L.

Ueber zwei neue Sauerstoffsäuren des Schwefels.

Von

E. Mathieu Plessy.*(Comptes rendus, Tom. XXI. p. 473.)*

Diese Arbeit hat zum Zweck, zwei neue Sauerstoffsäuren des Schwefels bekannt zu machen, welche ich erhielt, als ich die Einwirkung der schwefligen Säure auf die Chlorüre des Schwefels beim Vorhandensein von Wasser studirte.

Man weiss, dass das Wasser diese Chlorüre zerlegt. Das Chlor bildet Chlorwasserstoffsäure, und eine gewisse Quantität Schwefel, auf welche der Sauerstoff des Wassers nicht einwirken kann, setzt sich ab. Lässt man aber schweflige Säure bei dieser Reaction mitwirken, so setzt sich der Schwefel nicht mehr ab, seine Affinität findet also in gleichem Grade Sättigung wie die des Chlors, er geht in die Auflösung über. Dasselbe gilt völlig vom Schwefelchlorid. Das Chlorid verschwindet fast plötzlich und in seiner ganzen Menge in wässeriger schwefliger Säure. Es veranlasst so die Bildung einer neuen Verbindung des Schwefels und Sauerstoffes, deren Darstellung ich zuerst mittheilen will.

Man nimmt 1500 Grammen destillirtes Wasser und lässt schweflige Säure bis im Uebermaass einstreichen. In diese saure Flüssigkeit trägt man ungefähr 30 Grammen Schwefelchlorid, lässt, wenn das Schwefelchlorid gelöst ist, von Neuem schweflige Säure hindurchgehen und trägt darauf von Neuem Schwefelchlorid ein. Nachdem man diess Verfahren 3- bis 4mal wiederholt hat, hält man ein und dampft die Flüssigkeit auf freiem Feuer bis zur Hälfte ab. Nach genügendem Erkalten sättigt man mit gepulvertem und gesiebttem kohlensaurem Bleioxyd und filtrirt durch Leinwand; da der Niederschlag von Chlorblei eine grosse Menge Flüssigkeit zurückhält, muss man stark auspressen. Die filtrirte Flüssigkeit enthält jetzt ein Bleisalz, welches man durch eine zur Fällung der Base genau hinreichende Menge verdünnter Schwefelsäure zerlegt. Die klar abgegossene Säure wird mit einiger Vorsicht auf freiem Feuer eingedampft, bis sie am Beaumé'schen Aräometer 12 bis 15 Grad zeigt. Man erhält aus den oben angegebenen Mengen ungefähr 2 Decilitres. Man sättigt

nun nach genügendem Erkalten mit Barytcarbonat, filtrirt und fällt die Flüssigkeit mit absolutem Alkohol und Aether.

Der erhaltene krystallinische Niederschlag wird, nachdem er zwischen Fliesspapier gepresst worden ist, in Wasser gelöst. Die Auflösung, durch absoluten Alkohol präcipitirt, giebt ein gut krystallisirtes Salz, welches beim Glühen 52,4 Proc. ungefähr hinterlässt. Wenn der Rückstand mehr betrüge, so hat man das Salz wieder aufzulösen und so lange umzukrystallisiren, bis es unveränderlich 52,3 Proc. schwefelsauren Baryt liefert, in welchem Falle man es als die neue Verbindung im reinen Zustande darstellend betrachten kann.

Das zuerst durch Alkohol und Aether niedergeschlagene Salz kann bis zu 60 Proc. Rückstand geben; aber diess Salz schliesst Chlorbaryum ein, welches durch Behandlung mit Wasser und nachher mit Alkohol weggenommen werden kann. Man kann die Gegenwart eines Chlorürs auch im Salze selbst durch Bleiacetat nachweisen, welches wenig lösliches Chlorblei bildet. Ein Silbersalz kann man in diesem Falle nicht anwenden, weil diess einen gelben Niederschlag bilden würde, in welchem Silberchlorür nicht zu erkennen wäre.

Ich kann jetzt sagen, dass das längere Sieden, welchem man die Säure unterwirft, den Zweck hat, die Säuren der Herren Langlois, Fordos und Gélis abzuscheiden, welche wenig beständig sind. Die Veränderung der Reaction, welche die Flüssigkeit vor dem Sieden zeigt, ist ein sicheres Zeichen ihrer Zersetzung. Vor dem Sieden fällt die Flüssigkeit das Quecksilberchlorid weiss, salpetersaures Quecksilberoxydul gelbbraun; nach dem Sieden fällt sie das erstere der beiden Reagentien nicht mehr und bildet mit dem letzteren einen schön gelben Niederschlag von solcher Beständigkeit, dass ein Ueberschuss von Salpetersäure ihn nicht in Schwarz umwandelt.

