

Die Schule der Chemie, oder erster Unterricht in der Chemie

Stöckhardt, Julius Adolph

Braunschweig, 1881

Englische Schwefelsäure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-88906](#)

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 (HO_2SO_3).

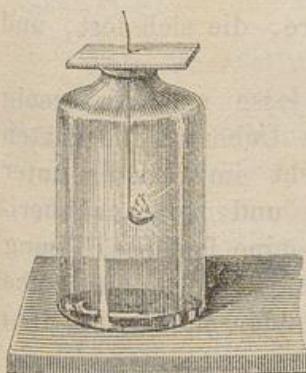
(Aeq. Gew. = 49. — Specif. Gew. = 1,84.)

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 (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

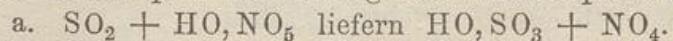
Fig. 101.



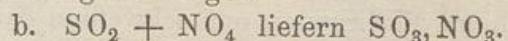
lange Schwefel, als derselbe noch darin brennt, d. h. so lange, bis aller Sauerstoff der in der Flasche enthaltenen Luft sich mit Schwefel zu schwefliger Säure (66) verbunden hat; hält man nun einen bis zum Boden des Gefäßes reichenden Glasstab, den man zuvor in starke Salpetersäure getaucht und abtropfen 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 niedergeschlagen 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.



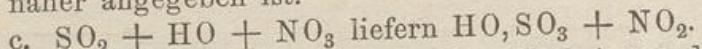
Das Verschwinden der gelben Dämpfe erfolgt, weil eine frische Portion schwefliger Säure der Untersalpetersäure abermals 1 Aeq. Sauerstoff entzieht und die erzeugten gelben salpetrigen Dämpfe mit der erzeugten Schwefelsäure sich zu einer farblosen Verbindung vereinigen.



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 kry stallisirbare 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 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.



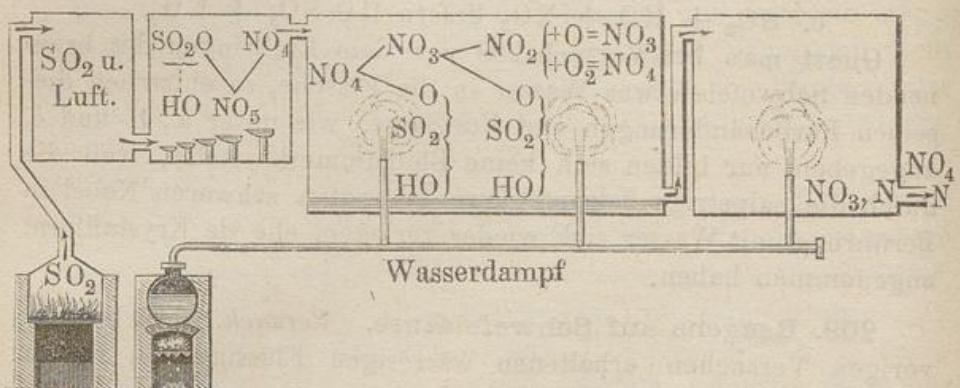
Giesst man bei Versuch 208 vor dem Einbringen des brennenden Schwefels etwas Wasser in die Flasche, so entstehen dieselben Farbenänderungen und Vorgänge, wie unter a., b. und c. angegeben, nur bilden sich keine Bleikammerkrystalle, weil die durch die salpetrige Schwefelsäure erzeugten schweren Nebel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

209. Reagens auf Schwefelsäure. *Versuch.* Die bei den vorigen Versuchen erhaltenen wässerigen 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 (salzaurem Baryt) getropft: 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 tropfe 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 andern 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 Schwefelsäurebildung

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 NO_2 wird NO_3 , weiter 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.

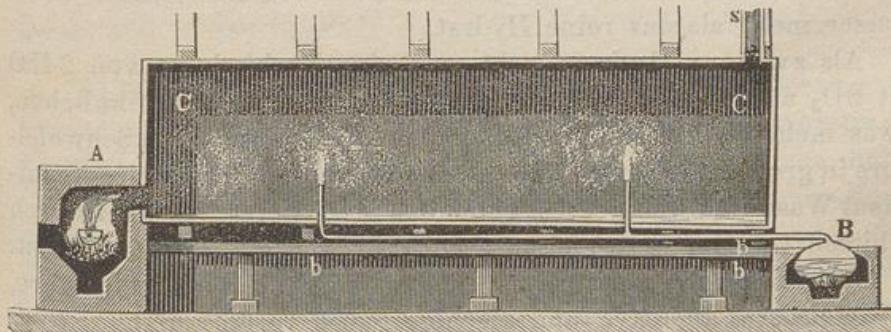
Durch dieses merkwürdige Verhalten des Stickstoffoxyds ist es möglich, mit 1 Grm. Salpetersäure aus 10 Grm. Schwefel 30 Grm. starke englische Schwefelsäure zu gewinnen. Wirkten nur die aus der Salpetersäure frei gewordenen Sauerstoffmengen, so müsste man mehr als 20 Grm. von dieser Säure anwenden,

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, $\text{HO}_2\text{SO}_3 + \text{NO}_3, \text{SO}_3$; die ablaufende, sogenannte Thurmsäure 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.



Stöckhardt, die Schule der Chemie.

13

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 = HO, 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 HO mit 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 Unteralpetersäure, schwefelsaures Bleioxyd und arsenige Säure verunreinigt.