Eine neue Säure des Schwefels

entdeckt von den

HH. WELTER und GAY-LUSSAC.

(Vorgel. in d. Par. Akad. d. 5. Apr. 1819, u. frei ausgez. von Gilb.)

Folgendes gab die Veranlassung zu der Entdeckung dieser neuen Säure. Hr. Welter stand vor einiger Zeit einer Bleich-Anstalt vor. Beim Prüfen des Manganoxyds, dessen er sich zur Bereitung der Chlorine (als Bleichwasser) bediente, durch schweflige Säure, erhielt er, gegen die angenommene Meinung, ein neutrales schwefligsaures Salz (*bisulfite neutre*), von dem er glaubte, es enthalte das höchste Manganoxyd als Basis. Er lud Hrn. Gay-Lussac ein, dieses Salz mit ihm zu untersuchen; gegenwärtiger Aufsatz ist die Frucht der Arbeiten, welche beide vereinigt in Hrn. Gay-Lussac's Laboratorium im Arsenale, (wo er jetzt als Direktor der Pulver-Fabrikation wohnt), gemeinschaftlich angestellt haben.

Diese neue Säure des Schwefels steht, ihrem Mischungs-Verhältnisse nach, zwischen der schwefligen Säure und der Schwefelsäure; ihre Eigenschaften aber entfernen sie von beiden gar sehr, und eben so die Art, wie sie zusammengesetzt ist, welche der keiner andern Säure gleicht. Hr. Gay-Lussac giebt ihr vorläufig den

Namen *Unter-Schwefelsäure* (*acide hyposulfurique*), um anzudeuten, daß sie weniger Sauerstoff als die Schwefelsäure, aber mehr als die schweflige Säure enthält, analog der Benennung unter-schweflige Säure (*acide hyposulfureux*) für die Säure von wässerigen Auflösungen gewisser Schwefel-Alkalien, von denen er in dem vorhergehenden Aufsatze gehandelt hat. Ihre Salze nennt er unter-schwefelsäure Salze (*hyposulfates*.)

Die Unter-Schwefelsäure bildet sich, wenn man schwefligsaures Gas durch Wasser steigen läßt, worin man höchstes Manganoxyd (schwarzen gepulverten Braunstein) zerrührt hat. Die Säure verbindet sich sogleich mit dem Manganoxyde, und man kann eine vollkommen neutrale Auflösung erhalten, die aus schwefelsaurem und unter-schwefelsaurem Mangan besteht. Um die Säuren dieser beiden Salze von einander zu trennen, gießt man Baryt-Wasser in Uebermaas zu der neutralen Auflösung; die Schwefelsäure fällt mit dem Baryt zu Boden, der sich bildende unter-schwefelsäure Baryt bleibt aber im Wasser aufgelöst, (und dieses ist eine charakteristische Eigenschaft der neuen Säure). Man läßt dann durch die Auflösung kohlenlaures Gas durchströmen, um den überschüssigen Baryt zu sättigen, erhitzt darauf die Flüssigkeit, um alle freie Kohlen Säure, welche den kohlenlauren Baryt in geringem Grade auflöslich macht, wieder auszutreiben, filtrirt, und läßt aus der filtrirten Flüssigkeit den unter-schwefelsauren Baryt durch KrySTALLISIREN sich absetzen. Auf diese Art erhält man dieses Salz frei von Verunreinigungen mit Kalk, wovon das Manganoxyd gewöhnlich etwas enthält. Der unterschwe-

felfaure Baryt läßt sich durch Schwefelfäure zerlegen, wenn man sie bis zur vollständigen Sättigung zusetzt.

Die auf diese Weise frei und rein dargestellte *Unter-Schwefelfäure* ist selbst in der höchsten Concentrirung ohne Geruch, und schmeckt rein säuer. Den bleibend elastischen Zustand scheint sie nicht annehmen zu können. Bringt man sie und ein Gefäß mit Schwefelfäure, bei 10° Wärme, unter die Glocke der Luftpumpe, und nimmt die Luft fort, so concentrirt sie sich, ohne sich dabei merklich zu verflüchtigen, hat man sie aber auf diese Weise bis zum spec. Gewicht 1,547 gebracht, und fährt dann noch mit dem Versuche fort, so fängt sie an sich zu zersetzen, haucht schwefligsaures Gas aus, und enthält nun etwas Schwefelfäure in sich.

