



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie**

**Stöckhardt, Julius Adolph**

**Braunschweig, 1881**

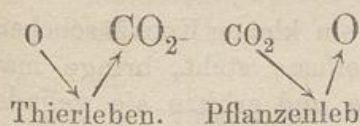
Schwefel und Sauerstoff

---

[urn:nbn:de:hbz:466:1-88906](https://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:466:1-88906)

Thierstoffe. In allen organischen Körpern ist Kohlenstoff enthalten; dieser verwandelt sich beim Verwesen nach und nach durch den Sauerstoff der Luft in Kohlensäure; es muss daher überall, wo es Thiere und Pflanzen giebt, auf der Erde, im Meere und in der Luft, Kohlensäure gebildet werden.

**203. Kreislauf des Sauerstoffs und Kohlenstoffs.** Alle Kohlensäure, die auf so verschiedene Weise entsteht, wird von der atmosphärischen Luft aufgenommen. Bliebe sie in dieser, so müsste die Luft allmähig verschlechtert werden, zumal ihr bei den Athmungs-, Verbrennungs- und Verwesungsprocessen überdies freier Sauerstoff oder Lebensluft entzogen wird. Dies ist aber nicht der Fall; der Sauerstoff nimmt nicht ab, die Kohlensäure nicht zu. Eine unergründliche Weisheit hat die Pflanzenwelt zum Hüter des thierischen Lebens bestellt und mit staunenswerther Einfachheit die Einrichtung getroffen, dass die Pflanzen die von Menschen und Thieren als unbrauchbar ausgeathmete Kohlensäure, als ihr hauptsächlichstes Nahrungsmittel, aus



der Luft einsaugen und dieser dafür Sauerstoff wiedergeben. Die Pflanzen athmen Kohlensäure ein und (im Lichte) Sauerstoff aus.

**2. Kohlenoxydgas (CO)** ist schon 119 besprochen worden.

**3. Oxalsäure ( $C_2O_3$ )**, eine zwischen der Kohlensäure und dem Kohlenoxyd stehende Verbindung, s. 258.

## Schwefel und Sauerstoff.

### 1. Schwefelsäure oder Monothionsäure ( $SO_3$ ).

(Aeq.-Gew. = 40.)

— Schon seit einigen Jahrhunderten bekannt; 1774 von Roebuck mittelst der Bleikammer bereitet. —

**204.** Was für den Mechaniker das Eisen ist, das ist für den Chemiker die Schwefelsäure. Wie jener sich aus dem Eisen nicht nur Maschinen aller Art darstellt, sondern auch Werkzeuge, mit denen er jedes andere Material bearbeiten kann, so hat auch die Schwefelsäure für uns ein doppeltes Interesse. Sie bildet nicht nur mit den Basen sehr wichtige Salze, sondern wir be-

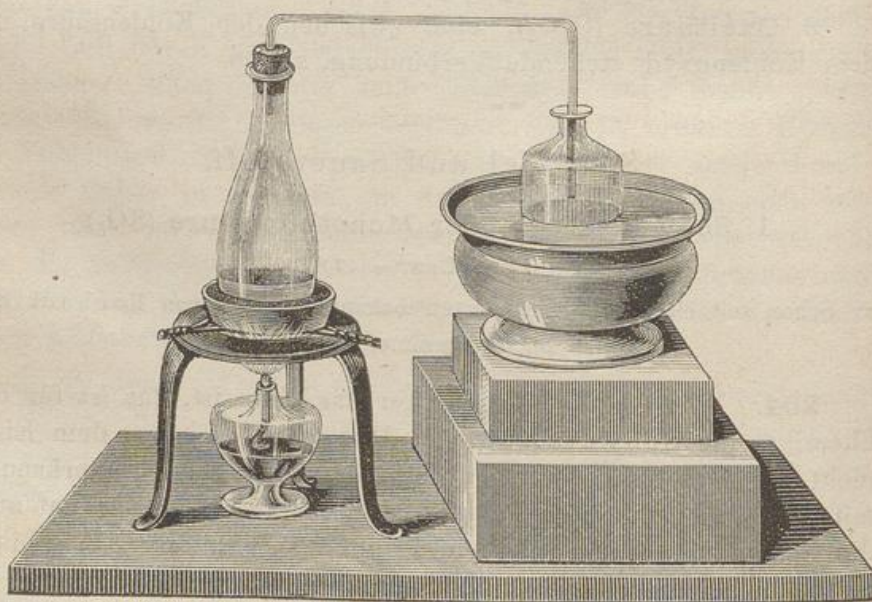


nutzen sie auch als das nützlichste chemische Werkzeug, um durch sie zahllose andere chemische Stoffe und Veränderungen hervorzubringen, wie die Darstellung von Wasserstoff, Phosphor, Chlor, Salpetersäure, Kohlensäure etc. schon gelehrt hat. Seitdem sie zum Scheuern von Metallgeräthen, zum Aufschliessen von Düngemitteln, zur Bereitung von Feuerzeugen, Stiefelwichse etc. allgemein gebraucht wird, kennt sie wohl Jedermann als eine scharfe, reizende Flüssigkeit. Wir haben sie bisher vorzugsweise als den Herkules unter den Säuren kennen gelernt, durch den wir alle anderen überwältigen und austreiben konnten. Im Handel kommt sie nur flüssig vor, und zwar in zwei Arten: 1) als eine ölartige, rauchende Flüssigkeit (Vitriolöl oder Nordhäuser Schwefelsäure), und 2. etwas dünner und nicht rauchend (englische Schwefelsäure). Auf folgende Weise kann man sie aber auch fest und trocken darstellen.

Wasserfreie Schwefelsäure (Schwefelsäure-Anhydrid).