Wir haben gesehen, dass Wasser dem Barytsalze, welches 52,3 Proc. Rückstand lässt, nichts mehr entzieht. Die Schärfe der Reactionen dieses Salzes, seine Krystallisation, Alles lässt uns dasselbe als rein betrachten.

Um die Zusammensetzung zu bestimmen, zersetzt man dasselbe durch Chlor, welches den Schwefel in Schwefelsäure umwandelt. Das Chlor, welches zu dieser Umwandlung nöthig war, entwickelt den Sauerstoff aus dem Salze.

Ein Gramm des reinen mit Chlor behandelten Salzes giebt 2,613 Barytsulphat, ein fünfmal grösseres Gewicht als das durch Glühen erhaltene. Diess beweist, dass das Salz für ein Aequivalent der Base, welche bei der Calcination zurückbleibt, 5 Aequivalente Schwefel einschliesst. Auch wurden für ein Gramm des Salzes 5,802 Chlorsilber erhalten, was 9 Aequivalenten Sauerstoff auf 5 Aequivalente Schwefel, welche durch den Versuch gefunden wurden, entspricht. Das analysirte Salz enthält folglich 6 Aequivalente. Diese Zahlen geben die Zusammensetzung des neuen Salzes in 100 Theilen:

Schwefel	37,87
Base	34,12
Wasser und Sauerstoff	30,01
	<hr/> 100,00.

Diese Zahlen passen sich folgender Formel an:

Die neue Säure, welche bei der Zersetzung des Schwefelchlorids entsteht, wird daher durch folgende Formel ausgedrückt sein:

Die von dem Barytsalze durch Schwefelsäure geschiedene Säure kann man sieden, wobei sie jedoch eine leichte Zersetzung erleidet. Sie scheint sich bei gewöhnlicher Temperatur nicht zu zersetzen und wird in der Kälte von concentrirter Schwefelsäure nicht verändert. Salpetersäure aber scheidet Schwefel daraus ab. Sie fällt die Lösungen des Zinks, Kupfers und Eisens nicht. Sie bildet mit salpetersaurem Quecksilberoxydul einen schön gelben beständigen Niederschlag; von Quecksilberchlorid wird sie nicht gefällt, einige Zeit darauf setzt sich jedoch nach und nach Schwefel ab. Mit Silbernitrat erhält man eine schön gelbe Fällung, welche sehr schnell in Chocoladenbraun übergeht. Diese Reactionen erlauben nicht, die Säure mit irgend einer Sauerstoffverbindung des Schwefels, welche bis jetzt bekannt ist, zu wechseln. Wir haben gesehen, dass dieselben bedeutend verändert werden durch Zusatz eines einfach geschwefelten unterschwefelsauren oder zweifach geschwefelten unterschwefelsauren Salzes. Das Salz des Hrn. Langlois ändert den mit salpetersaurem Quecksilberoxydul entstehenden Niederschlag, selbst in sehr

kleiner Menge, in Schwarz um, und das Salz der Herren Fordos und Gélis reagirt nur auf Quecksilberchlorid, mit welchem es einen weissen Niederschlag hervorbringt. Das salpetersaure Quecksilberoxydul ist ein empfindliches Reagens auf Langlois's Säure und war uns bei dieser Arbeit sehr werthvoll, denn diese Säure findet sich oft der neuen Verbindung beigemengt, weil sie bei einer gewissen Art ihrer Zersetzung entsteht, wie diess später klar werden wird.

Eben um diese Säure Langlois's zu zerstören, unterwirft man, wie schon früher gesagt wurde, die mässig saure Flüssigkeit, welche man durch Zersetzung des Schwefelchlorids mit schwefliger Säure erhält, dem Sieden, denn unter diesen Verhältnissen ist sie in der That sehr wenig beständig, während sie unter andern Umständen sich im Gegentheil zu bilden strebt, besonders bei Gegenwart einer Base.

Wir werden jetzt die Producte der Zersetzung der Säure S_5O_6 bei Gegenwart einer Base kennen zu lernen haben. Unter diesen Producten aber zeigt sich die Sauerstoffverbindung augenscheinlich, welche wir durch Schwefelchlorür, Wasser und schweflige Säure erhalten haben. Indem wir nun diese Verbindung studiren, werden wir die bis jetzt unvollständige Geschichte der Säure S_5O_6 vervollständigen.