Wird sie bei sehr starker Verdünnung mit Wasser erhitzt, so steigt anfangs aus ihr reines Wasser auf, bald aber auch schweflige Säure unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelfäure; die Hitze eines Wasserbades reicht hin, diese Zersetzung zu bewirken.

Weder Chlorine, noch concentrirte Salpetersäure, noch rothes schwefelsaures Mangan wirken in der Kälte auf die Unter-Schwefelfäure. Sie sättigt die Basen sehr gut, und bildet auflösliche Salze mit Baryt, Strontian, Kalk, Bleioxyd und wahrscheinlich mit allen Basen. Den Zink löst sie unter Entbinden von Wasserstoffgas auf, ohne selbst dabei zersetzt zu werden.

Sie enthält 2 Proportionen Schwefel, 5 Proportionen Sauerstoff und eine gewisse Menge Wasser, welches zum Bestehen derselben, getrennt von den Basen, wesentlich zu seyn scheint. Ihre Analyse beruht auf der des unter-schwefelsauren Baryts.

Der *unter-schwefelsaure Baryt* krySTALLISIRT in glänzenden 4seitigen Säulen, welche, wie es uns schien, sich mit sehr vielen Flächen endigen. Er verändert sich weder in der Luft, noch in dem luftverdünnten durch Schwefelsäure trocken erhaltenen Raume. Es lösen 100 Gwthle. Wasser davon 13,94 Gwthle. auf, in einer Temperatur von $8,14^{\circ}$ C.; und diese Anflösung wird von Chlorine nicht verändert. In der Wärme verknistert der unter-schwefelsaure Baryt sehr stark, und eine nicht sonderlich hohe Hitze reicht hin, ihn zu zersetzen, wobei sich Wasser und schweflige Säure entbinden und neutraler schwefelsaurer Baryt zurück bleibt. Durch Kalkmuren verloren 100 Gwthle. unter-schwefelsaurer Baryt, der an der Luft gut getrocknet worden war, 29,903 Gwthle, und ließen folglich 70,097 Gwthle. schwefelsauren Baryt zurück. Es wurden darauf ebenfalls 100 Gwthle. unter-schwefelsauren Baryts, nachdem sie mit chlorinsaurem und mit kohlensaurem Kali (*du chlorate et du carbonate de potasse*) vermengt, in einem Platintiegel bis zum Rothglühen erhitzt worden waren, durch salzsauren Baryt (*chlorure de barium*) zerlegt, und gaben nun einen Niederschlag schwefelsauren Baryts, der nach hinlänglichem Waschen 138,300 Gwthle. wog. Diese Zahl ist zwar nicht ganz das Doppelte von 70,097, da es aber sehr schwer ist, zu vermeiden, daß nicht bei dem Waschen ein wenig schwefelsaurer Baryt verloren geht, so dürfen wir annehmen die erstere Menge sey genau das Doppelte der zweiten gewesen. Dieser Voraussetzung zu Folge läßt sich der unter-schwefelsaure Baryt als bestehend ansehen aus 1 Proportion Baryt, 1 Proportion Schwefelsäure, und 1 Proportion schwefliger

Säure *), und da die Proportions-Zahlen der Schwefelsäure 50, der schwefligen Säure 40 und des Baryts 97 sind, so kommen dann auf 100 Gwthle unter-schwefelsauren Baryts 70,12 (Statt 70,097) Gwthle schwefelsaurer Baryt. Die Menge des Wassers ergibt sich aus der Gewichts- Verschiedenheit des Salzes und der beiden daraus erhaltenen Produkte, schwefelsaurer Baryt und schweflige Säure **). Nach dieser Analyse ist also der *unter-schwefelsaure Baryt* zusammengesetzt aus

1 Prop Baryt	97,00	} = 1 Prp. Unter-Schwefelsäure 90,00
1 Prop. Schwefelsäure	50,00	
1 Prop. schweflige Säure	40,00	
2 Prop. Wasser	22,64	

Und folglich besteht so viel *Unter-Schwefelsäure*, als 1 Proportion der Salzbasen neutralisirt, aus 2 Proportionen Schwefel = 40, und 5 Proportionen Sauerstoff = 50; und es ist die Proportions-Zahl dieser neuen Säure = 90.

