



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

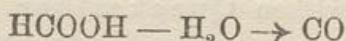
Schweflige Säure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:hbz:466:1-94840)

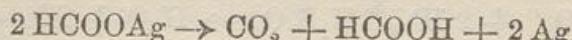
Reaktionen.

1. Verdünnte Schwefelsäure setzt aus Formiaten die Ameisensäure in Freiheit, erkennbar an dem stechenden Geruch.

2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt alle Formiate unter Entwicklung von Kohlenoxyd, brennbar mit blauer Flamme:

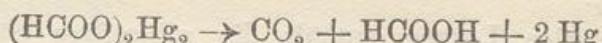


3. Silbernitrat erzeugt in konzentrierter Lösung eine weiße kristallinische Fällung von Silberformiat, das beim Erwärmen metallisches Silber abscheidet:

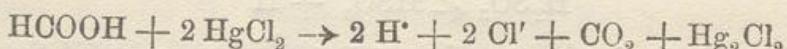


Bei Gegenwart von Ammoniak findet keine Silberabscheidung statt.

4. Mercuronitrat erzeugt eine weiße Fällung von Mercuroformiat, das in der Wärme metallisches Quecksilber abscheidet:



5. Mercurichlorid erzeugt in den verdünntesten Lösungen eine Fällung von Mercurochlorid:



Anwesenheit von viel HCl oder Alkalichlorid verhindert die Reaktion.

6. Fehlingsche Lösung wird durch Ameisensäure nicht reduziert, wohl aber langsam durch Kohlenoxyd, das Anhydrid der Ameisensäure.

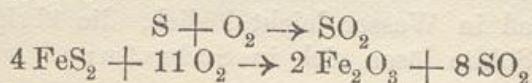
Gruppe III.

Silbernitrat erzeugt weiße, in Salpetersäure lösliche Fällungen.

Bariumchlorid ebenso.

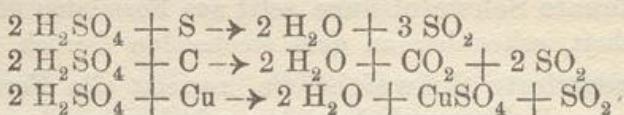
Schweflige Säure H_2SO_3 .

Vorkommen und Bildung. Schwefeldioxyd (SO_2), das Anhydrid der schwefligen Säure, findet sich in den Exhalationen tätiger Vulkane; es entsteht durch Verbrennung von Schwefel oder Sulfiden an der Luft:



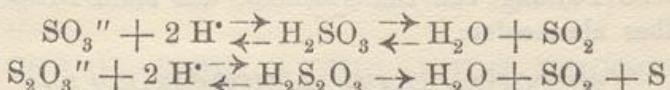
oder bei der Reduktion der Schwefelsäure durch Erhitzen mit

Schwefel, Sulfiden, Kohle, organischen Substanzen und Metallen:



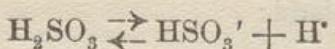
Wie das Kupfer wirken Quecksilber, Silber, Zinn etc.

Auch durch Zersetzung von Sulfiten und Thiosulfaten mit stärkeren Säuren wird Schwefeldioxyd entwickelt:

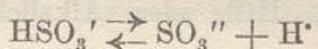


Das Schwefeldioxyd ist ein farbloses Gas von stechendem Geruche, leicht löslich in Wasser und Alkohol: 1 Vol. Wasser von 15°C löst 43.56 Vol. SO_2 und 1 Vol. Alkohol von 15°C löst 116 Vol. SO_2 .

Die wässrige Lösung enthält die schweflige Säure H_2SO_3 , eine mittelstarke zweibasische Säure, die deutlich in zwei Stufen dissoziiert nach:



mit der Dissoziationskonstanten $K_1 = 1 \cdot 7 \cdot 10^{-2}$ (bezogen auf H_2SO_3) und



mit der Dissoziationskonstanten $K_2 = 5 \cdot 10^{-6}$.