Ueber die Einwirkung der schwefligen Säure auf das Schwefelchlorür in Berührung mit Wasser.

In 1500 Grammen Wasser leitet man im Ueberschuss schweflige Säure, und da sich das Schwefelchlorür nur langsam löst, setzt man auf einmal die Menge von ungefähr 150 Grammen zu und fährt fort, einen Strom schwefliger Säure einzuleiten, dass die Mengung der beiden Flüssigkeiten dadurch fortwährend bewirkt wird. Wenn das Schwefelchlorür seine Flüssigkeit verloren hat und teigig geworden ist, hält man mit dem Einleiten der schwefligen Säure inne und sieht die Reaction als beendet an. Die flüssige, vom Schwefelchlorür durch Decantation getrennte Säure lässt man einige Minuten hindurch sieden und sättigt darauf mit kohlensaurem Blei u. s. w., wie das erste Mal. Das Barytsalz, welches absoluter Alkohol und Aether niederschlagen, lässt 61 Proc. Rückstand. Wir bemerken hier, dass das unter denselben Umständen, aber mit Schwefelchlorid erhaltene Salz durch Glühen dieselbe Menge Barytsalz giebt; und da beide Salze

sich gegen die Reagentien gleich verhalten, so scheint es auf den ersten Blick, dass das mit dem Chlorür erhaltene Salz identisch sei mit demjenigen, welches durch Zersetzung des Chlorids erhalten wurde. Aber wenn man das mit Schwefelchlorür bereitete Barytsalz in Wasser löst und es aus seiner Lösung durch Alkohol fällt, wenn man es endlich derselben Behandlung unterwirft, wodurch wir das Salz der Säure $S_5 O_6$ rein gewinnen konnten, so bewahrt es stets dieselbe Zusammensetzung, es lässt stets 61 Proc. Rückstand und ändert seine Natur nicht.

Man kann bemerken, dass das Barytsalz, welches aus Schwefelchlorür dargestellt und durch Aether gefällt wurde, kein Chlorbaryum enthält, während das correspondirende, durch Schwefelchlorid erzeugte und in gleicher Art gefällte Salz diess enthält. Diese Verschiedenheit kann vielleicht von der Menge des Chlorbleies abhängig sein, welches sich lösen konnte. Wenn man mit Schwefelchlorid operirt, so erzeugt sich verhältnissmässig viel mehr Chlorwasserstoffsäure und dem zufolge mehr Chlorblei; eben so muss man viel mehr Wasser zusetzen, um die Sättigung mit Bleicarbonat zu bewirken und nicht eine zu grosse Menge des neuen Productes zu verlieren. Wenn die Menge des gelösten Chlorbleies grösser ist, so wird später, nach der Concentration und der Sättigung mit kohlensaurem Baryt, die Menge des Chlorbaryums vermehrt sein, und diess Salz wird durch Aether und absoluten Alkohol mit gefällt werden.

Wir bestimmen durch Chlor die Zusammensetzung des Barytsalzes, welches 61,4 Proc. Rückstand lässt, und erhalten als Mittelzahl mehrerer Analysen für 1 Grm. Salz:

Schwefel	33,84
Base	41,29
Wasser und Sauerstoff	24,87
	<hr/> 100,00.

Diese Resultate führen uns zu folgender Formel des Salzes:

Diess ist die Zusammensetzung des zweifach geschwefelten unterschwefelsauren Baryts, weniger ein Aequivalent Wasser. Gleichwohl zeigt die mit dem Schwefelchlorür erhaltene Säure eine zu grosse Analogie mit der aus Schwefelchlorid erhaltenen, als dass man sie mit der Säure der Herren Fordos und Gélis ver-

wechseln, oder sie als isomerisch mit derselben betrachten könnte.

Gewiss aber muss man die Formel verdoppeln. Soll man sie aber dann als eine zweibasische Säure betrachten, welche die Formel hätte:

und wäre es nicht vorzuziehen, sie als ein Erzeugniss der Säure $\text{S}_5 \text{O}_6$ in folgender Art zu betrachten:

1 Aequivalent dieser Säure, 1 Aequivalent unterschwelliger Säure abgehend, würde eine hypothetische Säure $\text{S}_3 \text{O}_4$ bilden, welche, sich mit einem Aequivalent der Säure $\text{S}_5 \text{O}_6$ vereinigend, die Säure $\text{S}_8 \text{O}_{10}$ darstellte.