205. Darstellung. *Versuch.* In ein kleines Kochfläschchen, das in einem Sandbade auf einem Dreifusse steht, bringe man 20 Grm. rauchende Schwefelsäure und erhitze sie gelinde,

Fig. 99.





bis sie schwach kocht. Den Dampf leite man durch eine weite Glasröhre in ein leeres Fläschchen, das in ein mit Schnee oder möglichst kaltem Wasser gefülltes Gefäss gestellt wird. Man kann zur Sommerszeit das Wasser leicht dadurch noch mehr abkühlen, dass man einige Theelöffel gestossenen Salpeters in dasselbe schüttet. Lässt man den Dampf in die Luft gehen, so erscheint er darin als ein dichter, weisser Rauch von stechend saurem Geruche, in dem Gläschen dagegen wird er zu einer weissen, wie Seide glänzenden, festen Masse verdichtet. Diese ist wasserfreie Schwefelsäure. Man hört mit der Destillation auf, sowie das Kochen nachlässt und die Glasröhre heisser wird, als man es mit der Hand ertragen kann. Der Rückstand in dem Kochfläschchen raucht jetzt nicht mehr, er ist zu englischer Schwefelsäure (Schwefelsäurehydrat) geworden. Wollte man diese zum Kochen bringen, so müsste man eine fast 10 mal stärkere Hitze als vorher anwenden; denn sie kocht erst bei  $325^{\circ}\text{C.}$ , während die wasserfreie schon bei etwa  $35^{\circ}\text{C.}$  siedet. Dies ist der Grund, warum das Kochen aufhört, wenn die letztere entwichen ist.

## 206. Eigenschaften der wasserfreien Schwefelsäure.

*Versuch a.* Man nehme mit einem Glasstäbchen etwas Säure heraus und lege sie in ein trocknes Probirgläschen: sie raucht gewaltig und wird nach einiger Zeit flüssig; sie zieht nämlich Wasser aus der Luft an und wird dadurch zu Vitriolöl. Bei längerem Stehen nimmt sie noch mehr Wasser auf und hört auf zu rauchen: sie wird dadurch zu englischer Schwefelsäure. Durch Abdampfen kann dieses Wasser nicht wieder entfernt werden, denn die Schwefelsäure giebt dasselbe bloss dann wieder ab, wenn man ihr eine Basis dafür darbietet.

*Versuch b.* In Wasser geworfen, löst sich die wasserfreie Schwefelsäure unter Zischen und heftiger Erhitzung auf.

*Versuch c.* Ebenso löst sie sich in englischer Schwefelsäure auf und diese wird dadurch rauchend. Die rauchende Schwefelsäure ist demnach eine Auflösung von wasserfreier Schwefelsäure in englischer. Ihre Bestandtheile sind dem Gewichte nach: 16 Schwefel (1 Aeq.) und 24 Sauerstoff (3 Aeq.). Daher die Bezeichnung  $= \text{SO}_3$ .

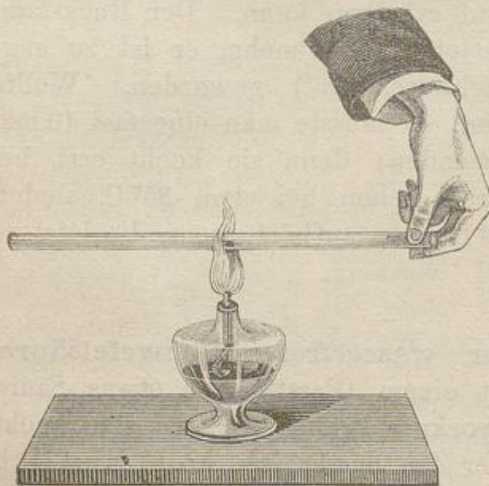


## Rauchende Schwefelsäure oder Vitriolöl.

207. Diese Säure wird erhalten durch Destillation von Eisenvitriol, der bekanntlich aus Schwefelsäure und Eisenoxydul besteht (96).

*Versuch.* Man lege ein Stückchen Eisenvitriol in eine Glasröhre und erhitze es: der grüne Krystall wird unter Entweichung von Wasserdämpfen weiss (wasserfrei). Bei weiterem

Fig. 100.



Erhitzen geht das Weiss in Rothbraun über und es entwickelt sich ein wenig schwefelige Säure; ein Theil der Schwefelsäure giebt nämlich 1 Aeq. Sauerstoff an das Eisenoxydul ab und macht dies zu Oxyd, während der andere Theil bei dem Eisenoxyd bleibt. Wird dieses basisch-schwefelsaure Eisenoxyd heftig und anhaltend geglüht, so lässt das Eisenoxyd die Schwefelsäure los und diese entweicht, und zwar wasserfrei,

weil sie kein Wasser mehr vorfindet. Im Grossen wendet man dazu Thonretorten an und leitet den Dampf in englische Schwefelsäure, die sich dadurch in rauchende umwandelt. Weil diese dickflüssig wie Oel ist und aus Eisenvitriol dargestellt wird, so gab man ihr den Namen Vitriolöl (oder Oleum); den Namen Nordhäuser Schwefelsäure aber erhielt sie, weil diese Stadt Jahrhunderte lang ganz Deutschland mit dieser Säure versorgte. Das Vitriolöl hat ein specifisches Gewicht von etwa 1,86, und enthält in 100 Thln. ungefähr 10 bis 12 Thle. Wasser.

*Rauchen des Vitriolöls.* Kommt das Vitriolöl an die Luft, so verdampft die darin enthaltene, leichtflüchtige wasserfreie Säure und vereinigt sich mit dem in der Luft enthaltenen Wasserdunste; es entsteht sonach englische Schwefelsäure, die



sich, weil sie 10 mal schwerer flüchtig ist, in der kalten Luft zu weissen Dämpfen verdichtet, gerade so, wie wir es beim Wasserdampfe sehen, wenn er in kalte Luft strömt. Der Rauch des Vitriolöls besteht also aus Dämpfen von englischer Schwefelsäure.

### Englische Schwefelsäure ( $\text{HO}, \text{SO}_3$ ).

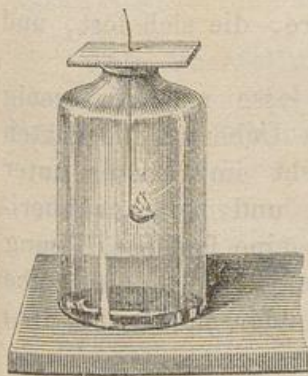
(Aeq.-Gew. = 49. — Specif. Gew. = 1,84.)

