Kobaltsolution befeuchtet und geglüht lavendelblau (Thonerde des Alauns) δ er zeigt dieses Verhalten nicht, seine wässrige Lösung fällt aber nichtsdestoweniger mit Schwefelsäure weiss (die Schwefelsäure des doppelt schwefelsauren Kalis).

5. Es bleibt zwar kein mineralischer, aber sehr bedeutender kohliger Rückstand, bei dessen Bildung Caramelgeruch auftritt (Weinsäure).

6. Es bleibt allerdings gar kein Rückstand bei der Glühprobe, aber die wässrige Lösung des Präparats mit Salpetersäure angesäuert, fällt die Silberlösung in weissen, käsigen, in Ammoniak löslichen Flocken. (Chlor des Salmiaks, dessen Ammoniak durch Erwärmung mit Kali nachgewiesen werden kann.)

7. Die wässrige Lösung des völlig flüchtigen Präparats gibt mit einer Lösung von Chlorkalzium in Fssig einen weissen in Salzsäure löslichen Niederschlag. (Kleesäure.)

Ueber die chemischen nnd therapeutischen Relationen des Bernsteinöls wird am passenden Orte berichtet werden.

---

## XXIV.

## Acidum sulfuricum anglicanum, englische Schwefelsäure, Acidum sulfuricum concentratum crudum, Oleum Vitrioli anglicanum.

Sie sei das Erzeugniss chemischer Fabriken vom spezifischem Gewichte 1,84 bis 1,845 und frei von Arsen.

Von dieser Säure, die so unentbehrlich in allen Beziehungen der Technik wurde, dass ihr Verbrauch ein Maass der industriellen Entwicklung von Völkern und Staaten darstellt, besitzt der Handel zwei Sorten, die sich in Entstehung und Zusammensetzung wesentlich von einander unterscheiden. Die erste dieser Sorten ist das böhmische, früher sächsische Vitriolöl, auch von dem letzten, nunmehr eingegangenen Vitriolwerk am Harze, Nordhauser Schwefelsäure genannt, den Namen „Oel“ haben diese Präparate von ihrer Dickflüssigkeit und ölähnlichen

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0258-7 DFG

Lichtbrechung und das Bestimmungswort „Vitriol“, von den gleichnamigen Metallsalzen, namentlich dem Eisenvitriol oder schwefelsauren Eisenoxydule entlehnt. Das nunmehr hauptsächlich in Böhmen gewonnene Vitriolöl ist ein analytisches Produkt, dargestellt durch die Destillation des basisch - schwefelsauren Eisenoxyds. Dieses letztere Salz wird aus dem Schwefelkiese $Fe\,S_2$ gewonnen, indem man dieses häufige, dem Metallurgen sehr unwillkommene Mineral röstet, wobei ein Atom Schwefel weggeht, welcher bei Luftzutritt zu schweflicher Säure verbrennen würde, bei Luftabschluss aber sich als solcher in elementarem Zustande gewinnen und zu Stangenschwefel schmelzen oder zu Schwefelblumen raffiniren lässt. Der Rückstand des Röstprozesses ist einfach Schwefeleisen, $Fe\,S$, eine schwarze, hie und da bunt angelaufene, fast metallglänzende zusammengesinterte Schlacke, welche auf Halden, die mit thonigen, wasserdichten Abzugsgräben versehen sind, aufgehäuft und mit Wasser begossen, einer monat- bis jahrelangen athmosphärischen Verwitterung ausgesetzt wird. Durch Oxydation auf Kosten des athmosphärischen Sauerstoffs bildet sich zuerst Eisenvitriol $Fe\,S + O_4 = SO_3 . Fe\,O$. Dieses Salz kann aus den verwitternden Halden und unmittelbar mit Wasser ausgezogen und wegen seiner grossen technischen Verwendbarkeit in Gärberei, Färberei, Berlinerblau- und Tintenfabrikation mittelst Abdampfen und Krystallisiren gewonnen werden, in welchem Falle dann nur die Oxyd- und Thonerdehältige Mutterlauge zur Gewinnung des Oleums benützt wird, oder aber, (wenn es auf keine Eisenvitriolgewinnung ankäme) man lässt die Verwitterung weiter fortschreiten, wobei sich aus zwei Atomen Eisenvitriol und einem Sauerstoffatome der Luft basischschwefelsaures Eisenoxyd bildet:

$2\,(SO_3 . Fe\,O), O = 2SO_3 . Fe_2\,O_3$. Dass dieses Salz trotz seines Doppelatoms an Säure doch mit allem Rechte ein basisches genannt wird, erhellt sogleich, wenn man bedenkt, dass jene Salze neutral sind, welche auf jedes Sauerstoffatom der Base ein Säureatom enthalten. Die Sesquioxydsalze haben nun 3 Atome Sauerstoff in der Base und bedürfen daher auch dreier Säureatome zur (wissenschaftlichen) Sättigung $3SO_3 . Fe_2\,O_3$, $3\,SO_3\,Al_2\,O_3$ sind die Formeln des neutralen schwefelsauren Eisenoxydes und der neutralen, schwefelsauren Thonerde. Salze, die nun weniger Säure, als die von der stöchiometrischen Sättigungscapacität gefor-



