Fällen der Thonerde, diese bei langsamem Eintrocknen als eine glashelle Masse, bei raschem Trocknen und Ausglühen von so rein weisser Farbe, dass man auf einen besonders reinen Zustand derselben schliessen muss. Fügt man hierzu die kürzlich von Malaguti und Durocher gemachten Erfahrungen in Bezug auf vollständige Fällung der Thonerde, welche bei Anwendung von Schwefelammonium unter allen Umständen am vollständigsten war, so ergiebt sich, dass man, so weit es thunlich ist, diese beiden Oxyde sogleich mit Schwefelammonium zu fällen, den Niederschlag mit einem etwas Schwefelammonium haltigen Wasser auszuwaschen und die Thonerde mit Hülfe von Kali, dem man einige Tropfen Schwefelammonium zugesetzt hat, ausziehen hätte, um sogleich eine vollständigere Fällung und Trennung dieser Körper zu erhalten.

XII.

Ueber die Producte der Einwirkung des Schwefels auf Kali, Natron und deren kohlensaure Salze.

Von

Fordos und Gélis.

(*Ann. de Chim. et de Phys.* III. Sér. Tom. XVIII. 1846.)

Man hat bisher die Ansicht gehabt, dass sich beim Zusammenschmelzen von kohlensauren Alkalien mit Schwefel schwefelsaures Salz und Schwefelmetalle, und beim Kochen von Alkalien statt des schwefelsauren Salzes unterschwefligsaures Salz bilde. Die folgenden Untersuchungen lehren hierüber eine neue und andere Erfahrung kennen.

Es wurde zunächst die Temperatur bestimmt, bei welcher der Schwefel auf die kohlensauren Alkalien einwirkt. Es zeigte sich, dass dieses beim Kali in der Nähe von 108° , dem Schmelzpunkte des Schwefels, und zwar vollständig eintrat, während beim Natron ungefähr eine Temperatur von etwa 275° angewandt werden musste. Hierbei hatte sich aber neben dem Schwefelmetall nur unterschwefligsaures Kali $\text{KO S}_2 \text{O}_2$ gebildet; es wurde mittelst Weingeist vom aufgelösten Schwefelmetall getrennt und

enthielt durchaus kein schwefelsaures Salz; der Luftzutritt bei Darstellung der Schwefelleber war durch einen zweckmässigen Apparat abgehalten.

Die Analysen der folgenden Schwefelverbindungen wurden durch Anwendung einer Flüssigkeit von einem bekannten Gehalte an aufgelöstem schwefelsaurem Zink ausgeführt, die unterschwefligsauren Salze dagegen wurden mit Hülfe einer Auflösung von Jod in Weingeist bestimmt, indem nach früheren Versuchen ein Aeq. Jod zwei Aeq. unterschwefligsaures Salz repräsentirt.

Als nun eine Schwefelleber aus gleichen Gewichtstheilen Schwefel und kohlensaurem Kali dargestellt wurde, um Fünffach-Schwefelkalium zu erhalten, und das Product bis zum Erkalten vor dem Zutritt der Luft geschützt wurde, ergab die Analyse dieses Productes das Verhältniss von 2 Aeq. Schwefelmetall auf ein Aeq. unterschwefligsaures Salz. Die hierbei stattfindende Reaction muss daher auf folgende Weise ausgedrückt werden:

Zur Bildung dieser Verbindungen ist nicht Rothglühhitze erforderlich. Da sich nun die frühern Angaben auf ein bei Rothglühhitze erhaltenes Product beziehen, so wurde das Verhalten von unterschwefligsauren Alkalien bei Rothglühhitze für sich geprüft. Es ergab sich dabei, dass sich aus unterschwefligsaurem Kali oder Natron ein Gemenge von 3 Aeq. schwefelsaurem Salze und 1 Aeq. Fünffach-Schwefelkalium bildet, eine Reaction, die man auf folgende Weise klar machen kann:

Es entwickelt sich während dieses Vorganges durchaus kein Gas, nur entweicht durch partielle Zersetzung des 5fach-Schwefelmetalls eine geringe Menge Schwefel. Der Rückstand hat eine leberbraune Farbe.

Wurde nun statt eines reinen unterschwefligsauren Salzes eine gewöhnliche Schwefelleber, d. h. ein Gemenge von 4 Aeq. unterschwefligsaurem Salze und 8 Schwefelmetall, geglüht, so enthielt der Rückstand neben unverändertem Schwefelmetall die Zersetzungsproducte des unterschwefligsauren Salzes und bestand somit aus 9 Aeq. Schwefelmetall und 3 Aeq. schwefelsaurem Salze. Dieses giebt das von Berzelius und Vauquelin in denselben

gefundene Verhältniss von 3 : 1 für Schwefelmetall zu schwefelsaurem Salze.

