



UNIVERSITÄTS-
BIBLIOTHEK
PADERBORN

Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

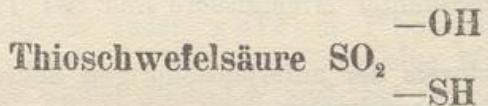
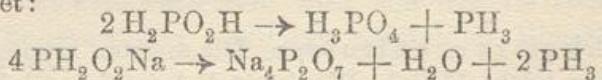
Thioschwefelsäure

[urn:nbn:de:hbz:466:1-94840](#)

7. Naszierender Wasserstoff (Zink und verdünnte Schwefelsäure) reduziert die unterphosphorige Säure zu Phosphorwasserstoff (siehe phosphorige Säure).

Reaktionen auf trockenem Wege.

Durch Glühen der freien unterphosphorigen Säure oder deren Salzen erhält man Phosphat und Phosphorwasserstoff, der sich an der Luft entzündet:



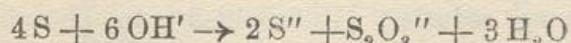
Selbst in ganz schwach saurer Lösung sind die Thiosulfate unbeständig. Die freie Säure zerfällt sehr leicht in schwefelige Säure und Schwefel:



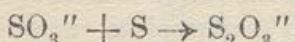
Auf dieser Reaktion beruht der wichtigste Nachweis der Thiosulfate. Die freie Thioschwefelsäure verhält sich wie eine schwache Säure, während andererseits ihre neutral reagierenden Alkalosalze auf eine starke Säure schließen lassen, ein Gegensatz, wie er uns auch bei dem schwach dissozierten Ammoniak und seinen neutral reagierenden Ammonsalzen entgegentritt. Das Verhalten der Thioschwefelsäure wird verständlich wenn man annimmt, daß sie zur Spaltung in Wasser und ihr unbeständiges Anhydrid (SO_2) neigt.¹⁾

Bildung der Thiosulfate.

1. Durch Kochen von Schwefel mit Laugen:



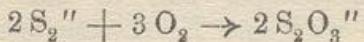
2. Durch Kochen von Sulfiten mit Schwefel:



3. Durch Einwirkung von Sulfiten auf Alkalipolysulfide in der Kälte:



4. Durch Oxydation von Polysulfiden mit Luftsauerstoff durch Kochen oder durch längeres Stehenlassen an der Luft:



¹⁾ Vgl. hiezu F. Foerster und A. Hornig, Zur Kenntnis der Polythionsäuren. Z. anorg. Ch. 125, 86 (1922).

Löslichkeitsverhältnisse. Die Thiosulfate der Alkalien, des Zinks und des Cadmiums sind in Wasser leicht, die übrigen schwer löslich; viele lösen sich im Überschuß von Alkalithiosulfat unter Bildung von komplexen Salzen. Die Schwermetallkationen bilden in der Regel komplexe Anionen mit überschüssigem Thiosulfat.

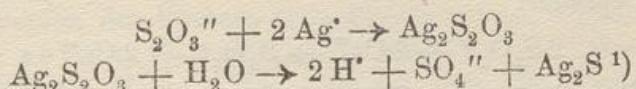
Das wichtigste Handelssalz ist das in großen monoklinen Säulen kristallisierende Natriumthiosulfat $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumthiosulfat.

1. Schwefelsäure. Sowohl verdünnte als konzentrierte Schwefelsäure zersetzt Thiosulfate unter Abscheidung von gelbem Schwefel.

2. Silbernitrat erzeugt eine weiße Fällung, welche rasch gelb, braun und zuletzt schwarz wird, indem sich Schwefelsilber abscheidet:



Das Silberthiosulfat ist im Überschuß des Fällungsmittels löslich, unter Bildung von komplexen Ionen, z. B. von $[\text{AgS}_2\text{O}_3]'$ und $[\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3]''''$.

Auch beim Kochen der komplexen Lösung wird Silbersulfid abgeschieden. Dem Silberion ähnlich verhalten sich viele andere Kationen, die schwer lösliche Sulfide bilden: Beim Kochen mit Thiosulfat scheiden sich die Sulfide ab.