Versucht man aus der wässrigen Lösung die Säure zu isolieren, so zerfällt sie stets in Wasser und Schwefeldioxyd. Wir kennen daher die freie Säure nur in wässriger Lösung. Durch Neutralisation dieser mit Alkalihydroxyden oder Karbonaten erhält man die verhältnismäßig beständigen Salze der schwefligen Säure, die Sulfite. In Lösung gehen die Sulfite allmählich durch Oxydation in Sulfat über.

Kleine Mengen von Zinnchlorür hemmen die Oxydation¹⁾.

Das Sulfition hat die Fähigkeit mit einer Reihe von Schwermetallkationen Komplexe zu bilden. Besonders ausgesprochen zeigt sich diese Tendenz gegenüber dem Gold und den Platinmetallen. Man kennt jedoch auch Sulfitkomplexe des Quecksilbers, des Silbers, des einwertigen Kupfers und des Kobalts.

Löslichkeitsverhältnisse der Sulfite: Die Sulfite der Alkalien sind in Wasser leicht löslich, die übrigen schwer- bis unlöslich; alle Sulfite lösen sich in Salzsäure.

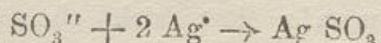
¹⁾ Vgl. E. Berl, Chem. Ztg. 45, 693 (1921).

Reaktionen auf nassem Wege.

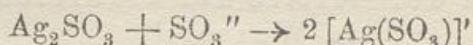
1. Verdünnte Schwefelsäure entwickelt in der Kälte aus allen Sulfiten Schwefeldioxyd, erkennbar am Geruch.

2. Konzentrierte Schwefelsäure wirkt wie die verdünnte Säure, nur viel energischer.

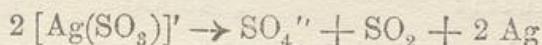
3. Silbernitrat erzeugt in neutralen Sulfitlösungen sowie in wässerigen Lösungen von Schwefeldioxyd eine weiße kristallinische Fällung von Silbersulfit:



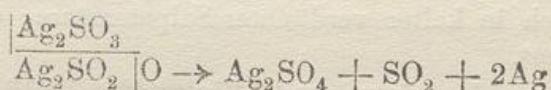
löslich im Überschuß des Alkalisulfits unter Bildung von komplexem Silberalkalisulfit:



Durch Kochen dieser Lösung wird das Silber als graues Metall abgeschieden:

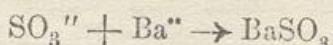


Kocht man den in Wasser suspendierten Niederschlag von Silbersulfit, so wird die Hälfte des Silbers als Metall ausgeschieden, während der Rest als Sulfat in Lösung geht:

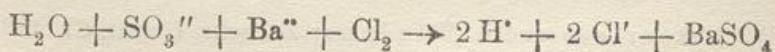


Auch in Ammoniak und Salpetersäure löst sich das Silbersulfit.

4. Bariumchlorid erzeugt in einer wässerigen Lösung von schwefliger Säure keine Fällung, dagegen in neutralen Sulfitlösungen einen weißen Niederschlag von Bariumsulfat:



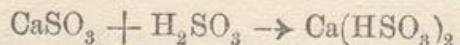
leicht löslich in verdünnter, kalter Salpetersäure. Beim Kochen bildet sich allmählich Bariumsulfat, das sich abscheidet. Da die Sulfiten in wässriger Lösung allmählich in Sulfate übergehen, so finden wir oft die Handelssalze sulfathaltig. In diesem Falle enthält der durch Bariumchlorid erzeugte Niederschlag Bariumsulfat und ist daher in verdünnter Salz- oder Salpetersäure nicht vollständig löslich. Filtriert man aber das Bariumsulfat ab und versetzt das Filtrat mit Chlor- oder Bromwasser, so entsteht bei Anwesenheit von schwefliger Säure eine starke, weiße Fällung von Bariumsulfat:



5. Strontium- und Calciumsalze verhalten sich ähnlich.

Die Sulfite der alkalischen Erden unterscheiden sich voneinander durch ihre Löslichkeit in schwefliger Säure und in Wasser.

Das Calciumsalz löst sich leicht in überschüssiger schwefliger Säure unter Bildung von Monocalciumsulfit



Beim Kochen dieser Lösung entweicht Schwefeldioxyd und Calciumsulfit fällt wieder aus.