**208. Darstellung im Kleinen.** So lange man die Schwefelsäure nur aus Eisenvitriol zu bereiten verstand, war sie sehr theuer. Für den Preis, den man früher für ein Paar Pfund bezahlte, erhält man jetzt einen ganzen Centner. Diese Wohlfeilheit erlangte sie erst, als man in England vor beinahe 100 Jahren eine andere, ungleich billigere Bereitungsmethode dieser Säure auffand, nämlich aus dem Schwefel selbst.

Kohle und Phosphor nehmen, wenn sie verbrennen, die grösste Menge von Sauerstoff auf, mit der sie verbindbar sind, und man erhält Kohlensäure und Phosphorsäure. Verhielte sich der Schwefel ebenso, so könnte es nichts Leichteres geben, als ihn in Schwefelsäure umzuwandeln. Wie bekannt, bildet der Schwefel aber beim Verbrennen nur schweflige Säure ( $\text{SO}_2$ ), d. h. es verbinden sich mit 16 Schwefel (1 Aeq.) nur 16 Sauerstoff (2 Aeq.). Soll aus dieser Schwefelsäure werden, so muss man sie nöthigen, noch 8 Sauerstoff (1 Aeq.) aufzunehmen. Dies geschieht durch einen Körper, der sehr reich ist an Sauerstoff und ihn zugleich leicht abgibt, durch Salpetersäure.

**Versuch.** Man verbrenne in einer trocknen Literflasche so

Fig. 101.

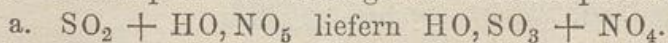


lange Schwefel, als derselbe noch darin brennt, d. h. so lange, bis aller Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft sich mit Schwefel zu schwefliger Säure ( $\text{SO}_2$ ) verbunden hat; hält man nun einen bis zum Boden des Gefässes reichenden Glasstab, den man zuvor in starke Salpetersäure getaucht und abtropfen gelassen, in die Flasche, so erzeugen sich um denselben herum sofort braungelbe Dämpfe, welche sich beim Bewegen des Stabes bald in der ganzen

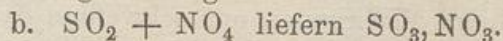


Flasche ausbreiten, nach kurzer Zeit aber wieder verschwinden. Man tauche nun den Stab von Neuem in starke Salpetersäure und dann in die Flasche: es wiederholt sich die angegebene Farbenänderung und bei ruhigem Stehen verdichtet sich der Flascheninhalt zu einem weissen Nebel, der sich zu Boden senkt. Beim beginnenden Senken verstopfe man die Flasche und lasse sie umgelegt in Ruhe: nach einigen Minuten wird jener Nebel sich theils als ein grieslicher, theils als ein den Eisblumen der Winterfenster ähnlicher Ueberzug an der Innenwand der Flasche niederschlagen haben.

Die hierbei stattfindenden Vorgänge sind der Reihe nach folgende: Zuerst entzieht die schweflige Säure der Salpetersäure 1 Aeq. Sauerstoff und wird zu Schwefelsäurehydrat, die Salpetersäure aber zu Dämpfen von braungelber Untersalpetersäure.



Das Verschwinden der gelben Dämpfe erfolgt, weil eine frische Portion schwefliger Säure der Untersalpetersäure abermals 1 Aeq. Sauerstoff entzieht und die erzeugten gelben salpetrigsauren Dämpfe mit der erzeugten Schwefelsäure sich zu einer farblosen Verbindung vereinigen.



Vereinigt diese Verbindung sich mit dem im ersten Act erzeugten Schwefelsäurehydrat, so entsteht eine Art Doppelsalz, bei dem einerseits Wasser, andererseits salpetrige Säure die Stelle der Basis vertritt,  $= \text{HO}, \text{SO}_3 + \text{NO}_3, \text{SO}_3$ . Diese leicht krystallisirbare Verbindung stellt den obigen Ueberzug, bei der Schwefelsäurebereitung im Grossen die sogenannten Krystalle der Bleikammern dar. In starker Schwefelsäure sind diese unzersetzt löslich, dagegen zerlegen sie sich in verdünnter Schwefelsäure oder Wasser sogleich in freie Schwefelsäure, die sich löst, und in rothgelbe Dämpfe von salpetriger Säure.

Um diese Zerlegung wahrzunehmen, lasse man ein wenig Wasser an der mit dem krystallinischen Ueberzug bedeckten Glaswand herabfliessen; der letztere zergeht im Wasser unter Entwicklung orangefarbener Luftbläschen, und beim nachherigen Umschwenken des Wassers erhält man eine farblose Lösung von Schwefelsäure, während die darüber stehende Luft eine gelbe Farbe annimmt. Aus  $\text{HO}, \text{SO}_3 + \text{NO}_3, \text{SO}_3$  bilden sich  $2(\text{HO}, \text{SO}_3)$  und  $\text{NO}_3$ .



Hält man in diese gelbe Luft brennenden Schwefel, so entfärbt sie sich wieder; es bildet sich zum dritten Male Schwefelsäure, indem die salpetrige Säure 1 Aeq. Sauerstoff abgibt und zu farblosem Stickstoffoxyd wird, dessen weiteres Wirken in Nr. 210 näher angegeben ist.

c.  $\text{SO}_2 + \text{HO} + \text{NO}_3$  liefern  $\text{HO}, \text{SO}_3 + \text{NO}_2$ .

Giesst man bei Versuch 208 vor dem Einbringen des brennenden Schwefels etwas Wasser in die Flasche, so entstehen dieselben Farbenänderungen und Vorgänge, wie unter a., b. und c. angegeben, nur bilden sich keine Bleikammerkrystalle, weil die durch die salpetrige Schwefelsäure erzeugten schweren Nebel in Berührung mit Wasser sich wieder zerlegen, ehe sie Krystallform angenommen haben.

