VII. Ueber die Einwirkung des Zinks auf wässrige schweflige Säure; von Risler-Beunat.

Im Jahre 1789 fand Berthollet ¹⁾, daß wenn man metallisches Eisen mit einer wässrigen Lösung von schwefliger Säure übergießt, dasselbe sich schwärzt; die Säure verliert nach kurzer Zeit ihren Geruch und nimmt einen stiptischen Geschmack an. Es entwickelt sich hierbei aber kein Wasserstoffgas oder eine andere Gasart. Die Lösung ist farblos und setzt ein krystallinisches weißes Salz ab; wenn man sie mit Schwefelsäure versetzt, so schlägt sich Schwefel nieder, und es entwickelt sich schweflige Säure. Berthollet schloß aus diesen Erscheinungen, daß das Eisen sich auf Kosten eines Theils der schwefligen Säure oxydire, und sich dann mit dem andern Theile derselben verbinde, und daß das erzeugte schwefligsaure Salz so viel Verwandtschaft zum Schwefel habe, um denselben in Auflösung erhalten zu können; zugleich aber verbinde sich ein Theil des ausgeschiedenen Schwefels mit dem Eisen.

Wenn Zink statt des Eisens mit schwefliger Säure übergossen wurde, so bemerkte Berthollet eine Entwicklung von Wasserstoffgas und den Absatz eines weißen Salzes, aus welchem Schwefelsäure schweflige Säure entwickelte. Er folgert hieraus, daß das Zink nicht so viel Verwandtschaft zum Schwefel habe, das Wasser zersetze und Wasserstoff aus demselben entwickle, um sich in der schwefligen Säure aufzulösen.

Es ist hierbei zu bemerken, daß die Entwicklung von Wasserstoffgas bei der Behandlung des Zinks mit schwefliger Säure ganz außerordentlich gering ist, und bei einer gewissen Verdünnung der Säure ganz fehlt, so daß man annehmen kann, daß das Zink ohne Wasserstoffgasentwicklung sich in schwefliger Säure löst, und daß wenn eine geringe Gasentwicklung stattfindet, diese von einer gerin-

1) *Annales de Chimie* Bd. 2, S. 58.

gen Beimengung von Schwefelsäure in der schwefligen Säure herrührt.

Das merkwürdige Verhalten des Zinks zu einer wässrigen Lösung der schwefligen Säure, wie es Berthollet beobachtet hat, blieb lange unbeachtet. In der grossen Abhandlung von Fourcroy und Vauquelin über die Verbindungen der schwefligen Säure mit den Alkalien und Erden, welche 1797 erschien¹⁾, wird den Versuchen von Berthollet gar nicht Erwähnung gethan. Auch in Fourcroy's grossem Werke: *Système des connaissances chimiques* wird bei Erwähnung der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink, Bd. 5, S. 380 gesagt: Die schweflige Säure greift das Zink als Pulver oder als Feilspähne schnell an; es erzeugt sich viel Wärme, es entwickelt sich Schwefelwasserstoff; die Flüssigkeit wird zuerst braun, manchmal trübt sie sich und nimmt die gelbe Farbe des Schwefels an; gegen das Ende der Einwirkung klärt sie sich auf. Diese Lösung hat einen stechenden, adstringirenden und schwefligen Geschmack. Schwefelsäure und Salzsäure entwickeln aus derselben unter Brausen schwefligsaures Gas, und lassen ein gelblich weisses Pulver fallen. Fourcroy behandelte die Salzmasse mit Alkohol. Den in Alkohol ungelösten Theil hielt Fourcroy für ein wahres schwefligsaures Zinkoxyd, und den gelösten Theil für geschwefeltes schwefligsaures Zinkoxyd, eine Annahme, die lange Zeit für die richtige gehalten worden ist, ehe man die geschwefelte schweflige Säure für eine eigenthümliche Säure als unterschweflige Säure erkannte.

Nach Thénard, der die Zusammensetzung eines Atoms der unterschwefligen Säure als SO betrachtete, tritt bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink die Säure die Hälfte des Sauerstoffs ab, und bildet die Verbindung $ZO + SO$, welche er für neutrales unterschwefligsaures Zinkoxyd ansieht.

Persoz glaubte, dafs bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink jene die Rolle eines einfachen Kör-

1) *Annales de Chimie* Bd. 24, S. 229.

pers, wie Chlor, Brom und Iod, spiele, und dafs die entstehende Verbindung als $\text{Zn} + \text{SO}^2$ zu betrachten sey, gegen welche Annahme man mit Recht einwenden kann, dafs sich aus der Lösung schwefligsaures Zinkoxyd absetzt.