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0259-6 DFG

derte Menge enthalten, wie das obige, müssen basisch genannt werden, wenn sie auch sauer reagiren und mehr als 1 Säureatom enthalten. Eben die Sulfate dieser Sesquioxyde, die sehr schwache Basen darstellen, haben die praktisch sehr brauchbare Eigenschaft, in der Glühhitze sich in abdestillirende, unzersetzte Schwefelsäure und in die rückständige Base zu zerlegen. Das solchergestalt nun gewonnene basisch-schwefelsaure Eisenoxyd wird kalzinirt, um es möglichst wasserarm zu machen. In dieser Form kommt es in Röhren von Thon, die in einem Galeerenofen (Ofen mit zwei parallel-fortlaufenden Retortenreihen) eingebracht und einer anhaltenden heftigen Rothgluth ausgesetzt werden. Es sind dieselben mit ähnlichen irdenen Vorlagen verbunden, in welche nun die Schwefelsäure abdestillirt, der es aber wegen der vorausgegangenen Entwässerung und Kalzination des Eisenoxydsalzes an der nöthigen Menge Wasser gebricht, um sich völlig in das Hydrat $SO_3$ HO umzuwandeln. Die Hälfte der Schwefelsäure bleibt anhydrisch mit der andern zum Hydrat gewordenen verbunden nach der Formel $SO_3 . SO_3$ HO. In den Retorten bleibt anhydrisches Eisenoxyd, $Fe_2$ $O_3$ zurück, dessen hohe, feilenähnliche Härte und moleculäre Feinheit es zu Putz- und Polirmitteln für Glas und Metalle geeignet machen, und ihm den Namen Englischroth-Polir oder Juwelierroth erwarben, während es aus der alchymischen Epoche her auch den Namen caput mortuum Vitrioli oder Colcothar führt; auch als eine sehr ausgiebige dauerhafte, unveränderliche, rothbraune Farbe, namentlich für die Kalkkompositionen der Zimmerwand- und Frescomalerei hat es sich einen Namen zu erwerben gewusst. Der ganze Prozess der Oleumgewinnung lässt sich somit folgender Massen schematisiren:

$$\underbrace{2\,SO_3 \,.\, Fe_2\,O_3 .\, HO}_{\text{kalzinirter verwitterter Eisenvitriol}} = \underbrace{Fe_2\,O_3,}_{\text{Colcothar}} \quad \underbrace{SO^3 . SO^3\ HO.}_{\text{Oleum}}$$

In neuester Zeit pflegt man das verwitterte Eisensalz fast gänzlich zu entwässern und dafür englische Schwefelsäure in den irdenen Vorlagen vorzuschlagen, wodurch allerdings ein noch stärkeres Produkt erzielt wird, dass aber auch noch die Verunreinigungen der englischen Schwefelsäure trägt und seiner hohen Hygroskopizität zufolge durch den Gehalt an leicht verdampfenden, wasserfreier Säure weisse Nebeln des entstehenden Hydrates bildet. Wollte man den krystallisirten und nicht verwitterten Eisen-

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0260-7 DFG

vitriol, also das schwefelsaure Eisenoxydul direkt zur Oleumdestillation verwenden, so erhielte man eine geringere Ausbeute und ein durch schweflige Säure stark verunreinigtes Präparat, da das Eisenoxydul eine zu starke Base ist, um sich willig von der unzersetzten Schwefelsäure zu trennen und derselben vor der Spaltung Sauerstoff entzieht, sich selber in Eisensesquioxyd verwandelnd; nun erst kann der Rest unzersetzter Schwefelsäure mit schwefliger Säure gemengt, destilliren.

$4SO_3 . Fe O, HO = 2 (Fe_2 O_3), SO_3 . SO_3 HO, 2S O_2$. Das Nordhauser-Öhl ist eine eigenthümlich zwischen Olivengrün und Rauchbraun gefärbte, schwere dickliche Flüssigkeit, die mit Wasser gemischt, eine weit stärkere Temperaturerhöhung veranlasst, als englische Schwefelsäure, deren spez. Gewicht zwischen 1,85 und 1,9 schwankt, die beim gelinden Erwärmen in eine gut gekühlte, trockene Vorlage die Krystalle wasserfreier Schwefelsäure sublimirt und eben in Folge dieses Gehaltes an wasserfreier Säure weit zerstörender auf organische Substanzen einwirkt, und jene Neigung zur Bildung gepaarter Säure verräth, die der englischen Schwefelsäure und den Hydraten überhaupt völlig mangelt. Desshalb ist auch sie allein zur Lösung des Indigs (Bildung der gepaarten Cörulin- und Purpurinschwefelsäure) anwendbar, und hat sich so für die Sächsischblaufärberei in Schaffwolle unentbehrlich gemacht, wenn sie gleich in den meisten übrigen Prozessen durch die billigere englische Schwefelsäure verdrängt wurde.