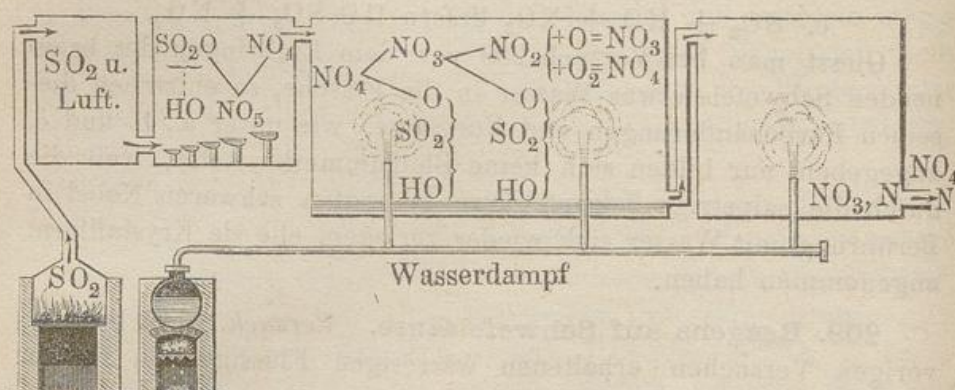
**209. Reagens auf Schwefelsäure.** *Versuch.* Die bei den vorigen Versuchen erhaltenen wässrigen Flüssigkeiten röthen blaues Lackmuspapier stark und schmecken sehr sauer, sie stellen eine verdünnte Lösung von Schwefelsäure in Wasser dar. Zu einem Theile derselben wird eine Auflösung von Chlorbarium (salzsaurem Baryt) getropfelt: es entsteht eine starke, weisse Trübung, die weder durch Kochen oder durch Zusatz von Wasser, noch durch Salpetersäure verschwindet. Der gebildete Niederschlag ist schwefelsaurer Baryt, ein Salz, welches in Wasser und Säuren ganz unlöslich ist. Man tröpfe einen Tropfen von der dünnen Säure unter ein Weinglas voll Wasser und füge wieder Barytlösung hinzu; auch bei dieser ausserordentlichen Verdünnung wird sich noch eine bemerkbare Trübung zeigen. Eine Lösung von Chlorbarium oder irgend einem anderen löslichen Barytsalze ist das empfindlichste Reagens auf Schwefelsäure und schwefelsaure Salze.

**210. Darstellung im Grossen.** Aehnlich wie bei dem vorletzten Versuche verfährt man auch bei der Darstellung der englischen Schwefelsäure im Grossen. Man verbrennt den Schwefel (oder auch Schwefelkies, Kupferkies, Zinkblende etc.) in einem Ofen und leitet die erzeugte schweflige Säure, nebst überschüssiger atmosphärischer Luft, durch ein Abzugsrohr in grosse, aus Bleiplatten erbaute Häuser oder Kammern. In der ersten oder zweiten Kammer sind Schüsseln mit Salpetersäure aufgestellt, die man von aussen langsam zufließen lässt. Auf



den Boden der Kammern wird etwas Wasser gegossen, ausserdem aber auch noch Wasserdampf aus einem Dampfkessel in dieselben geleitet. Der erste Act der Schwefelsäurebil-

Fig. 102.



dung erfolgt durch den Sauerstoff der Salpetersäure, welche dabei successive zu Untersalpetersäure, salpetrige Säure und Stickstoffoxyd reducirt wird, wie die drei Gleichungen unter a., b., c. in 208 näher angeben. Mit dem Auftreten von Stickstoffoxyd beginnt der zweite, wichtigste Act der Schwefelsäurebildung, in welchem die atmosphärische Luft die Rolle des Sauerstofflieferanten übernimmt. Wie aus Nr. 193 bekannt, nimmt das Stickstoffoxyd mit grosser Begierde aus der Luft Sauerstoff auf und geht dadurch in salpetrige Säure, weiter in Untersalpetersäure über; aus  $\text{NO}_2$  wird  $\text{NO}_3$ , weiter  $\text{NO}_4$ . Dies geschieht auch in den Bleikammern und damit erneuert sich die durch b. und c. verdeutlichte Wechselwirkung zwischen diesen Säuren und der schwefligen Säure, als deren Endproduct, ausser Schwefelsäure, wieder Stickstoffoxyd auftritt. Das Stickstoffoxyd stellt sonach den Vermittler dar, durch den die Uebertragung des atmosphärischen Sauerstoffs von der Luft zur schwefligen Säure erfolgt, und diese Botendienste verrichtet es so lange, als noch schweflige Säure und Sauerstoff vorhanden sind.

Durch dieses merkwürdige Verhalten des Stickstoffoxyds ist es möglich, mit 1 Grm. Salpetersäure aus 10 Grm. Schwefel 30 Grm. starke englische Schwefelsäure zu gewinnen. Wirken nur die aus der Salpetersäure frei gewordenen Sauerstoffmengen, so müsste man mehr als 20 Grm. von dieser Säure anwenden,

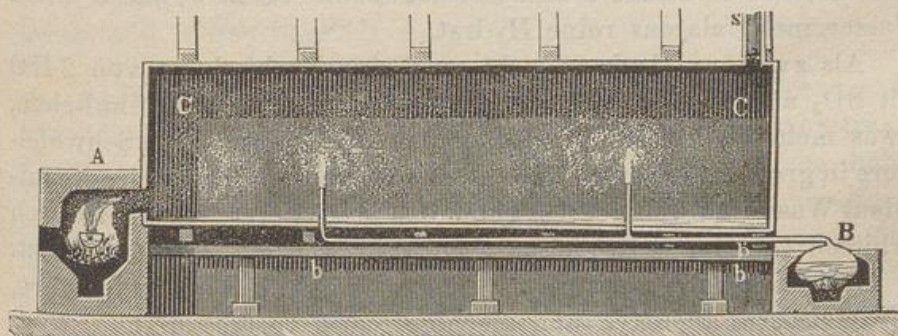


um 30 Grm. Schwefelsäure darzustellen. Könnte man statt der atmosphärischen Luft reinen Sauerstoff in die Bleikammern bringen, so würde das Stickstoffoxyd unausgesetzt fortwirken und unbegrenzte Mengen von schwefliger Säure in Schwefelsäure umwandeln können; bei Benutzung von atmosphärischer Luft häuft sich aber der von dieser übrig bleibende Stickstoff in der letzten Kammer in solcher Menge an, dass ihm durch einen Schornstein Abzug ins Freie verschafft werden muss. Mit ihm entweicht auch das in ihm vertheilte Stickstoffoxyd, gewöhnlich in der Form von salpetriger Säure, die sich beim Austreten aus dem Schornstein zu Untersalpetersäure oxydirt und dem abziehenden Rauche eine braungelbe Farbe ertheilt.