Berzelius endlich nahm an, dafs durch Einwirkung von 3 At. schwefliger Säure auf 2 At. metallischen Zinks ein Atom schwefligsaures und ein Atom unterschwefligsaures Zinkoxyd entsteht. $2\text{Zn} + 3\text{SO}^2 = (\text{ZnO} + \text{SO}^2) + (\text{ZnO} + \text{S}^2\text{O}^2)$. Aber die Bildung des schwefligsauren und des unterschwefligsauren Zinkoxyds ist nur das Endresultat einer längeren Einwirkung, denn anfangs bilden sich ganz andere Producte, die auch beim Ausschlufs der atmosphärischen Luft sich auf eine bemerkenswerthe Art umsetzen.

Diefs hat namentlich schon Köne bemerkt, der eine sehr lange Abhandlung über diesen Gegenstand bekannt machte ¹⁾. Der kurze Inhalt derselben ist ungefähr folgender:

Bei der Einwirkung der schwefligen Säure auf Zink entsteht zuerst Schwefelzink (das sich aber nicht abscheidet) und schwefligsaures Zinkoxyd ($3\text{SO}^2 + 3\text{Zn} = 2(\text{ZnO} + \text{SO}^2) + \text{ZnS}$). Das Schwefelzink zersetzt sich durch eine andere Menge von schwefliger Säure zu unterschwefligsaurem Zinkoxyd und zu Schwefel ($2\text{ZnS} + 3\text{SO}^2 = 2(\text{ZnO} + \text{S}^2\text{O}^2) + \text{S}$). Der Schwefel verbindet sich endlich mit schwefligsaurem Zinkoxyd zu unterschwefligsaurem Zinkoxyd ($(\text{ZnO} + \text{SO}^2) + \text{S} = \text{ZnO} + \text{S}^2\text{O}^2$). Das Endresultat des Processes ist also folgendes: $6\text{Zn} + 9\text{SO}^2 = 3(\text{ZnO} + \text{SO}^2) + 3(\text{ZnO} + \text{S}^2\text{O}^2)$.

Aufser Köne haben noch Fordos und Gélis einige Untersuchungen über diesen Gegenstand angestellt ¹⁾. Sie untersuchten sowohl das schwefligsaure, als auch das unterschwefligsaure Zinkoxyd, die sich hierbei bilden, und

1) Pogg. Ann. Bd. 63, S. 245.

2) *Annales de chimie et de physique*. 3. Reihe, Bd. 8. S. 350.

behauppteten von letzterem, daß es sich durch Abdampfen in Schwefelzink und in trithionsaures Salz umsetze.

Ehe ich meine eignen Versuche über die Lösung des Zinks in schwefliger Säure anführe, bin ich genöthigt, einige Untersuchungen über Indigo zu erwähnen, deren Resultate mich zu einer, wie ich glaube, richtigen Erklärung der Erscheinungen, welche bei der Lösung des Zinks in schwefliger Säure stattfinden, geleitet haben.

Bekanntlich stellt man den sogenannten reducirten Indig aus dem blauen Indig durch eine Menge von reducirenden Stoffen dar, welche diese Reduction indessen nur bei Gegenwart von starken Basen, von Alkalien und von alkalischen Erden, bewirken. Berzelius giebt an, daß ihm nur ein einziger Fall bekannt sey, in welcher die Reduction in einer sauren Flüssigkeit stattfinde ¹⁾. Diefs geschieht, wenn man concentrirte Schwefelsäure mit dem drei- oder vierfachen Volum Alkohol mischt und mit dieser Mischung das Indigblau in einem bedeckten Gefäße digerirt. Man erhält dann eine farblose Auflösung, welche von der Luft im Gefäße blau wird, und sich so erhält, welche aber später mit Wasser verdünnt zuerst grün, und dann blau wird, wobei sich ein wenig wiederhergestelltes Indigblau niederschlägt, und die Flüssigkeit farblos wird.

Es ist mir geglückt, den blauen Indig auf eine andere Weise in einer sauren Lösung in den farblosen überzuführen. Wenn man Indig in Nordhäuser Schwefelsäure aufgelöst, diese Lösung mit vielem Wasser verdünnt, zur verdünnten intensiv blauen Flüssigkeit verdünnte Schwefelsäure und metallisches Zink hinzugefügt hat, so entfärbt sich die Lösung unter Wasserstoffgas-Entwicklung, und sie wird vollkommen farblos. Beim Zutritt der Luft wird sie nach und nach wieder blau. Auch durch Zusetzen von Chlorwasser wird sie blau, durch einen größern Zusatz desselben natürlich entfärbt.