3. Bariumchlorid im Überschuß erzeugt eine weiße, kristallinische Fällung von Bariumthiosulfat, das in kaltem Wasser schwer (480 Teile Wasser von 18°C lösen 1 Teil BaS_2O_3), in heißem leicht löslich ist. Da das Bariumthiosulfat sehr zur Bildung übersättigter Lösungen neigt, muß man die Bildung des Niederschlags durch Reiben mit dem Glasstab oder durch Impfen begünstigen.

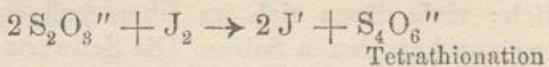
4. Strontiumchlorid erzeugt nur aus konzentrierten Lösungen eine weiße kristallinische Fällung, die in Wasser leicht löslich ist (3·7 Teile Wasser von 18°C lösen 1 Teil SrS_2O_3).

5. Zink- und Cadmiumsulfat erzeugen keine Fällung (Unterschied von Sulfiden).

6. Bleiacetat fällt weißes Bleithiosulfat, löslich im Überschuß des Fällungsmittels unter Bildung von komplexen Ionen. Beim Kochen entsteht ein voluminöser Niederschlag von Bleisulfid und Bleisulfat.

¹⁾ Löst man Silberchlorid in Natriumthiosulfatlösung auf, so findet in der Kälte keine Ausscheidung von Silbersulfid statt und in der Wärme nur sehr langsam, wenn ein großer Überschuß von Natriumthiosulfat zugegen ist. Verdünnt man aber die Lösung stark mit Wasser, so scheidet sich beim Kochen reichlich Ag_2S ab.

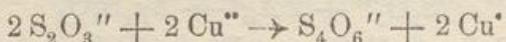
7. Jodlösung wird von Thiosulfation sofort entfärbt. Das Thiosulfation wird dabei glatt zu Tetrathionation oxydiert:



Unter Abgabe von 2 Elektronen treten $2 \text{S}_2\text{O}_3$ -Ionen zu einem S_4O_6 -Ion zusammen, während das Jodmolekül als Oxydans die freigewordenen Elektronen aufnimmt. Da bei dieser Oxydation keine weitere Sauerstoffaufnahme durch den Schwefel erfolgt, bleibt die Lösung neutral (Unterschied von Sulfition).

Auch andere schwache Oxydationsmittel, wie Ferri- und Cuprisalze oxydieren Thiosulfat zu Tetrathionat. Starke Oxydationsmittel oxydieren zum Sulfat, so z. B. überschüssiges Chlor und Brom. Mit Permanganat erhält man Sulfat neben Tetrathionat.

8. Kupfersulfat oxydiert zu Tetrathionat unter Bildung von farblosem Cuproion:



Ein Überschuß von Thiosulfat bildet farbloses Komplexion $\text{CuS}_2\text{O}_3'$. Auf Zusatz von Lange entsteht langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen gelbes Cuprohydroxyd, das sich beim Kochen dunkler färbt. Mit Ferrocyanalkalium fällt aus der neutralen Lösung fast weißes (schwach bräunliches) Cuproferrocyanid. Beim Kochen der sauren Lösung fällt schwarzes Cuprosulfid.

9. Cyankalium. Beim Kochen von Thiosulfat mit Cyankalium wird dem Thiosulfat die Hälfte seines Schwefels unter Bildung von Rhodanid entzogen:



Säuert man die Lösung, kocht den Überschuß des Cyanwasserstoffs weg und versetzt mit Ferrichlorid, so entsteht das blutrote Ferrirhodanid (Unterschied von Sulfiten).

Nachweis der schwefligen Säure und Thioschwefelsäure neben Schwefelwasserstoff.

a) nach E. Votoček.¹⁾

Prinzip. Alkalischulfite, -sulfide und -polysulfide entfärben in schwach alkalischer Lösung eine wässrige Lösung von Fuchsin, Malachitgrün oder besser eine Mischung beider. Versetzt man aber die entfärbte Lösung mit einer Lösung von Acetaldehyd oder Formalin, so kehrt die Farbe wieder. Sulfhydrate, Thiosulfate sowie Thionate entfärben die Farbstofflösung nicht.

¹⁾ B. 40 (1907), S. 414.