Das Strontiumsalz löst sich ebenfalls in schwefliger Säure, nur viel schwerer; das Bariumsalz ist so gut wie unlöslich.

Löslichkeit der Sulfite der alkalischen Erden in Wasser:¹⁾

1 T. Calciumsulfit	löst sich in	800 T. Wasser bei 18° C
1 " Strontiumsulfit	" "	30000 "
1 " Bariumsulfit	" "	46000 "

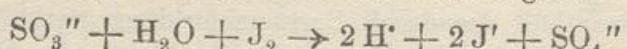
Von der Schwerlöslichkeit des Strontiumsulfits machen wir Gebrauch zur Nachweisung der schwefligen Säure bei Anwesenheit der Thioschwefelsäure (siehe diese).

6. Bleisalze fallen weißes Bleisulfit, sehr schwer löslich in Wasser, löslich in kalter verdünnter Salpetersäure; durch Kochen fällt Bleisulfat aus.

7. Nitroprussidnatrium und Zinksulfat (Bödekes Reaktion²⁾). Versetzt man eine neutrale Sulfatlösung mit einer verdünnten Lösung von Nitroprussidnatrium, so entsteht eine schwach rosenrote Färbung. Fügt man aber viel Zinksulfat hinzu, so wird die Färbung deutlich rot. Empfindlicher noch gestaltet sich die Reaktion nach Zusatz von wenig Ferrocyanikalium. Es entsteht hiebei ein roter Niederschlag (Unterschied von Thioschwefelsäure). Diese Reaktion, obwohl sehr empfindlich, ist nicht so sicher wie die Fällung mit Strontiumchlorid.

Die schweflige Säure ist ein starkes Reduktionsmittel:

8. Jodlösungen werden durch die schweflige Säure entfärbt:

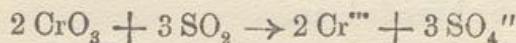


9. Kaliumpermanganat wird in saurer Lösung ebenfalls entfärbt. Es bilden sich dabei Schwefelsäure und Dithionsäure in wechselnden Mengen, die von der Konzentration und Temperatur abhängig sind.

¹⁾ W. Autenrieth und A. Windaus; Zeitschr. f. anal. Ch. 1898, 295.

²⁾ Chem. Industrie 1881, S. 164.

10. Chromsäure wird leicht zu grünem Chromisalz reduziert:



11. Merkurichlorid wird durch freie schweflige Säure bei gewöhnlicher Temperatur nur sehr langsam reduziert; durch Kochen entsteht weißes Merkurochlorid:

$2 \text{HgCl}_2 + \text{SO}_3'' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{SO}_4'' + 2 \text{H}'' + 2 \text{Cl}' + \text{Hg}_2\text{Cl}_2$
und durch mehr schweflige Säure wird das Merkurosalz weiter zu grauem Metall reduziert. Enthält die Lösung keine freie Salzsäure und viel Natriumchlorid, so findet auch nach langem Kochen keine Fällung von Hg_2Cl_2 statt.

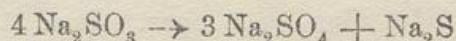
12. Merkuronitrat wird sowohl durch die freie schweflige Säure, wie durch Alkalisulfitlösungen sofort schwarz gefällt.

13. Goldlösungen werden ebenfalls zu Metall reduziert.

14. Naszierender Wasserstoff reduziert die schweflige Säure zu Schwefelwasserstoff, erkennbar am Geruche und an der Schwärzung von Bleipapier. Am besten führt man den Versuch mit Zink und verdünnter Salzsäure aus.

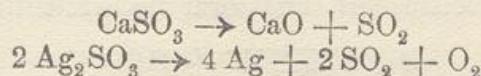
Reaktionen auf trockenem Wege.