Folgende Gleichung giebt die Rechnung für diese Umbildung:

Bis jetzt habe ich die Salze der Säure $\text{S}_3 \text{O}_4$ vergeblich gesucht. Welchen Werth die aufgestellten Hypothesen auch haben mögen, so ist doch so viel gewiss, dass die Säure, worauf sie sich beziehen, von der verschieden ist, mit welcher sie in Bezug ihrer procentischen Zusammensetzung verwechselt werden kann. Diese Gewissheit geht aus den oben schon angeführten, von denen der Fordos- und Gélis'schen Säure so verschiedenen Reactionen mit Quecksilberoxydulnitrat, Silbernitrat und Quecksilberchlorid hervor. Auch weicht unter andern das Barytsalz der neuen Säure durch ein Aequivalent Wasser von dem zweifach geschwefelten unterschwefelsauren Baryt ab.

Endlich unterscheidet sich die Säure $\text{S}_8 \text{O}_{10}$ völlig von der Fordos- und Gélis'schen Säure durch die merkwürdige Zersetzung, welche ihre Salze in concentrirter Auflösung unter dem Einflusse der Wärme erleiden.

Wenn man die Salzlösung der neuen Säure in einer Temperatur von 40 bis 50° erhält, so entlässt sie Schwefel ohne bemerkbares Ausscheiden von schwelliger Säure. Nach Verlauf einiger Zeit zeigen die Reagentien darin die Gegenwart der Säuren von 5 Aequivalenten Sauerstoff auf 3 oder 4 Aequivalente Schwefel an, deren Entdeckung man den Herren Langlois, Fordos und Gélis verdankt. So ist, unter diesen Verhältnissen, in gewisser Weise das Gegentheil von dem geschehen, was bei der Wirkung der Wärme auf die freie Säure geschieht.

Behandelte man die Verbindung der Säure $S_8 O_{10}$ mit Kali, so erhielt man das Salz von Langlois in schönen Krystallen durch Zusatz einer geringen Quantität Alkohol in der Wärme und Erkaltenlassen. Durch Zersetzung eines Salzes der Säure $S_8 O_{10}$ bildet sich auch ein zweifach geschwefeltes unterschwefelsaures Salz. Man kann dasselbe von dem Salze Langlois's mittelst Quecksilberchlorid unterscheiden. In einer verdünnten Auflösung wirkt das Reagens zuerst auf die zweifach geschwefelte Unterschwefelsäure, welche es weiss niederschlägt, darauf wirkt es auf Langlois's Säure und zersetzt dieselbe unter Ausscheidung von Schwefel.

Man sieht ein, dass wir in dieser Verschiedenheit der Reaction mehr als in der Analyse ein sicheres Kennzeichen der Anwesenheit des Salzes der Hrn. F. und G. in der Säure $S_8 O_{10}$ finden konnten.

Nach dem, was über die Decomposition des Salzes der mit Schwefelchlorür erhaltenen Säure gesagt worden ist, kann diese Zerlegung durch folgende Gleichung dargestellt werden:

Diese Umwandlung findet in der Kälte und bei der Abwesenheit des Wassers auf das vollständigste, wiewohl etwas langsam statt. Wenn dieselbe beim Siedepuncte vor sich geht, erzeugt sich schwefelsaures Salz und schweflige Säure.

Fasst man die hauptsächlichsten der in dieser Denkschrift berichteten Thatsachen zusammen, so gelangt man zu folgenden Schlüssen: Das Schwefelchlorür und Schwefelchlorid giebt unter dem doppelten Einflusse der schwefligen Säure und des Wassers zur Entstehung zweier neuen Verbindungen des Sauerstoffes mit Schwefel Veranlassung.

Diese Verbindungen schliessen das Oxygen nach einer Aequivalentenzahl in sich ein. Sie können deshalb nicht in die Reihe eintreten, in welcher die Säure Gay-Lussac's und Welter's den Ausgangspunct macht. Sie sind ferner im Stande, sich in Säuren umzuwandeln, welche dieser Reihe angehören, wenn sie dem Einflusse der Wärme und einer Base unterworfen sind.

Zum Schlusse benutze ich die Gelegenheit, Hrn. Pelouze, meinem Lehrer, meinen Dank abzustatten für die Unterstützung und den Rath, die er mir bei dieser Untersuchung gewährt hat.