Die zweite Handelssorte der Schwefelsäure ist die sogenannte englische, deren Gewinnung im Gegensatze zur analytischen Oleumdestillation ein synthetischer Prozess ist. Schwefel, der an der Luft verbrennt, bildet die erstickenden Dämpfe der schwefligen Säure, $SO_2$; — weiter lässt sich der Oxydationsprozess direkt nicht treiben, denn selbst der Schwefel, der in reinem Sauerstoffgase mit prächtigem Lichte verbrennt, liefert nichtsdestoweniger nur schweflige Säure. Lässt man diese schweflige Säure bei Wasser und nochmehr bei Basengegenwart durch einen porösen Körper streifen, dessen Poren mit absorbirter Luft gefüllt sind, so wird durch die geheimnissvolle Porenwirkung und Molecularaktion der Oxydationsprozess vollbracht, den das frei diffundirende Sauerstoffgas nicht zu erzielen vermochte, es wird Schwefelsäure gebildet. Verschliesst man einen Kolben, in welchem



Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0261-3 DFG

sich brennender Schwefel befindet, mittelst eines Pfropfen aus Bimsstein, der nach längerem Liegen an der Luft mit verdünnter Kalilösung getränkt wurde, so kann man nach kurzer Zeit in dem Extractionswasser dieses Bimssteins nicht unerhebliche Mengen Schwefelsäure nachweisen. Diese Methode ist schon und wird noch weit öfter auf sehr glückliche Weise zur wohlfeilen, fabriksmässigen Darstellung schwefelsaurer Salze (Alaun) benützt werden, aber die Bildung freier konzentrirter Schwefelsäure dürfte sie kaum je praktisch vermitteln. Diess war auch der Grund, warum man lange Zeit die synthetische Bildung der Schwefelsäure aus Schwefel als gänzlich unmöglich aufgab. Die Noth, welche die Mutter so vieler Erfindungen ist, brachte die Engländer zur Zeit der Continentalsperre zuerst auf die glückliche Idee, aus dem von Sicilien her eingeschmuggelten Schwefel synthetisch Schwefelsäure zu bilden, indem sie die indirekte Oxydation der schwefligen Säure durch Stickoxydverbindungen erzwangen, und so entstand die Bleikammer der modernen Schwefelsäurefabrikation. Um diesen Prozess zu begreifen, muss man zuerst das merkwürdige Verhalten der Untersalpetersäure kennen, wenn dieselbe mit Wasser und Luft zusammentrifft. Bringt man vorerst die aus brennendem Schwefel entstandene schweflige Säure mit konzentrirter Salpetersäure zusammen, so bildet sich Schwefelsäure und Untersalpetersäure: $SO_2, NO_5 = SO_3, NO_4$. 2 Atome dieser Untersalpetersäure mit Wasser im Contacte verwandeln sich nun in Salpeter- und salpetrige Säure, $2NO_4, HO = NO_5\ HO, NO_3$. Die so entstandene Salpetersäure oxydirt nun abermals die schweflige Säure zur Schwefelsäure und beginnt den Prozess von Vorne; 3 Atome der nebenbei entstandenen salpetrigen Säure zerfallen aber bei hinreichender Wassergegenwart noch weiter in Salpetersäure und Stickoxyd. $3NO_3, HO = NO_5\ HO, 2NO_2$. Die nun zum zweiten Male solchergestalt gebildete Salpetersäure hilft wieder etwas schwefelige Säure in Schwefelsäure umbilden, und reassumirt die ganze Kette des Prozesses; das Stickoxyd aber nimmt den Sauerstoff der gleicherzeit in den Bereich des Prozesses gezogenen Athmosphäre auf, wird hiebei zur Untersalpetersäure, $NO_2 + O_2 = NO_4$, und eben dadurch zu einem neuen Rade in dem wunderbaren perpetuum mobile dieses Prozesses, zu einer neuen Phase in dieser endlosen Reihe in sich selbst zurückkehrender Oxydationen, Desoxydationen und Spaltungen; die Stickoxydverbindungen schalten sich wie ein

