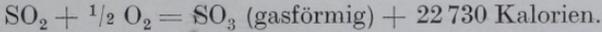


Umsetzung ein, daß sie explosionsartig werden kann. Die bei der Vereinigung eines Moleküls Wasser mit Schwefelsäureanhydrid entwickelte Wärme beträgt 21 300 Kalorien.

Die Bildung des Schwefelsäureanhydrids ist exothermisch:



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

Schwefelsäure H_2SO_4 (Vitriolöl).

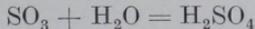
Molekulargewicht 97,35.

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

Schwefelsäure entsteht:

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

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

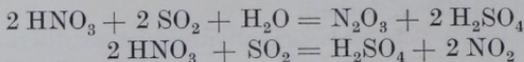


Dieses Verfahren (Kontaktverfahren) wird wahrscheinlich allmählich die zweite Darstellungsweise verdrängen, die bis vor nicht langer Zeit allein industriell in Betracht kam.

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

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

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



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

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

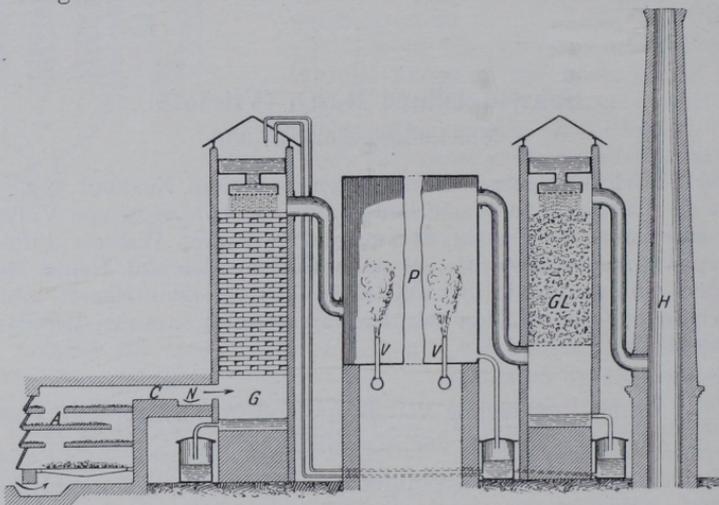


Fig. 39.

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

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

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

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

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

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

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

Der Gloverturm hat dreierlei Zweck zu erfüllen:

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

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

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

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

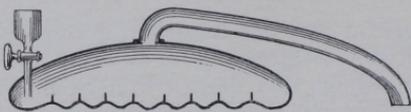


Fig. 40.

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

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

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

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

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

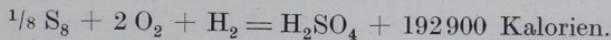
bei 338° in H₂O und SO₃, ihr Dampf besteht aus einem Gemisch von Wasserdämpfen, SO₃ und unveränderter H₂SO₄, einem Gemisch, dessen gesamte Dampfspannung gleich einer Atmosphäre ist. An den kühlen Stellen des Apparats vereinigen sich Wasser und Schwefelsäureanhydrid wieder; in dem Kondensator fängt man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

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

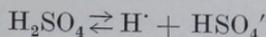
Bei der Siedetemperatur findet man eine Dichte, die zwischen 48,6 und 24,3 liegt, was beweist, daß im Dampf noch unveränderte Säure vorhanden ist. Erst bei 450° ist die Dissoziation vollständig.

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

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



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

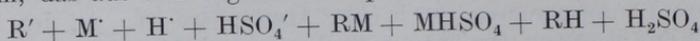


Würde nur diese Ionisation vor sich gehen, so würde sie sich auf 90% der Säure erstrecken. Die Ionisation des Ions HSO₄' in H⁺ + SO₄'' ist viel weniger deutlich, daher erweist sich die Schwefelsäure in Lösung nur durch eines ihrer Wasserstoffatome als sehr starke Säure. Doch darf man daraus nicht etwa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