*) Als nämlich der unter-schwefelsaure Baryt für sich erhitzt wurde, trat ein Theil der Unter-Schwefelsäure dem andern Sauerstoff ab, und entwich als schweflige Säure, indess der andere Theil als Schwefelsäure zurück blieb. Beim Glühen mit fogenanntem überoxygenirt-salzsaurem Kali verwandelte sich dagegen alle Unter-Schwefelsäure in Schwefelsäure. *Gilb.*

**) Jener Zusammensetzung zu Folge kommen auf 187 Gwthle unter-schwefelsauren Baryts, 147 Gwthle schwefelsaurer Baryt, entsprechen folglich den nach dem Glühen von 100 Gwthlen des Salzes zurückbleibenden 79,097 Gwthlen schwefelsauren Baryts nur 88,38 Gwthle unter-schwefelsaurer Baryt, und folglich 11,62 Gwthle Wasser, welche beim Glühen verflogen. Die Proportionszahl des Wassers ist aber 11,32. *Gilb.*

Wir haben hier also eine Säure kennen gelernt, welche die Basen sehr gut neutralisirt, und deren Salze, wenn sie 1 Proportion schwefliger Säure verlieren, als neutrale schwefelsaure Salze zurückbleiben. Sie enthält dieselbe Proportion Schwefel, aber $2\frac{1}{2}$ Mal so viel Sauerstoff als die unter-schweflige Säure. Diese beiden neuen Säuren des Schwefels müssen, als eine besondere Gruppe bildend, zusammengestellt werden, und eben so in eine besondere Gruppe die beiden ältern Säuren des Schwefels, die schweflige Säure und die Schwefelsäure. Denn jene beiden sind aus Schwefel und Sauerstoff auf eine von diesen so verschiedene Weise zusammengesetzt, daß die Proportions-Zahlen aller vier nicht in Eine Reihe passen, und die Salze der einen Gruppe haben viel mehr Aehnlichkeit unter einander, als mit den Salzen der andern Gruppe. Es besteht nämlich

	aus Proportionen			
die unter-schweflige Säure	2	Schwefel	2	Sauerstoff
die Unter-Schwefelsäure	2	"	5	"
die schweflige Säure	1	"	2	"
die Schwefelsäure	1	"	3	"

oder es sind mit 1 Proportion Schwefel in diesen Säuren verbunden 1; 2; $2\frac{1}{2}$; 5 Proportionen Sauerstoff.

Wir wenden uns nun wieder zu den Eigenschaften der *unter-schwefelsauren Salze*.

Gießt man auf eins dieser Salze Schwefelsäure, die so stark verdünnt ist, daß keine Erhitzung entsteht, so zeigt sich nichts besonderes; erhitzt man dann aber das Gemenge, oder nimmt man gleich anfangs concentrirte Schwefelsäure, so entbindet sich sogleich schweflige

Säure. Dieses erklärt sich leicht daraus, daß die unter-schweflige Säure in niedriger Temperatur bleibend *besteht*, in einer etwas erhöhten Temperatur aber sich in schweflige Säure und in Schwefelsäure *zersetzt* — Die Auflösungen der unter-schwefelsauren Salze verändern sich an der Luft gar nicht, oder nur sehr langsam; und überhaupt haben diese Salze in niedern Temperaturen ein festes Bestehen, zersetzen sich aber sehr leicht, wenn man sie in die Wärme bringt.

Das unter-schwefelsaure *Kali* krystallisirt in cylindrischen Prismen, die sich mit Ebenen, welche senkrecht auf ihrer Axe stehen, endigen.

Der unter-schwefelsaure *Kalk* bildet regelmäßige 6 seitige Blättchen, die gewöhnlich rosenblätter-artig gruppirt sind.