Zur Wiedergewinnung der werthvollen salpetrigen Säure lässt man in vielen Fabriken die abziehende letzte Kammerluft durch einen mit Koaks gefüllten Bleithurm ins Freie treten, in welchem ein feiner Regen von starker Schwefelsäure herabrieselt. Die Schwefelsäure hält die ihr begegnende salpetrige Säure fest und bildet damit die in 208 besprochene krystallinische Verbindung,  $\text{HO}, \text{SO}_3 + \text{NO}_3, \text{SO}_3$ ; die ablaufende, sogenannte Thurmssäure ist sonach eine Lösung von sogenannten Bleikammerkrystallen in Schwefelsäure. Man zerlegt dieselbe schliesslich in der ersten Bleikammer oder einer Vorkammer durch Wasserdampf, welcher die salpetrige Säure wieder frei macht, und durch schweflige Säure, welche die letztere wieder zu Stickstoffoxyd reducirt etc.

Eine andere, hier und da noch übliche, einfache Einrichtung der Bleikammer erhellt aus Fig. 103. Sie unterscheidet sich von der vorigen dadurch, dass man statt fertiger Salpetersäure Sal-

Fig. 103.





peter (gewöhnlich Chilisalpeter) und Schwefelsäure anwendet, die man auf einem Dreifusse in den brennenden Schwefel des Ofens *A* stellt. Die aus dem Salpeter entwickelte Salpetersäure tritt hier gemeinschaftlich mit der schwefligen Säure in die Kammer *C*, während aus *B* durch die Röhren *bb* zugleich Wasserdampf in selbige einströmt und die unbrauchbaren Luftarten bei *s* entweichen. Man hat jetzt Schwefelsäurefabriken von so kolossaler Grösse, dass sie täglich einige hundert Centner fertiger Säure liefern können.

**211. Schwefelsäurehydrat.** Die in den Bleikammern sich bildende und mit den Wasserdämpfen verdichtende, sogenannte Kammersäure lässt man darin ein specifisches Gewicht von circa 1,5 erreichen, sie enthält dann 60 Proc. Säurehydrat und 40 Proc. Wasser. Um sie ganz in Säurehydrat, d. h. in concentrirte Schwefelsäure (mit 18 Proc. Wasser) zu verwandeln, muss das überschüssige Wasser noch entfernt werden. Dies geschieht zuerst durch Abdampfen in Bleikesseln, zuletzt durch Abdestillation in Platinblasen oder Glasretorten. Das leichter flüchtige Wasser entweicht und nimmt nur wenig Säure mit fort. Wenn das specifische Gewicht der letzteren bis auf 1,84 gestiegen ist, d. h. wenn in ein Hundertgrammgläschen 184 Grm. von der Säure hineingehen, so hört man mit dem Abdampfen auf und füllt sie in grosse Glasballons. In 100 Thln. der englischen Schwefelsäure sind zwar noch 18,4 Thle. Wasser oder auf 1 Aeq. Säure 1 Aeq. Wasser enthalten, diese werden aber von ihr so fest gehalten, dass sie durch Erhitzen nicht verjagt werden können. Man nennt sie aus diesem Grunde auch Schwefelsäurehydrat =  $\text{HO}, \text{SO}_3$ . Die meiste im Handel vorkommende englische Schwefelsäure hat jedoch nur ein specifisches Gewicht von 1,83 (66° Baumé), und enthält dann etwa 7 bis 8 Proc. Wasser mehr als das reine Hydrat.

Als zweites Hydrat sieht man eine Verbindung von 2  $\text{HO}$  mit  $\text{SO}_3$  an, die sich in der Winterkälte aus der gewöhnlichen, etwas mehr als 1 Aeq. Wasser enthaltenden, englischen Schwefelsäure in grossen, farblosen Krystallen ausscheidet. Das zweite Aequivalent Wasser ist weniger fest gebunden als das erste, es kann durch Erhitzen von der Schwefelsäure entfernt werden, das erste nicht.

Die rohe Schwefelsäure ist häufig durch Untersalpetersäure, schwefelsaures Bleioxyd und arsenige Säure verunreinigt.



## Versuche mit Schwefelsäure.

**212. Eigenschaften der Schwefelsäure.** *Versuch a.* Stellt man zur Winterszeit ein Gläschen mit Vitriolöl und ein anderes mit englischer Schwefelsäure an einen kalten Ort, so gefriert das stärkere Vitriolöl schon beim Eispunkte, die schwächere englische Schwefelsäure aber bei der Kälte unserer Winter gar nicht (erst bei  $-34^{\circ}\text{C}$ ). Ebenso geräth das Vitriolöl weit leichter ins Kochen als die englische Schwefelsäure (205).