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0262-8 DFG

mechanischer Transporteur, wie eine elastische Druckfeder zwischen die beiden indifferenten Gase der schwefligen Säure und des Sauerstoffes ein, indem sie momentan die oxydirende Kraft des Letzteren empfinden, um sie sogleich der schwefligen Säure fühlen zu lassen; vielleicht, dass mancher geheimnissvolle Gährungs- und Spaltungsprozess der organischen Natur in ganz ähnlicher einfacher Weise von Statten geht. Der Theorie nach würde man mit einer ursprünglichen Menge von Granen Salpetersäure ins Endlose Tausende von Zentnern Schwefelsäure bereiten können; die theilweise Absorption der Gase in dem gebildeten Schwefelsäurehydrate, die praktische Unmöglichkeit, luftdicht schliessende Apparate im Grossen darzustellen, mehr noch aber als Beides der Umstand, dass die stete Verarmung der Luft der Bildungsstätte an Sauerstoff und ihr dadurch stets wachsender Stickstoffgehalt die oxydirende Vermittlungsrolle der Stickoxydverbindungen bald vereiteln, wodurch eine Lüftung des Verbrennungs- und Oxydationsheerdes unvermeidlich wird, veranlassen einen empfindlichen Verlust an diesen Schwefelsäure erzeugenden Gasen, der vielleicht am stärksten in die ökonomische Waagschaale fällt; eben das hat mich theoretisch zu der Vermuthung geführt, es liessen sich diese kostspieligen Gase durch Ozon substituiren, das doch sonst so kräftig alle indirekten Oxydationen auf direkte Weise vollbringt. Das Experiment im Kleinen hat meine theoretische Anticipation auf das schlagendste bestätigt. Ich füllte einen gewöhnlichen Aspirator mit Schwefelkohlenstoff und goss oben auf eine absperrende Schichte destillirten Wassers, auf dieselbe wurde ein schwimmendes Schälchen mit angezündeten Stücken reinen Schwefels gesetzt; diese ganze Füllung geschah durch den sehr weiten Hals der Aspiratorsflasche. Unmittelbar darauf wurde der Kork luftdicht eingepasst, der in seiner centralen Bohrung den kurzen Vertikalschenkel eines rechtwinklich gebogenen Gasleitungsrohres trug, dessen längerer Horizontalschenkel nach intermediären Einschaltung eines Liebig'schen Kaliapparates mit dem Liebig'schen Kühlrohre kommunizirte, in dessen centraler Röhre Stücke wachsgelben Phosphors mit Wasser befeuchtet, ausgebreitet lagen, deren feuergefährliche Erhitzung durch das zu- und abfliessende Wasser des Kühlapparats verhüthet war. Es ist selbstverständlich, dass die Füllung der Aspiratorflasche keine vollständige war, um einen Luftraum für das schwimmende Schälchen, mit seinem brennenden Schwefel

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0263-4 DFG

zu gewinnen. Wurde nun die Pipe der Aspiratorflasche unten geöffnet, so dass tropfenweise die Flüssigkeit ausfloss, so musste die in gleicher Weise von dem Apparate eingeschlürfte Luft durch die frei endigende Röhre des Kühlapparats über den feuchten Phosphor streichen, wobei ihr Sauerstoff bekannter Massen ozonisirt wird; um aber diese ozonisirte Luft von Phosphordampf, phosphoriger und Phosphorsäure gewissenhaft zu reinigen, ward sie gezwungen, durch die Kalilauge des eingeschalteten Absorptionsapparats zu streichen, an welche sie die genannten Verunreinigungen abgab. Die solchergestalt gereinigte ozonisirte Luft trat in den mit Schwefligsäure-Dämpfen gefüllten Luftraum der Aspiratorflasche, daselbst die schliessliche Oxydation der schwefligen Säure zu Schwefelsäure veranlassend, denn es zeigte sich nach dem Ablaufen des Inhaltes bis zur aufschwimmenden Wasserschichte diese Letztere stark sauer, lakmusröthend und alle karakteristischen Reaktionen sehr verdünnter Schwefelsäure gebend. Die Bildungsfähigkeit der Schwefelsäure aus schwefliger Säure und Ozon ist somit allerdings eine experimentelle Thatsache geworden, ob sie aber auch das Prinzip einer praktischen Gewinnungsmethode dieser Säure werden könne, ist ein weiteres, hievon ganz verschiedenes Problem, mit dessen Lösung ich noch immer beschäftigt bin.

Um den Prozess der indirekten Oxydation der schwefligen Säure durch Stickoxydverbindungen zu realisiren, musste auf ein Material für Kammerwände in jenen kolossalen Dimensionen gedacht werden, wie sie der industrielle Fortschritt verlangt; in dieser Beziehung hat das Blei allen Anforderungen der Technik entsprochen.

Die Dämpfe des in einem Zugofen verbrennenden Schwefels gelangen durch eine Röhre in die kleine Vorkammer, in welcher über Staffeln aus Steingut aus einem mit leicht regulirbarem Ausflusse versehenen Gefässe Salpetersäure zufliesst, die sich weiter mit der in der Vorkammer bereits gebildeten Schwefelsäure durch ein Rohr in eine der spätern Kammern bewegt, während die schweflige und Untersalpetersäure durch die obere Zugröhre der Vorkammer in die erste eigentliche Kammer einmünden. In einer Reihe von Kammern, die durch die Röhrenleitung eines geheizten Wasserkessels, mit Wasserdampf und andrerseits mit Stickstoffverbindungen gespeist werden, geht nun die Bildung der Schwefelsäure vor sich, wobei man den Betrieb derart regelt, dass