Die Krystalle des unter-schwefelsauren *Strontian* sind sehr klein; sie schienen uns 6 seitige Blättchen, mit abwechselnd nach entgegengesetzten Seiten geneigten Rändern zu seyn, wie man sie aus einem Oktaeder durch Schnitte parallel mit zwei einander gegenüber stehenden Seiten erhalten würde.

Das unter-schwefligsaure *Mangan* ist sehr auflöslich und selbst zerfließend. — Diese Eigenschaft desselben giebt die Mittel an die Hand, es von dem schwefelsauren Mangan zu trennen, welches beim Auflösen von schwarzem Manganoxyd in schwefliger Säure zugleich mit demselben entsteht. Die Bildung des schwefelsauren Mangans unter diesen Umständen schien uns eine eigene Untersuchung zu verdienen, wir haben uns aber damit nur noch auf eine unvollkommene Weise beschäftigt. Nach der Zusammensetzung der Unter-

Schwefelsäure und des höchsten Manganoxyds zu urtheilen, sollte man allein neutrales unter-schwefelsaures Mangan, oder nur schwefelsaures Mangan erwarten. Durch Chlorine gebildetes Manganoxyd giebt fast gar kein unter-schwefelsaures Mangan. Vielleicht war das von uns gebrauchte Oxyd nicht im Maximum der Oxydirung, und vielleicht findet in dieser Hinsicht eine große Verschiedenheit zwischen den schwarzen Manganoxyden Statt.

Es ist uns nicht gelungen, durch Behandeln von höchstem Baryumoxyd - Hydrat und von braunem Bleioxyde mit schwelliger Säure, Unter-Schwefelsäure hervorzubringen, obgleich diese beiden Oxyde eine ähnliche Zusammensetzung als das höchste Manganoxyd haben.

Zum Beschluß hier eine Uebersicht der *wesentlichen Eigenschaften* der Unter-Schwefelsäure und ihrer Salze.

Die Unter-Schwefelsäure unterscheidet sich von den andern Säuren des Schwefels, *erstens* durch die Eigenschaft sich durch Einwirkung der Wärme in schwellige Säure und Schwefelsäure zu verwandeln, und *zweitens* dadurch, daß sie mit Baryt, Strontian, Kalk, Blei und Silber auflösliche Salze bildet.

Die unter-schwefelsauren Salze haben folgende Charaktere: *erstens* sie sind alle auflöslich; *zweitens* sie geben, wenn man zu ihren Auflösungen Säuren setzt, nicht anders schwellige Säure, als wenn entweder das Gemenge sich von selbst erhitzt, oder wenn man es in die Wärme bringt; *drittens* in erhöhter Temperatur entbindet sich aus ihnen viel schwef-

lige Säure, und verwandeln sie sich in neutrale Schwefelsäure Salze *).

- *) Dafs die bei der Bildung des Schwefel-Aethers in dem Rückstande bleibende Säure, welche von Fourcroy fälschlich für Schwefelsäure angesehen, und in seiner darauf gegründeten Theorie dieses Processes ununtersucht dafür ausgegeben wurde, und in welcher Hr Dr. Sertürner in Eimbeck drei neue Säuren, von ihm *Weinsäuren* genannt, zu finden geglaubt hat, nichts anders als Unter-Schwefelsäure ist, hat Herr Hofrath Vogel in München in dem vorigen Jahrgange dieser Annalen (Hest 9 S. 81) überzeugend dargethan; und dafs Hrn. Braconnot's *Pflanzen - Schwefelsäure* ebenfalls nichts anders als durch Pflanzenfaser in Unter-Schwefelsäure verwandelte Schwefelsäure sey, habe ich, wie ich glaube aus guten Gründen, ebendasselbst Hest 12 S. 360 vermuthet. Diese neue Säure des Schwefels spielt daher nicht blos in der Theorie der Aether-Bildung, sondern überhaupt in der Pflanzen-Chemie, und wahrscheinlich auch bei der Einwirkung von Schwefelsäure auf thierische Körper, keine unbedeutende Rolle. *Gilb.*
-