*Affinität zum Wasser. Versuch b.* Man lasse etwas Schwefelsäure in einem offenen Gläschen an der Luft stehen: sie wird sich mit jedem Tage vermehren, denn sie zieht sehr begierig Wasser aus der Luft an. Nach Monate langem Stehen an feuchter Luft kann sie wohl 2 bis 3 mal mehr wiegen als vorher. Hierin ist der Grund zu suchen, warum Zündfläschchen so leicht wässerig werden. Man trocknet oft wasserhaltige Körper, insbesondere Luftarten, durch Schwefelsäure. Bei directer Vermischung von Schwefelsäure und Wasser ist Vorsicht nöthig (88), da hierbei eine starke Erhitzung eintritt und die scharfe Flüssigkeit leicht umher gespritzt wird. Mischt man 50 Maass Schwefelsäure mit 50 Maass Wasser, so erhält man nicht 100 Maass, sondern nur 97 Maass Flüssigkeit: es entsteht also eine Zusammenziehung oder Verdichtung; wo aber eine Verdichtung eintritt, da bemerken wir immer zugleich ein Freiwerden von Wärme. Kommt Schwefelsäure auf die Haut, so muss man diese vorher mit trockenem Papier oder Zeug abwischen und dann erst und zwar gleich mit vielem Wasser abwaschen. Dass die Erhitzung sich bis zur Verkohlung steigern kann, lässt sich wahrnehmen, wenn man auf Fliesspapier einige Tropfen Vitriolöl giesst und diesen nachher einige Tropfen Wasser zusetzt.

**213. Verkohlung organischer Stoffe.** *Versuch a.* Ein Stückchen Holz, in Schwefelsäure getaucht, wird schwarz, es verkohlt ebenso, als wenn wir es in eine Lichtflamme halten. Die Schwefelsäure entzieht ihm Wasserstoff und Sauerstoff, die sie zu Wasser vereinigt, der Kohlenstoff bleibt übrig. Auf diese Weise kann man Bauholz verkohlen, um es in feuchten Lagen gegen Fäulniss zu schützen. Beim Raffiniren des Brennöles wird



der Schleim des Oeles durch Schwefelsäure verkohlt. Die Schwefelsäure verkohlt und zerstört die meisten Pflanzen- und Thierstoffe.

Bewahrt man die Schwefelsäure in Flaschen mit Korkstöpseln auf, so verkohlt nicht nur der Kork, sondern es theilt sich zugleich ein Theil der abgeschiedenen Kohle der Schwefelsäure mit und färbt diese braun bis schwarz. Durch Erhitzen mit einigen Tropfen Salpetersäure verschwindet die dunkle Farbe wieder, indem der Kohlenstoff sich mit dem Sauerstoff der Salpetersäure verbindet und als Kohlensäure entweicht (Verbrennung auf nassem Wege).

Indigotinctur. *Versuch b.* Man zerreibe ein wenig Indigo zu Pulver und giesse so viel Vitriolöl darauf, dass daraus ein Brei entsteht. Nach einigen Tagen bringt man Wasser hinzu; man erhält dann eine tiefblaue Flüssigkeit, Indigolösung. Mit derselben lässt sich Wolle schön blau färben (Sächsisch-Blau); auch dient sie zur Erkennung der Salpetersäure (189). Englische Schwefelsäure löst den Indigo nur unvollständig auf. Indigo macht hiernach eine Ausnahme: obgleich ein Pflanzenstoff, wird er doch nicht durch die Schwefelsäure verkohlt.

**214. Basen und Schwefelsäure.** *Versuch a.* Man löse 20 Grm. Soda in warmem Wasser und setze bis zur Neutralisation verdünnte Schwefelsäure hinzu: nach dem Abdampfen bis zum Salzhäutchen schießen beim Erkalten säulenförmige Krystalle an, die bitterlich salzig schmecken und in Wasser leicht löslich sind. Soda ist kohlensaures Natron ( $\text{NaO}, \text{CO}_2$ ); die Kohlensäure wird durch die stärkere Schwefelsäure verdrängt und entweicht brausend, in der Flüssigkeit aber bleibt schwefelsaures Natron (Glaubersalz) zurück. Fast in jedem Quellwasser sind kleine Mengen von löslichen schwefelsauren Salzen enthalten; unlösliche oder schwerlösliche finden sich in der Natur oft zu ganzen Bergen angehäuft, z. B. Gyps.

Bleioxyd und Schwefelsäure. *Versuch b.* 10 Grm. Bleiglätte werden mit Wasser zu einem dünnen Brei angerührt und dann nach und nach 5 Grm. englischer Schwefelsäure zugesetzt: es bildet sich nach einiger Zeit ein weisser, unlöslicher Körper. Die Säure vereinigt sich mit dem Oxyd zu schwefelsaurem Bleioxyd; dieses ist ein unlösliches Salz.



Kupferoxyd und Schwefelsäure. *Versuch c.* 10 Grm. Kupferasche, wie sie bei den Kupferschmieden abfällt, werden mit 40 Grm. Wasser und dann nach und nach mit 14 Grm. Schwefelsäure vermischt und an einen warmen Ort gestellt; man erhält eine blaue Lösung, aus der sich später blaue, schiefe (rhombische) Krystalltafeln ausscheiden. Gewöhnlich sind die Kanten dieser Tafeln abgestumpft, wodurch die schmalen Seiten das Ansehen eines Daches erhalten. Kupferasche ist Kupferoxyd; dieses verbindet sich mit der Säure zu schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol), einem löslichen Salze. Unter dem Namen Vitriol hat man sich immer ein schwefelsaures Metalloxyd zu denken. Beim Scheuern der kupfernen oder eisernen Gefässe mit Wasser, dem etwas Schwefelsäure zugesetzt wird, geschieht dasselbe: die Gefässe werden, weil sich das Oxyd, welches die Gefässe blind macht, in der Säure löst, schneller blank und rein, als durch das Reinigen mit blossem Wasser.

**215. Metalle und Schwefelsäure.** *Versuch.* Man lege einen kleinen eisernen Nagel in ein Probirgläschen und betröpfele ihn mit 20 Tropfen englischer Schwefelsäure: er wird nicht angegriffen. Bringt man aber tropfenweise Wasser hinzu, so entsteht, wenn ungefähr 4 bis 5 mal so viel Wasser dabei ist, als Säure, ein lebhaftes Brausen und eine Auflösung des Eisens. Die starke Säure lässt sich in eisernen Kesseln selbst bis zum Kochen erhitzen, keineswegs aber die verdünnte. Dass bei diesem Versuche Wasserstoff entweicht und Eisenvitriol zurückbleibt, ist bekannt (87, 96). Das Eisen wird zu Oxydul, nicht durch den Sauerstoff der Säure, sondern durch den des Wassers. Ebenso verhalten sich Zink und Zinn. Zur Auflösung solcher Metalle hat man demnach verdünnte Säure anzuwenden. Es giebt aber auch Metalle, die sich nur in starker Säure lösen, z. B. Kupfer, Silber etc.; davon Näheres bei der schwefligen Säure.