Die Sulfite der Alkalien, bei Luftabschluß erhitzt, gehen in Sulfat und Sulfid über:

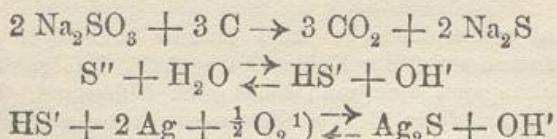


Beim Erhitzen eines Alkalisulfits im Glührohr spielt sich diese Reaktion leicht ab, dabei entsteht kein Sublimat von Schwefel (Unterschied von Thiosulfaten). Behandelt man die Schmelze nach dem Erkalten mit Salzsäure, so entwickelt sich reichlich Schwefelwasserstoff.

Die übrigen Sulfite zerfallen beim Erhitzen bei Luftabschluß in Schwefeldioxyd und Oxyd oder Metall:

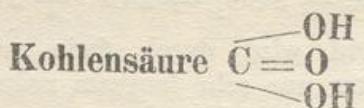


Erhitzt man irgendein Sulfit mit Soda auf der Kohle, so entsteht Natriumsulfid. Bringt man die Schmelze auf blankes Silberblech (Silbermünze) und befeuchtet mit Wasser, so schwärzt sich das Silber unter Bildung von Schwefelsilber (Heparreaktion):



¹⁾ Luftsauerstoff.

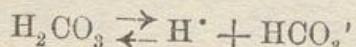
Die Heparreaktion tritt bei allen Schwefelverbindungen ein, sie zeigt daher nur Schwefel an.



Ebensowenig wie die reine schweflige Säure, ist die reine Kohlensäure (H_2CO_3) bekannt. Sie ist nur in wässriger Lösung existenzfähig und zerfällt beim Kochen der Lösung in Wasser und das Anhydrid, das als Gas entweicht. Das Anhydrid (CO_2), das Verbrennungsprodukt der Kohle und kohlenstoffhaltiger Verbindungen, kommt sehr verbreitet in der Natur vor. Es findet sich in der atmosphärischen Luft in kleinen Mengen,¹⁾ in enormer Menge in vulkanischen Gegenden, den Erdspalten entströmend. Solche Kohlendioxyd liefernde Gasquellen („Mofetten“) finden sich in der Umgebung des Laacher Sees, in der Hundsgrube bei Neapel, bei Sondra in Thüringen, bei Tarasp-Schuls im Engadin etc. Außerdem findet sich das Kohlendioxyd in zahllosen Mineralquellen, ferner im flüssigen Zustand in vielen quarzhaltigen, besonders älteren Gesteinen, im Quarz eingeschlossen, auch in anderen Mineralien, so in manchen Feldspaten, Angiten etc. Als Karbonat kommt die Kohlensäure in enormer Menge in der Natur vor als Kalkstein, Marmor, Aragonit, Dolomit etc.

Das Kohlendioxyd ist ein farb- und geruchloses, schwach säuerlich schmeckendes Gas vom spez. Gew. 1.52; es ist also $1\frac{1}{2}$ mal schwerer als die Luft und kann infolgedessen von einem Gefäß in das andere gegossen werden. Von Wasser wird es verhältnismäßig leicht gelöst; 1 Volum Wasser löst bei 0° fast ein doppeltes (1.80), bei gewöhnlicher Temperatur sein gleiches Volum. Kohlendioxyd unterhält die Verbrennung nicht; eine brennende Kerze erlischt in Luft mit 8—10% CO_2 .

In wässriger Lösung reagiert die Kohlensäure schwach sauer. Sie ist nur wenig dissoziiert, und zwar im wesentlichen nach:



Die zugehörige Dissoziationskonstante K_1 beträgt $3 \cdot 10^{-7}$. Die weitere Dissoziation:



ist daneben sehr gering. Die Dissoziationskonstante K_2 beträgt nur

¹⁾ Die reine atmosphärische Luft enthält 0.35—0.40% Kohlendioxyd. In bewohnten Räumen steigt der Kohlensäuregehalt, infolge der Atmung und sonstiger Verbrennungsprozesse, manchmal ganz bedeutend. Bei einem Gehalt von 3 bis 4%, wie er oft in Bergwerken vorkommt, empfinden die Menschen Atmungsbeschwerden und die Grubenlampen fangen an trübe zu brennen; bei einem Gehalte von 8 bis 10% erlöschen die Lampen.