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0264-0 DFG

in den letzten Kammern der Sauerstoffgehalt der Luft noch gerade hinreicht, um das Stickoxydgas zu Untersalpetersäure zu oxydiren, die von der Schwefelsäure absorbirt wird und desshalb nicht mit der entsauerstofften Luft als Verlust entweichen kann. Alle Kammern kommuniziren mit einer in der Mitte befindlichen Hauptkammer, auf deren Boden sich durch Zuflüsse von allen Seiten die gebildete Schwefelsäure ansammelt und von Zeit zu Zeit nach hinlänglicher Konzentration abgezapft und entleert wird. In Beziehung auf die Speisung der Kammern mit Wasser ist der Umstand sehr zu beherzigen, dass bei Wassermangel krystallisirende Verbindungen zwischen Schwefelsäure und Stickstoffoxyden entstehen, namentlich $SO_3$ $NO_3$, die sich an den Wänden der Bleikammern ansetzen und den Prozess völlig ins Stocken bringen, glücklicher Weise aber durch erneuerten Wasserzutritt sogleich wieder zerlegt werden. Es ergibt sich hieraus auch die Gränze der in der Kammer erreichbaren Konzentration der Säure, denn würde das spezifische Gewicht, 1,63 erreicht, so wäre die Schwefelsäure gerade mit soviel Wasser vereinigt; als sie überhaupt chemisch zu binden vermag. Der Hinzutritt neuer Säure würde somit eine nothwendige Wasserverarmung des Kammerraumes und die Entstehung der Bleikammerkrystalle zur Folge haben. In der Praxis ist es gut, die Konzentration nicht über 1,5 steigen, und nicht viel unter 1,4 sinken zu lassen, weil auch eine zu verdünnte Säure durch ihre Absorption von schwefliger Säure und die Kostspieligkeit ihrer Abdampfung empfindliche Nachtheile bietet. Die abgezapfte Kammersäure wird in flachen offenen Bleipfannen auf freiem Feuer bis zum spezifischen Gewichte 1,75 abgedampft, eine weitere Konzentration ist auch hier nicht möglich, theils, weil nun bereits Schwefelsäure zu entweichen beginnt, theils, weil die Säure bei höherer Konzentration die Bleipfanne zerfrässe. Die schliessliche Konzentration bis zu der im Handel geforderten Stärke geschieht in Platinretorten; die hiebei abdestillirende verdünnte Schwefelsäure ist so rein, dass es fast nicht billig ist, sie in die Bleikammer zurückzugiessen, sondern weitaus räthlicher erscheint, sie für sich durch Abdampfung zu konzentriren, um ein chemisch reines Produkt darzustellen.

Man stellt gegenwärtig aus 100 Theilen Schwefel 310 Theile Säure dar, also nur um 19 Theile weniger, als die Theorie erfordert, was etwa einem Verluste von 6 Theilen Schwefel entspräche;

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0265-6 DFG

um die aus Schwefel gebildete schweflige Säure zu Schwefelsäure zu oxydiren, sind 50 Perzente Sauerstoff vom Gewichte des Schwefels nöthig. Der anfängliche Verbrauch von 10 Perzent Salpetersäure ist durch verbesserte Kammerkonstruktion auf 4 Perzente gesunken. Um eine normalgrädige Kammersäure vom spez. Gewichte 1,5 zu erzeugen, müssen für je 2 Theile Schwefel 5 Theile Wasser konkurriren; zwischen dem Kammerraum und der Säureausbeute existirt ein solches beiläufiges Verhältniss, dass für je 20 Kubikfusse Rauminhalt circa 1 Pfund täglicher Ausbeute an konzentrirter Säure entfiele.

Die englische Schwefelsäure stellt eine farblose, ölartige Flüssigkeit vom spezifichen Gewichte 183 dar, ist ungemein hyproskopisch und erhitzt sich mit Wasser, ohne an der Luft zu rauchen. Sie verkohlt organische Stoffe unter Wasserentziehung, das sie sich aus den Elementen derselben neu bildet. Beim Sieden derselben entweicht anfangs eine mehr wässrige Säure, bis der stets fortrückende Siedepunkt auf 326 gestiegen ist, wo dann auf 1 Aeq. Schwefelsäure geradezu 1 Aeq. Wasser entfällt. Fraktionnirt man in diesem Momente die Destillation, so kann man solchergestalt sehr reines Schwefelsäurehydrat darstellen.

Die wasserfreie Schwefelsäure, Oleum Vitrioli glaciale das Eisöl, ist eine in faserig zähen Krystallen erstarrende Masse vom spezifischen Gewichte 1,97; die bei 25 Graden schmilzt, um 10 Grade höher bereits siedet, mit Jod eine krystallinische Verbindung eingeht, Schwefel auflöst und mit Wasser fast explodirt.

Die Schwefelsäure bildet drei streng karakterisirte Hydrate: 1. Das Monohydrat; $SO^3$. HO, vom spezifischem Gewichte 1,84 dem konstanten Siedpunkte 326 und der Fähigkeit, in offenen Gefässen bis auf $0^0$ abgekühlt und bewegt zu erstarren.