Berzelius giebt folgende reducirende Stoffe an, welche bei Gegenwart von starken Basen die Reduction des

1) Lehrbuch der Chemie 3. Aufl. Bd. 7, S. 204.

blauen Indigs bewirken können: Schwefligsaure und phosphorigsaure Salze, Phosphor, Schwefelcalcium, Schwefelantimon, mehrere Schwefelsalze, besonders Sulfarsenite, Salze von Zinnoxydul, Eisenoxydul und Manganoxxydul, Feilspähne von Eisen, Zink, Zinn, Kaliumamalgam usw.

Dumas führt fast dieselben Substanzen an, welche den blauen Indig bei Gegenwart von starken Basen reduciren¹⁾. Es sind nach ihm schwefelsaures Eisenoxxydul, Zinnchlorür, Schwefelarsenik; ferner Phosphor, die schwefligsauren und die phosphorigsauren Salze, Schwefelkalium und Schwefelcalcium. Ausser diesen bewirken noch Traubenzucker und andere Zuckerarten die Reduction bei Gegenwart starker Basen.

Nach meinen Erfahrungen indessen sind mehrere der angeführten Stoffe nicht im Stande die Reduction des blauen Indigs zu bewirken. Ich habe die Reduction nur durch folgende Stoffe bei Gegenwart von starken Basen (ätzen- dem Kali) bewirken können: Schwefelsaures Eisenoxxydul und Manganoxxydul, Auripigment, Realgar, Schwefelzinn, Phosphor, Schwefelkalium und Schwefelcalcium; ferner durch Zink und Eisen, aber doch besonders nur wenn zugleich ein Streifen von Platin oder von Kupfer hineinge- taucht wird; und durch Zinn, bei dessen Anwendung dies nicht nothwendig ist. Endlich bewirkt Traubenzucker und auch Rohrzucker die Reduction des Indigs bei Gegenwart von Alkalien.

Dagegen habe ich die Reduction des blauen Indigs *nicht* bewirken können: durch schwefligsaure und durch phosphorigsaure Salze bei Gegenwart von freiem Alkali. Ebenso unwirksam fand ich unter gleichen Umständen die unterschwefligsauren Salze, sowohl wenn sie allein, als auch in Gemeinschaft mit schwefligsauren Salzen angewandt wurden.

In allen diesen Versuchen wandte ich Indig an, den ich im fein gepulverten Zustande mit Wasser zu einer Masse von der Consistenz einer Salbe angerieben hatte. Hiervon nahm ich etwas mit einem Glasstab, verdünnte dasselbe

1) *Traité de Chimie appliqués aux arts* Bd. 8, S. 13.

mit vielem Wasser zu einer intensiv blau gefärbten Flüssigkeit, in welcher der Indig sich sehr lange suspendirt erhält, und wandte dieselbe nach einem Zusatz von Kalihydrat an, wenn die Wirkung der reducirenden Stoffe geprüft werden sollte. Gewöhnlich wurden dieselben damit digerirt und bis zum Kochen erhitzt.

Wenn ich nun die Lösung des metallischen Zinks in schwefliger Säure mit dieser blauen Flüssigkeit unter Zusatz von Kalihydrat behandelte, so wurde der Indig durch dieselbe reducirt, aber nur, wenn die Lösung frisch bereitet war. Diefß zeigt unwidersprechlich, daß dieselbe nicht aus schwefligsaurem und unterschwefligsaurem Zinkoxyd bestehen konnte. Wurde aber eine Lösung angewandt, die lange, mehrere Tage, aufbewahrt worden war, in welcher also die schweflige Säure lange mit dem Zink in Berührung gewesen war, und das Zink sich mit einem Ueberzug von schwefligsaurem Zinkoxyd bedeckt hatte, so konnte unter gleichen Umständen wie zuvor keine Reduction des Indigs bewirkt werden. Also erst durch längeres Stehen hatte sich schwefligsaures und unterschwefligsaures Zinkoxyd gebildet.

Wenn man metallisches Zink mit schwefliger Säure übergießt, so wird die Flüssigkeit zuerst schwach gelblich; sie behält diese Farbe einige Zeit hindurch, und wird, wie schon oben bemerkt, erst nach einigen Tagen farblos. Dann endlich besteht sie aus schwefligsaurem und aus unterschwefligsaurem Zinkoxyd.

Nicht nur das verschiedene Verhalten gegen den blauen Indig unterscheidet die beiden Lösungen, die frisch bereitete und die alte, wesentlich von einander, sondern auch das Verhalten gegen andere Reagentien, namentlich gegen salpetersaures Silberoxyd. Ich werde im Folgenden die Lösung, die längere Zeit über dem Zink gestanden hatte, alte Lösung, im Gegensatze zu der frisch bereiteten, nennen.