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

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

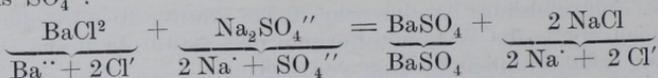
RM und H_2SO_4 sind mehr oder weniger ionisiert; es entsteht ein System, das aus den folgenden Körpern besteht:



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

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

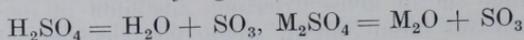
Die bekanntesten sauren Sulfate sind alle in Wasser löslich; ebenso die neutralen mit Ausnahme der Sulfate des Baryum, Bleies, Strontiums und Calciums. Das letztere ist wenig löslich (1:400). Fügt man also eine Baryum- oder Bleisalz-Lösung der Lösung eines Sulfats zu, so erhält man einen Niederschlag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



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

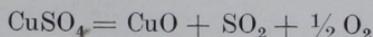
Viele Sulfate werden durch die Wärme zersetzt, ausgenommen sind die Sulfate der Alkalien und Erdalkalien, des Magnesiums und des Bleies.

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



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

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



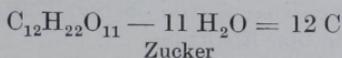
Ausgenommen sind nur die Sulfate des Eisens (vgl. 232) und des Antimons.

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

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

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

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



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

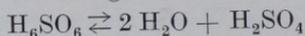
Die große Verwandtschaft der Schwefelsäure zum Wasser und die starke Wärmeentwicklung, die diese Verbindung begleitet, erklären die tiefgehende Zerstörung, die die konzentrierte Säure in den stets wasserreichen Geweben verursacht.

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

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

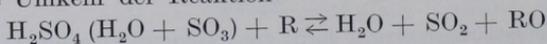
einem zweiten unvollkommenen Anhydrid $(\text{OH})_2\text{S} \begin{matrix} \diagup \text{O} \\ \diagdown \end{matrix}$, und das ist die gewöhnliche Schwefelsäure.

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



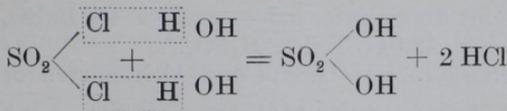
wird durch den Wasserzusatz gestört infolge des Bestrebens, SO_4'' -Ionen zu bilden. Die Moleküle H_2SO_4 verwandeln sich in H' - und SO_4'' -Ionen, und je größer die Verdünnung, desto weitgehender die Ionisation. Verschwinden durch die Ionisation mehr H_2SO_4 -Moleküle, als H_6SO_6 -Moleküle durch Hydratation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

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

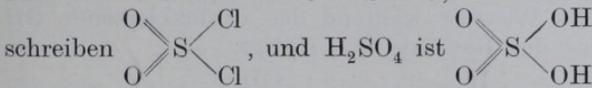


dadurch unmöglich gemacht, daß das gasförmige Schwefligsaure-Anhydrid entweicht. Da die Dissoziation der H_2SO_4 um so weitgehender ist, je höher die Temperatur, so begreift man, warum die Schwefelsäure ihre oxydierenden Eigenschaften hauptsächlich in der Wärme aufweist (vgl. SO_3). Diese oxydierende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

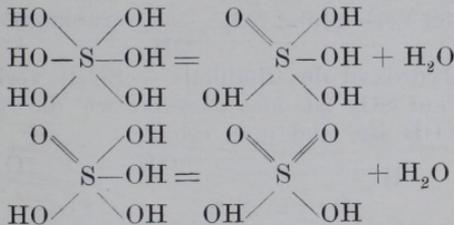
Konstitution der Schwefelsäure. Dieser Körper entsteht durch Einwirkung des Wassers auf das Sulfurylchlorid, das Chlorid der entsprechenden Säure:



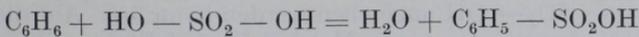
Dieses Säurechlorid erhält man durch direkte Vereinigung von SO_2 mit Cl_2 , also ist seine Formel: $\text{Cl} - \text{SO}_2 - \text{Cl}$. Schwefligsäureanhydrid kann durch Einwirkung des Wassers auf SO_2 gewonnen werden und besitzt die Konstitution $\text{O} = \text{S} = \text{O}$, also wird man das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