Sie bildet die Hauptmasse der englischen Schwefelsäure. 2. Das Dihydrat $SO_3$. 2HO hat das spez. Gewicht 1,79, den Siedepunkt bei $224^0$, seinen Erstarrungspunkt bei $+ 8^0$, wo es grosse rhombische Prismen bildet, welcher Weg auch zu seiner Darstellung aus einer minder konzentrirten englischen Schwefelsäure benützt werden kann. Es verdampft nicht unverändert, sondern gibt unter stetem Fortrücken des Siedepunktes, Wasser aus, sich in das erste Hydrat verwandelnd, auch durch das Abdampfen einer verdünnteren Säure, die $200^0$ aber nicht übersteigen darf, entsteht es. 3. Das

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0266-1 DFG

Trihydrat der Schwefelsäure $SO_3 . 3HO$ hat das spez. Gewicht von 1,63, enthält die grösste Menge Wasser, welches die Schwefelsäure zu binden vermag, besitzt keinen konstanten Siedepunkt beginnt aber bei 175° zu kochen, worauf bis 200° nur Wasser verdunstet. Es erstarrt selbst bei — 10° noch nicht und lässt sich daher auf keine andere Weise darstellen, als durch die arcometrische Kontrolle.

Bei sehr konzentrirten Schwefelsäuren macht sich das Steigen oder Fallen um 1 bis 2 Perzente im Gehalte an wasserfreier Säure erst in der vierten Decimalstelle des spez. Gewichtes bemerkbar, während bei verdünnteren sich dasselbe schon in der zweiten Decimalstelle offenbart.

Unter den Verunreinigungen der Schwefelsäuresorten des Handels die meist 2—3 Prozente der Säure ausmachen, sind: arsenige Säure, Bleioxyd, Salze überhaupt, Salpetersäure, Untersalpetersäure, Salzsäure, schweflige Säure, organische Stoffe und Selen aufzuführen.

1. Arsenige Säure. Sie stammt entweder aus arsenhältigem Schwefel oder aus arsenhältigen Kiesen, verschleppt sich in alle mit Hilfe der Schwefelsäure dargestellten Präparate, nimmt auf viele technische Verwendungen nicht den mindesten Einfluss, ist dafür strenge aus dem Arzneischatz zu verbannen, da sie überdies kaum auf eine ökonomisch mögliche Weise aus der Säure auszuscheiden sein dürfte. Zu diesem Behufe wäre eine Verdünnung mit Wasser, Sättigung mit Schwefelwasserstoff, Decanthation oder Filtration über Glaspulver und Konzentration des Filtrats in flachen Schaalen noch der kürzeste und bequemste Weg, wenn ein spez. Gewicht von 1,73 genügte.

Sollte aber das Schwefelsäure-Monohydrat dargestellt werden, so müsste aus einer Glasretorte bei 326° destillirt werden, wobei das heftige Stossen und die Gefahr des Springens der Gefässe kaum durch grosse Massen zusammengeballten und hineingeworfenen Platindrahts bewältigt und vermieden werden kann. Die Prüfung der Schwefelsäure auf Arsen geschieht nicht gut durch Schwefelwasserstoff, weil die leicht entstehende von Eisenoxyd, schwefliger Säure, Untersalpetersäure stammende gelblichweisse milchige Schwefelfällung einerseits und die braunschwarze von Bleisulfuret herrührende Fällung andererseits den einer kleinen Menge von Arsen gebührenden gelben Niederschlag völlig maskiren könnten.

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0267-7 DFG

Der unter den bereits erörterten Cautelen in Thätigkeit gesetzte Marsh'sche Apparat ist der einzig höhere und massgebende Richter über den Arsengehalt einer officinellen Säure. Zu diesem Behufe wird sie aufgekocht, um die schweflige Säure und die Stickoxydverbindungen zu verjagen; und dann unmittelbar in verdünntem Zustande auf das Zink der Entbindungsflasche gegossen. Sollte es sich um die Ermittlung so äusserst geringer Arsenspuren handeln, dass die zur Wahrscheinlichkeit eines Erfolges nöthige Menge der rohen Säure im Marsh'schen Apparate von gewöhnlichen Dimensionen kaum nachzufüllen wäre, so wäre es gerathen, die konzentrirte Säure aus einer geräumigen Retorte mit einer kleinen Menge von Kochsalz zu destilliren und das übergehende Arsenchlorid in dem Wasser der Vorlage aufzufangen, mit dem es sich in Salzsäure und arsenige Säure umsetzt, die sodann wie gewöhnlich im Marsh'schen Apparate ermittelt wird.