Wird die Lösung des salpetersauren Silberoxyds zu der alten Lösung getröpfelt, und zwar so, daß eine hinreichende Menge des Silbersalzes hinzugefügt wird, so erhält

man sogleich alle Reactionen der unterschwefligen Säure. Der entstehende Niederschlag ist erst weiß, wird schnell gelb, braun und endlich schwarz, und besteht dann aus Schwefelsilber, während Schwefelsäure sich gebildet hat. Durch gelindes Erwärmen wird der Niederschlag sogleich schwarz.

Fügt man das salpetersaure Silberoxyd zu der frischen Lösung, so erhält man sogleich einen tief schwarzen Niederschlag bei gewöhnlicher Temperatur.

Fügt man zu der alten Lösung eine nicht zu geringe Menge von Ammoniak und darauf salpetersaures Silberoxyd, so entsteht keine Veränderung und auch selbst durch längeres Kochen kann kein Niederschlag erzeugt werden. Verfährt man aber auf gleiche Weise mit der frischen Lösung, so entsteht sogleich ein schwarzer Niederschlag.

Es ist aber eine Eigenschaft der unterschwefligen Säure keine Veränderung, auch selbst nicht durch langes Kochen, durch salpetersaures Silberoxyd zu erleiden, wenn man die Salze derselben mit einer nicht zu geringen Menge von freiem Ammoniak versetzt hat.

Der schwarze Niederschlag, welcher in der ammoniakalischen frischen Lösung durch salpetersaures Silberoxyd entsteht, braucht nicht allein durch ein alkalisches Schwefelmetall zu entstehen. Es ist die von Wackenroder entdeckte Pentathionsäure, welche eine gleiche Eigenschaft zeigt.

Bereitet man diese Säure, indem man in eine Lösung von schwefliger Säure Schwefelwasserstoffgas leitet, so aber, daß erstere noch etwas vorwaltet, so erhält man eine Flüssigkeit, welche durch suspendirten gelben Schwefel trübe ist. Es ist nicht möglich, den Schwefel durch Filtration von der Flüssigkeit zu trennen. Dieselbe giebt mit salpetersaurem Silberoxyd beim Zusatz von Ammoniak sogleich einen schwarzen Niederschlag, und nach einem Zusatz von Kalihydrat mit blauem Indig digerirt, reducirt sie denselben schnell.

Letzteren Erfolg, die Reduction des Indigs könnte man

dem Schwefelkalium zuschreiben, das nothwendig sich bilden muß, wenn der in der Pentathionsäure suspendirte Schwefel mit Kalihydrat gekocht wird. Wenn man indessen die gelbliche milchige Flüssigkeit mit freiem Ammoniak versetzt, so wird der Schwefel weiß, setzt sich ab, und nach einigem Stehen kann die Flüssigkeit klar von demselben abfiltrirt werden. Eine solche ganz klare farblose Flüssigkeit giebt mit salpetersaurem Silberoxyd sogleich einen schwarzen Niederschlag, und reducirt bei Zusatz von Kalihydrat den blauen Indig schnell.

Wenn schweflige Säure daher mit metallischem Zink in Berührung kommt, so enthält die Lösung zuerst Pentathionsäure. Sie bildet sich, indem das Zink durch Hülfe der schwefligen Säure auf ähnliche Weise, wie dieß andere Säuren thun, das Wasser zersetzt und Zinkoxyd bildet, das sich mit schwefliger Säure verbindet. Der Wasserstoff aber zerlegt im *statu nascente* schweflige Säure, erzeugt Wasser, und Schwefelwasserstoff ($3\text{H} + \text{SO}^2 = 2\text{HO} + \text{HS}$). Der erzeugte Schwefelwasserstoff kann aber bei Gegenwart von freier schwefliger Säure nicht entweichen, er bildet mit derselben Wasser und Pentathionsäure, ($5\text{HS} + 10\text{SO}^2 = 3\text{S}^5\text{O}^5 + 5\text{HO}$). Die Pentathionsäure bleibt so lange in der Flüssigkeit unzersetzt, bis die freie schweflige Säure fast gänzlich verschwunden ist; dann aber zerfällt sie in Schwefelsäure (deren Gegenwart leicht in der Auflösung nachgewiesen werden kann) in unterschweflige Säure und in Schwefel, welcher letztere sich mit schwefligsaurem Zinkoxyd zu unterschwefligsaurem verbinden kann. So bilden sich außer schwefligsaurem Zinkoxyd noch schwefelsaures und unterschwefligsaures Zinkoxyd, und diese drei Salze sind die Endproducte dieses merkwürdigen Processes.