es bildet also, analog dem Schwefel, die Verbindungen H_2Se und die Säuren H_2SeO_3 und H_2SeO_4 .

Eigenschaften. Man kennt das Element als rotes, kristallisiertes Selen, das in Schwefelkohlenstoff löslich ist, in einer ebenfalls kristalli-