2. Eine konstante Verunreinigung der englischen Schwefelsäure ist ferner das Bleioxyd. Zur Entdeckung desselben verdünne man die Säure mit Wasser, worauf eine weisse Trübung, resp. Fällung von schwefelsaurem Bleioxyd entstehen wird, da dieses Salz nur in der konzentrirtesten Säure löslich ist. Diese weisse Fällung, oder falls sie ausbliebe, die verdünnte Säure wird dann mit Schwefelwasserstoff schwarzbraunes Schwefelblei erkennen lassen.

3. Im Platinatiegel muss die Säure vollständig flüchtig sein und beim Neutralisiren mit Ammoniak in verdünntem Zustande muss sie völlig klar bleiben.

In dem beim Abrauchen erhaltenen Rückstande lässt sich Eisenoxyd nach vorangehender Ansäuerung mit Salzsäure durch Blutlaugensalz, Thonerde durch Glühen mit Kobaltsalution, Kalk durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak und Kali durch Platinchlorid entdecken.

4. Die in den Bleikammern dargestellte englische Schwefelsäure habe fast immer einen kleinen Gehalt an Salpeter- und Untersalpetersäure, den man sehr leicht entdeckt, wenn man die fragliche Säure in schiefem langsamen Strome in ein Gefäss mit konzentrirter Eisenvitriollösung so eingiesst, dass sie ihrer Schwere zufolge theilweise unvermischt zu Boden sinkt. An der Trennungsfläche beider Medien zeigt sich dann eine braunrothe intensive Färbung, die beim Schütteln unter brausender Entwicklung gelbrother

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0268-3 DFG

Dämpfe verschwindet. Zur Reinigung von diesen in vielen Fällen unwillkommenen Bestandtheilen ist es am sichersten, schwefligsaures Ammoniak etwa 0,2 bis 0,5 Perzente der Säure zuzusetzen, und sie damit zu erwärmen. Es bildet sich auf diese Weise Schwefelsäure, Wasser und Stickstoff, welcher als Gas entweicht. $NO_4$, $SO_2 . NH_4 O = SO_3$, $4HO$, $N_2$.

5. Die seltene und nur zufällige Verunreinigung der Schwefelsäure mit Salzsäure wird in der verdünnten Probe durch Silberlösung verrathen und durch blosses Aufkochen entfernt.

6. Für das Nordhauser-Oel ist die schweflige Säure eine konstante Verunreinigung, welche in der verdünnten Säure durch Schwefelwasserstoffwasser als milchige Trübung ausgeschiedenen Schwefels, ($SO_2$, $S_2 H_2 = S_3$, $2HO$) durch Auflösung der Zinnfeile in Salzsäure als braune Fällung von Zinnsulfur ($4Sn Cl$, $2Cl H$, $SO^2 = \underline{Sn S}$, $3Sn Cl_2$, $2HO$) sich verräth, und sehr leicht durch Erwärmen verjagt wird.

7. Die Gegenwart organischer Substanzen ist in einer völlig wasserklaren, farblosen Säure wohl gänzlich ausgeschlossen; sie erzeugt immer eine gelbliche bis bräunliche Farbe, und häufig scheiden sich kohlige schwarze Flöckchen aus. Zugleich verräth sich schweflige Säure durch den Geruch und ihre Reaktionen, denn die Schwefelsäure entzieht den organischen Stoffen nicht nur Wasser, sie dadurch verkohlend, sondern tritt auch Sauerstoff an sie ab, sich dadurch zu schwefliger Säure reduzirend. Die blosse braune Farbe ist aber noch kein Beweisgrund organischer Verunreinigungen, da das Nordhauser-Oel häufig ohne alle organischen Stoffe eine ähnliche Nuançe zeigt. Durch Kochen einer so verunreinigten Säure wird die Farbe bedeutend nach dunkeln, und sich eine grosse Menge schwefliger Säure entwickeln. Eine Entfärbung eines solchen Präparates wäre durch unterchlorigsaures Ammoniak und Untersalpetersäure möglich. Die Endprodukte dieses Zerstörungsprozesses, Kohlensäure, Stickgas, Wasser, Salzsäure und freies Chlor wären allerdings durch Kochen der Säure gänzlich zu verjagen; ökonomischer und räthlicher ist es aber immer, ein solches Produkt der kostspieligen Reinigung wegen lieber ganz zurückzuweisen, und es solchen Prozessen der Technik zuzuweisen, für die diese Verunreinigung gleichgültig sein kann.

8. Selengehalt, der im Nordhauser-Oele wohl häufiger ist, als in der englischen Schwefelsäure, ertheilt dem Präparate

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0269-1 DFG

eine dunkelolivengrüne Färbung und verräth sich bei hoher Verdünnung durch eine rothe flockige Fällung; in dem rothen Schlamme der Schwefelsäurefabriken wurde ja von Berzelius zuerst das Selen entdeckt. Schon im Schwefel pflegt die Farbe gewisse Vermuthungen über zwei seiner wichtigsten Verunreinigungen zu erlauben; hat er nämlich statt der nach ihm benannten reingelben Nuance mehr eine ins Grüne ziehende, so ist er selen-, und bei einer mehr ins Orange ziehenden, — arsenhältig.