**216. Schwefelsäure düngt.** Mengt man Schwefelsäure mit der 1000fachen Menge Wassers und giesst diese Flüssigkeit auf Wiesen und Felder, so bemerkt man oft eine vermehrte Fruchtbarkeit der letzteren. Diese rührt daher, weil die Schwefelsäure manche Erdarten zersetzt und auflöslich macht, wodurch schwefelsaure Salze, Gyps u. a. entstehen, die von den Pflanzen aufgesogen werden und deren Wachsthum befördern. Eine nur



100fach verdünnte Schwefelsäure bewirkt das Gegentheil, und kann dazu dienen, um Sandgänge etc. von Gras zu befreien.

## 2. Schweflige Säure oder monothionige Säure ( $\text{SO}_2$ ).

(Aeq.-Gew. = 32. — Specif. Gew. des Gases = 2,25.)

**217. Bereitung.** Dieses farblose, stechende, durch starke Kälte flüssig, ja fest zu machende Gas bildet sich nicht nur beim Verbrennen des Schwefels, sondern es kann auch aus der Schwefelsäure dargestellt werden, wenn dieser 1 Aeq. Sauerstoff entzogen wird.

**Versuch.** In ein Kochfläschchen (s. Fig. 99) bringt man 10 Grm. Kupferstückchen und 40 Grm. englische Schwefelsäure und leitet das beim Erhitzen entweichende Gas ( $\text{SO}_2$ ) in ein mit Wasser gefülltes, 100 C. C. fassendes Gläschen (wegen der Vorsicht dabei s. 99); es wird von dem Wasser in grosser Menge aufgenommen und ertheilt ihm einen sauren Geschmack und einen stechenden Geruch, dem von brennendem Schwefel gleich. 1 Maass Wasser kann gegen 30 bis 40 Maass schweflige Säure auflösen. Wird das Gas nicht mehr verschluckt, so stellt man ein mit Sodaauflösung gefülltes Fläschchen unter; diese absorbiert das Gas gleichfalls und bildet damit schwefligsaures Natron, während die Kohlensäure der Soda entweicht. Das gebildete Salz schießt nach hinlänglichem Abdampfen in weissen Krystallen an; dasselbe riecht durchaus nicht nach schwefliger Säure, wohl aber dann, wenn man etwas verdünnte Schwefelsäure darauf giesst, welche sich mit dem Natron verbindet und die schwächere schweflige Säure austreibt. Setzt man die Schwefelsäure zu einer Lösung dieses Salzes, so lässt sich diese als Bleichflüssigkeit benutzen. Bei längerem Stehen an der Luft geht die in Wasser gelöste schweflige Säure allmählig in Schwefelsäure über.

**218. Schweflige Säure bleicht.** **Versuch.** Man schüttele einige Blauholzspäne mit warmem Wasser und giesse dann zu der erhaltenen dunkeln Flüssigkeit etwas schwefligsaures Wasser: es wird sogleich eine Entfärbung derselben eintreten. Die schweflige Säure bleicht Pflanzenfarben. Stroh, Wolle, Seide und Darmsaiten, also insbesondere thierische Stoffe, werden ganz allgemein mit schwefliger Säure gebleicht, am einfachsten auf



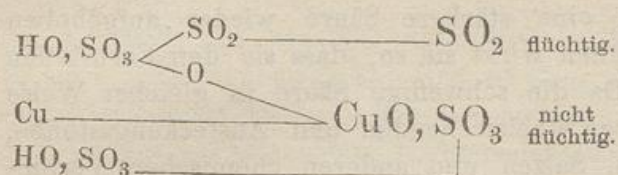
die Weise, dass man dieselben, mit Wasser angefeuchtet, in einer Kammer, oder im Kleinen in einem Kasten aufhängt und einen Napf mit brennendem Schwefel auf den Boden dieser Räume stellt. Recht schön kann man die entfärbende Kraft dieser Säure auch wahrnehmen, wenn man eine Rose oder Päonie (Pfingstrose) über einen brennenden Schwefelfaden hält. Giesst man zu der entfärbten Blauholzflüssigkeit einige Tropfen starker Schwefelsäure, so kommt die frühere dunkelrothe Farbe wieder zum Vorschein; der Farbstoff ist also durch die schweflige Säure nicht völlig zerstört worden, wie durch Chlor, sondern er ist mit der letzteren nur zu einer farblosen Verbindung zusammengetreten, die durch eine stärkere Säure wieder aufgehoben wird. In anderen Fällen wirkt sie so, dass sie den Farbstoffen Sauerstoff entzieht. Da die schweflige Säure in gleicher Weise im Stande ist, gewissen übelriechenden und Ansteckungsstoffen, wie manchen Säuren, Salzen und anderen chemischen Verbindungen, Sauerstoff wegzunehmen, so wird sie auch als Desinfectionsmittel und als kräftiges Desoxydationsmittel benutzt.

**219. Schweflige Säure löscht Feuer aus. Versuch.** Hält man einen brennenden Holzspan über brennenden Schwefel oder in ein Gefäß, in dem sich schwefligsaures Gas befindet, so verlöscht er, ähnlich wie in Stickstoff oder Kohlensäure. Das Fortbrennen wird in diesen Luftarten verhindert, weil sie keinen freien Sauerstoff enthalten. Das Auslöschen glimmender Schornsteine durch ein Schwefelbund, das man unter demselben anzündet, erklärt sich nun leicht: das schwefligsaure Gas steigt in der Esse empor und verdrängt die darin befindliche atmosphärische Luft; der glimmende Russ kommt dadurch ausser Berührung mit freiem Sauerstoff und muss auslöschen. Zu gleichem Zwecke benutzt man auch die mit einer Mischung aus Schwefel, Kohle und Salpeter gefüllten Löschpatronen, welche zu einer plötzlichen Entwicklung von schwefliger Säure, Kohlensäure und Stickstoff Anlass geben.

