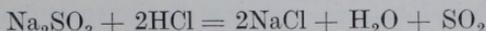
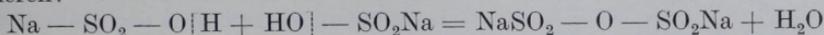


Da Sulfite Salze einer schwachen Säure sind, werden sie durch starke Säuren zersetzt unter Entbindung von SO_2 und Wasserbildung:



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

230. Zwei Moleküle Säuresulfits können ein Molekül Wasser verlieren:



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

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

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

Schwefelsäureanhydrid SO_3 .

Molekulargewicht 79,47.

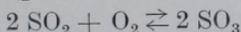
232. Dieser Körper wurde früher durch Zersetzung von Ferrisulfat hergestellt:



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



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



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

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

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

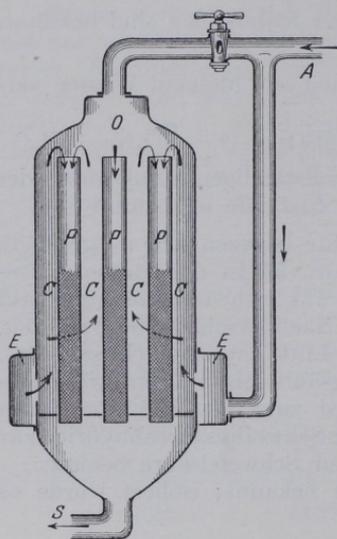


Fig. 38.

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

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

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



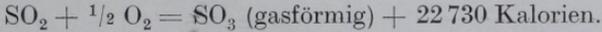
Leichte Erwärmung der Pyroschwefelsäure genügt, um sie in ihre Bestandteile zu zerlegen; das sehr flüchtige Schwefelsäureanhydrid destilliert ab.

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

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

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

Die Bildung des Schwefelsäureanhydrids ist exothermisch:



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

Schwefelsäure H_2SO_4 (Vitriolöl).

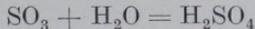
Molekulargewicht 97,35.

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

Schwefelsäure entsteht:

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

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



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

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

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