Als Reagens auf Schwefelsäure bedient man sich einer mit Salzsäure angesäuerten Chlorbaryumlösung; die durch sie hervorgerufene weisse Fällung beweist die Schwefelsäure, vorausgesetzt, dass keine durch Chlor fällbare Substanz da war. Noch sicherer ist es, eine mit Salpetersäure angesäuerter Lösung essigsauren oder salpetersauren Baryts in mässiger Verdünnung als Reagens auf Schwefelsäure zu benützen, um sich apriorisch gegen alle analytischen Täuschungen zu verwahren. Dieses Verfahren hat aber nur auf nassem Wege Anwendung; bei denjenigen Sulfaten, die in Wasser so zu sagen völlig unlöslich sind: schwefelsaures Bleioxyd, schwefelsaurer Baryt, schwefelsaurer Strontian, ist es nöthig, den pyrochemischen Weg zu gehen. Zu diesem Behufe übergiesst und digerirt man die Substanz mit verdünnter Säure zur Zerlegung und Entfernung etwa vorhandener Sulfurete. Die so gewaschene Masse wird mit Soda und Stärke zu einem Brei verrieben, und entweder in einem bedeckten Tiegelchen auf Kohlenfeuer oder in dem Heerdgrübchen der Löthrohrkohle durch die Reduktionsflamme des Löthrohrs geglüht. Das Sulfat verwandelt sich dabei in ein Sulfuret, wesshalb der Glührückstand mit Salzsäure übergossen, Hydrothion entwickelt, dass nach faulen Eiern riecht und ein Bleipapier schwärzt. Man kann auch den Glührückstand auf einen Silberlöffel bringen, und dort mit Salzsäure befeuchten; nach dem Wegspülen bleibt ein brauner Fleck von Schwefelsilber. Diese ganze Probe lässt sich folgendermassen schematisiren, wenn man bedenkt, dass die Stärke schlechthin nur als kohlenhältige, organische Substanz wirkt: $SO_3\ Ba\ O,\ C_4, = C_4\ O_4,\ \underline{S\ Ba};\ S\ Ba,\ Cl\ H = Ba\ Cl,\ \underline{SH};\ SH, Pb\,O = HO, \underline{Pb\,S}$.

Die quantitative Analyse der Schwefelsäure geschieht auf nassem Wege nach demselben Prinzipe, wie ihre Ausmittlung. Die entstandene Barytfällung wird auf einem tarirten Filter kochend heiss gesammelt, anfangs mit sehr verdünnter Salzsäure und endlich

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0270-2 DFG

mit siedendem Wasser völlig gewaschen, getrocknet und gewogen. Nach Abzug der Filtertara erfährt man so das Gewicht des schwefelsauren Baryts; 100 Theile desselben entsprechen aber 33 Theilen wasserfreier und 40,5 Theilen des ersten Schwefelsäurehydrats.

Acidimetrische Proben auf Schwefelsäure lassen sich zweierlei durchführen, die Reinheit des Präparats vorausgesetzt. 1. Man stellt sich, wie dies beim Essige erwähnt wurde, die Normalsodalösung dar durch Auflösung von 53,2 Grammen wasserfreien, kohlensauren Natrons und Verdünnung dieser Lösung mit destillirtem Wasser bis zum Rauminhalte eines Litres, sodann wiegt man entweder 40 oder 49 Decigramme der zu prüfenden Schwefelsäure ab und vollführt das acidimetrische Neutralisationsgeschäft. Die Anzahl Kubikzentimeter der zur Neutralisation verbrauchten Normalsodalösung entsprechen im erstern Falle den Perzenten anhydrischer Schwefelsäure, im zweiten Falle geben sie die Perzente des ersten Schwefelsäurehydrats. 2. Man dampft eine gewogene Menge der fraglichen Säure über einer überflüssigen gleichfalls gewogenen Menge reinen Bleioxydes bis zur Trockne ab. Die Gewichtszunahme die sich bei der nunmehrigen Wägung des Bleioxyds herausstellt, gebührt der mit einem Theile des Bleioxyds verbundenen wasserfreien Schwefelsäure; eine einfache Proportion hilft mit Berücksichtigung des Gewichts der verbrauchten Säure die Perzente berechnen.

Ueber die biochemischen, therapeutischen Bezüge dieser Säure wird im nächsten Abschnitte das Nöthige beigebracht werden.

---

## XXV.

## Acidum sulfuricum concentratum rectificatum, reine konzentrirte Schwefelsäure, Oleum Vitrioli depuratum.

Rp. Englische Schwefelsäure . . Zwei Pfunde.

Diese Menge wird zur Verhüthung einer Beschmutzung des Retortenhalses mittelst eines langhalsigen Trichters in eine Glasretorte gegossen, deren Rauminhalt so gross ist, dass nach dieser Beschickung die

Universitäts- und Landesbibliothek Düsseldorf urn:nbn:de:hbz:061:2-134040-p0271-8 DFG