**220. Vorgang bei Versuch 217.** Es ist nun noch zu untersuchen, was aus dem Kupfer und der Schwefelsäure geworden ist, woraus man die schweflige Säure darstellte.



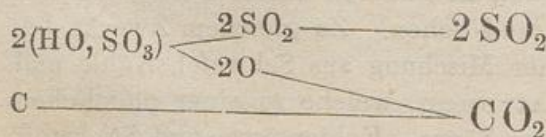
*Versuch.* Wenn der Rückstand in dem Kochfläschchen erkaltet ist, so giesst man Wasser hinzu und erhitzt gelind bis zum Kochen, das man so lange unterhält, bis die ganze Salzmasse zergangen ist. Die Flüssigkeit sieht dunkel und trübe aus, weil feine Kohlentheilchen, die fast in jedem Metalle enthalten sind, darin herumschwimmen; sie wird aber schön blau und durchsichtig, wenn man sie filtrirt. Lässt man sie langsam erkalten, so scheiden sich ansehnliche blaue Krystalle von schwefelsaurem Kupferoxyd (Kupfervitriol) aus; man erhält also dasselbe Salz, welches durch Auflösen von Kupferasche in Schwefelsäure gewonnen wurde. Der Sauerstoff, durch den das Kupfer



sich oxydirte, kam hier von der Schwefelsäure; die Hälfte derselben gab 1 Aeq. Sauerstoff an das Kupfer ab und wurde

dadurch zu schwefliger Säure, die andere Hälfte aber verband sich mit dem entstandenen Kupferoxyd. Könnte das Kupfer, wie das Eisen, durch den Sauerstoff des Wassers oxydirt werden, so würden statt 40 Grm. schon 20 Grm. Schwefelsäure für 10 Grm. Kupfer ausgereicht haben. Um Kupfervitriol zu bereiten, ist es demnach vortheilhafter, das Kupfer zuvor durch Glühen an der Luft in Oxyd zu verwandeln und letzteres in Schwefelsäure aufzulösen. Dem Kupfer ähnlich verhalten sich von den bekannteren Metallen Silber und Quecksilber. Sollen diese in Schwefelsäure gelöst werden, so wendet man concentrirte Säure an.

#### 221. Schwefelsäure zerlegt durch Kohle. Braucht man grössere Mengen von schwefliger Säure zur Bereitung von Lösungen oder Salzen, so stellt man sich dieselbe am billigsten durch Erhitzen von englischer Schwefelsäure mit grobgestossener Holzkohle dar, deren Kohlenstoff, gleich dem Kupfer, der Schwefelsäure 1 Aeq. Sauerstoff entzieht, so dass sich ein Gemenge von schwefliger Säure und Kohlensäure entwickelt. Die mit aufgenommene Kohlensäure bringt



Erhitzen von englischer Schwefelsäure mit grobgestossener Holzkohle dar, deren Kohlenstoff, gleich dem Kupfer, der Schwefelsäure 1 Aeq. Sauerstoff entzieht, so dass sich ein Gemenge von schwefliger Säure und Kohlensäure entwickelt. Die mit aufgenommene Kohlensäure bringt



keinen Nachtheil und wird zuletzt von der schwefligen Säure wieder ausgetrieben.

222. In den zwei hier besprochenen Verbindungen des Schwefels mit dem Sauerstoff finden immer folgende Mengenverhältnisse statt:

16 Grm. Schwefel u. 24 Grm. Sauerstoff oder 1 Aeq. S u. 3 Aeq. O geben  $\text{SO}_3$   
 16 " " " 16 " " " 1 " S " 2 " O "  $\text{SO}_2$

Weitere Verbindungen sind:

Unterschwefelsäure (Dithionsäure) = 2 Aeq. S und 5 Aeq. O oder  $\text{S}_2\text{O}_5$   
 Unterschweif. Säure (dithionige S.) = 2 " S " 2 " O "  $\text{S}_2\text{O}_2$   
 Trithionsäure . . . . . = 3 " S " 5 " O "  $\text{S}_3\text{O}_5$   
 Tetrathionsäure . . . . . = 4 " S " 5 " O "  $\text{S}_4\text{O}_5$   
 Pentathionsäure . . . . . = 5 " S " 5 " O "  $\text{S}_5\text{O}_5$

## Phosphor und Sauerstoff.

### 1. Phosphorsäure ( $\text{PO}_5$ )

(Aeq.-Gew. = 71.)

— 1769 von Gahn und Scheele in den Knochen nachgewiesen. —

223. **Bereitung aus Phosphor.** Wenn Phosphor an der Luft oder in Sauerstoff mit Flamme verbrennt, so entsteht ein weisser, saurer Rauch, der Phosphorsäure heisst (67). Dabei vereinigen sich immer 31 Grm. Phosphor mit 40 Grm. Sauerstoff, oder 1 Aeq. Phosphor mit 5 Aeq. Sauerstoff; diese Säure erhält also die Formel  $\text{PO}_5$ . In einem trocknen Glase verdichtet sich dieser Rauch zu einem weissen Pulver (Phosphorsäure-Anhydrid), welches an der Luft zerfliesst und im Wasser zergeht ( $\text{HO}, \text{PO}_5$ ), denn die Phosphorsäure ist hygroskopisch und im Wasser leicht löslich. Eine solche Lösung kann man auch erhalten, wenn man Phosphor längere Zeit mit Salpetersäure kocht. Beim Verbrennen giebt die Luft, beim Kochen mit Salpetersäure diese letztere den Sauerstoff her.

224. **Bereitung aus Knochen.** Wir finden aber auch schon fertige Phosphorsäure in manchen Körpern, insbesondere