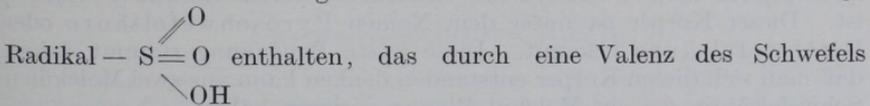
Die Strukturformel der Schwefelsäure zeigt, daß man sie als das unvollkommene Anhydrid des Hexahydroxydes des Schwefels ansehen kann $\text{S}(\text{OH})_6$ (vgl. 240). Dies verliert erst eins, dann zwei Moleküle Wasser und wird



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



Bei diesen Umsetzungen bilden sich Derivate, die das einwertige



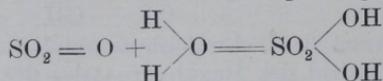
mit dem Rest des Moleküls verbunden ist. Dieses Radikal SO_3H ist unter dem Namen Sulfonyl bekannt. Die es enthaltenden Körper heißen Sulfonylderivate. Schwefelsäure selbst kann als das Hydroxyl des Sulfonyls angesehen werden und verhält sich oft wie ein solches.

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

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

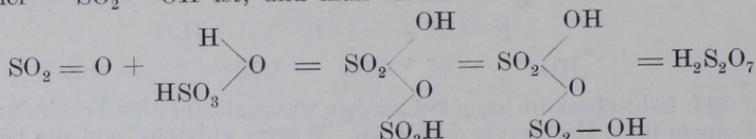
Die Schwefelsäure war bereits den Alchymisten bekannt.

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

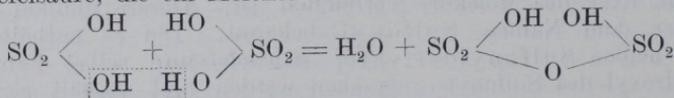


Ein Hydroxyd des Typs $HO - R$ wird sich ebenso verhalten und die Bildung der Verbindung $SO_2 \begin{array}{l} \diagup \\ OR \\ \diagdown \\ OH \end{array}$ veranlassen. Nun kann sich

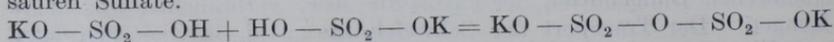
H_2SO_4 wie das Hydroxyd des Radikals $-SO_3H$ verhalten (vgl. 242). Ihre Einwirkung auf SO_3 ist also dieselbe wie die von HOR , wobei R hier $-SO_2 - OH$ ist, und man erhält



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



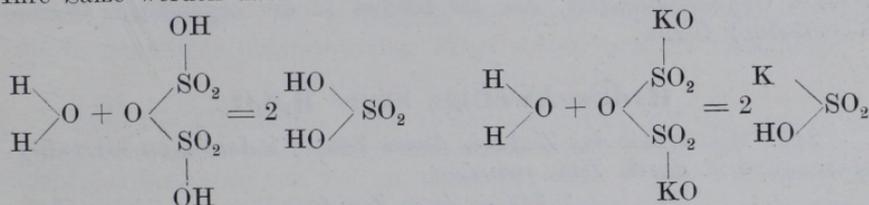
Ebenso gibt es Tri- und Tetraschwefelsäuren, die durch die Verbindung von zwei und drei Molekülen SO_3 mit einem Molekül H_2SO_4 entstehen. Theoretisch kann man diese Säuren dadurch erhalten, daß man der Schwefelsäure das Wasser unvollständig entzieht, tatsächlich gelingt jedoch diese Reaktion nicht,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



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

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

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



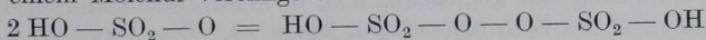
Die Pyrosulfate (Darstellung s. weiter oben) zerfallen bei Rotglut in Schwefelsäureanhydrid und neutrale Sulfate.

Schwefelheptoxyd S_2O_7 .

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

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

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



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

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