Die auf trockenem Wege bereitete Schwefelleber ist daher ein Gemenge von unterschwefligsaurem Salze und Schwefelmetall, und nur die bei einer höheren Temperatur dargestellte enthält schwefelsaures Salz.

Natron verhält sich in dieser Beziehung eben so als Kali, nur liegt die Temperatur, bei welcher sich die Schwefelverbindung bildet (280°), derjenigen, bei welcher sich das unterschwefligsaure Salz zersetzt, sehr nahe, und es ist aus diesem Grunde schwierig, ein ganz von Schwefelsäure freies Product zu erhalten.

Bei der Einwirkung gelöster Alkalien auf Schwefel hatte Berzelius, durch die Constanz der analytischen Resultate bewogen, angenommen, dass die schon von Gay-Lussac dabei wahrgenommene unterschweflige Säure in einem solchen Verhältnisse mit den Basen verbunden sei, dass auf jedes Aeq. der Base 3 Aeq. Schwefel kommen, wiewohl ihm dieses Verhältniss selbst auffallend erschien.

Eine genaue Prüfung ergab nun, dass in der That nur unterschwefligsaures Salz und keine der neuen Schwefelsäuren hierbei gebildet wurde, und erklärte zugleich das scheinbar Ungewöhnliche des Resultates. Es fand sich stets eine grössere Menge von unterschwefligsaurem Salze, wenn das Kochen der Flüssigkeit länger fortgesetzt wurde, und es findet das ganze Resultat seine Erklärung in der bis jetzt nicht beachteten Entwicklung von Schwefelwasserstoffgas. Als nämlich, um den Luftzutritt abzuhalten, Schwefel und Alkali in einem Kolben gekocht wurden, dessen Hals mittelst eines Korkes geschlossen war, worin ein mit Quecksilber gesperrtes Rohr befestigt war, entwich hieraus stets Schwefelwasserstoffgas.

Dieses Verhalten, dass beim Kochen eines gesättigten Alkalisulphürs Wasser zersetzt werde, ist bisher unbemerkt geblieben.

Man muss zunächst an die von H. Rose gemachten Beobachtungen erinnern, dass Schwefelbaryum und Schwefelcalcium beim Kochen mit Wasser zuerst Schwefelwasserstoffschwefelmetalle und dann Oxydhydrate geben. Nimmt man an, dass eben so die Schwefelmetalle des Natriums und des Kaliums beim Auflösen in Wasser in Schwefelwasserstoffschwefelmetalle verwandelt wer-

den, so würde sich auch in unserem Falle die Entwicklung von Schwefelwasserstoff und die Bildung von unterschwefligsaurem Salze leicht erklären lassen.

Nimmt man dieses an, so wird beim Kochen eine Lösung von Schwefelnatrium oder Schwefelkalium nicht weiter eintreten, da die entstehenden Schwefelwasserstoffschwefelmetalle beim Siedepunct des Wassers nicht zersetzt werden; kocht man aber bei Zusatz von Schwefel, so wird dieser von Neuem auf das Alkali reagiren und Schwefelmetall und unterschwefligsaures Salz bilden, er wird ebenfalls auf das Sulphhydrat einwirken und, so wie schon Thénard gezeigt hat, dadurch Schwefelwasserstoff entwickeln.

Es bleibt daher noch übrig, zu zeigen, woher es gekommen sein mag, dass die von Berzelius erhaltenen Resultate von den angegebenen abweichen.

Berzelius hat die Verbindung $S\ MO$, S_2O_3 nicht isolirt; nachdem er ebenfalls eine Schwefelleberlösung bei Abhaltung der Luft dargestellt hatte, brachte er sie bei Digestionswärme mit Kupferoxydhydrat in Berührung, um den Schwefel, der als Schwefelmetall gebunden war, hinwegzunehmen. Hierauf bestimmte er einmal den Schwefel im unterschwefligsauren Salze und den ganzen Kaligehalt, der zum Versuche angewandt war. Er fand hierbei das Verhältniss von 3 Aeq. Schwefel auf 4 Aeq. Kali. Nachdem er sich überzeugt hatte, dass die Flüssigkeit nur unterschweflige Säure enthielte, musste er das besondere Verhältniss von 1 Aeq. Kali auf so viel unterschweflige Säure annehmen, dass dadurch 3 Aeq. Schwefel auf dieses 1 Aeq. Basis zu rechnen waren.

Der für das unterschwefligsaure Salz gefundene Schwefel aber repräsentirt nicht allein den in dieser Reaction nothwendig erforderlichen, sondern auch zugleich denjenigen, welcher von der Reaction des Wassers auf das Schwefelmetall und dem dadurch gebildeten unterschwefligsauren Salze herrührt. Auch bildet sich bei der Digestion von Schwefelleberlösung mit Kupferoxydhydrat noch eine Portion unterschwefligsaures Salz, indem dieses seinen Sauerstoff an den Schwefel der ersteren abtritt, indem es selbst Schwefel gegen Sauerstoff aufnimmt.