



# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

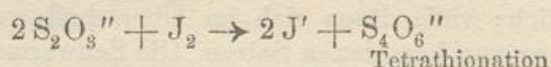
**Leipzig [u.a.], 1948**

Nachweis der schwefligen Säure und Thioschwefelsäure neben  
Schwefelwasserstoff

---

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

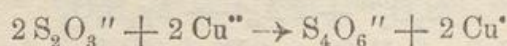
7. Jodlösung wird von Thiosulfation sofort entfärbt. Das Thiosulfation wird dabei glatt zu Tetrathionation oxydiert:



Unter Abgabe von 2 Elektronen treten 2  $\text{S}_2\text{O}_3$ -Ionen zu einem  $\text{S}_4\text{O}_6$ -Ion zusammen, während das Jodmolekül als Oxydans die freigesetzten Elektronen aufnimmt. Da bei dieser Oxydation keine weitere Sauerstoffaufnahme durch den Schwefel erfolgt, bleibt die Lösung neutral (Unterschied von Sulfiten).

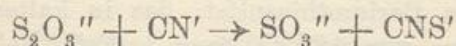
Auch andere schwache Oxydationsmittel, wie Ferri- und Cuprisalze oxydieren Thiosulfat zu Tetrathionat. Starke Oxydationsmittel oxydieren zum Sulfat, so z. B. überschüssiges Chlor und Brom. Mit Permanganat erhält man Sulfat neben Tetrathionat.

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 Lauge entsteht langsam in der Kälte, rasch beim Erhitzen gelbes Cuprohydroxyd, das sich beim Kochen dunkler färbt. Mit Ferrocyankalium fällt aus der neutralen Lösung faßtes 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.<sup>1)</sup>

Prinzip. Alkalisulfite, -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.

<sup>1)</sup> B. 40 (1907), S. 414.



Reagens. Man löst 0.025 g Fuchsin und 0.025 g Malachitgrün je zu 100 ccm in Wasser und mischt 3 Volumteile der Fuchsinlösung mit 1 Volumteil der Malachitgrünlösung.

Ausführung der Probe. Die vorliegende Lösung sei alkalisch. Man prüft die alkalische Lösung zunächst auf Sulfid (Monosulfid, Sulfhydrat, Polysulfid), indem man einen kleinen Teil der Lösung mit 2–3 Tropfen Nitroprussidnatriumlösung versetzt. Eine rotviolette Färbung zeigt die Anwesenheit von Sulfid an. Ist Sulfid vorhanden, so versetzt man den Rest der Lösung mit Cadmiumkarbonat, schüttelt gehörig, wodurch unlösliches Cadmiumsulfid entsteht. Man filtriert und prüft von neuem einen kleinen Teil des Filtrats mit Nitroprussidnatrium, um sich von der völligen Abwesenheit des Sulfids zu überzeugen. Nun wird die Hauptmenge des Filtrats mit einem Tropfen Phenolphthalein versetzt und  $\text{CO}_2$  bis zur Entfärbung eingeleitet. 2–3 ccm der entfärbten Lösung versetzt man mit 2–3 Tropfen der Fuchsin-Malachitgrünlösung. Verschwindet die Farbe sofort, so ist Sulfid vorhanden; abwesend aber, wenn die Färbung bleibt. Man versetzt nun die Lösung, einerlei ob sie gefärbt ist oder nicht, mit etwas verdünnter Salzsäure, kocht und beobachtet, ob nach 2 bis 3 Minuten eine Ausscheidung von Schwefel erfolgt, was bei Anwesenheit von Thiosulfat sicher eintritt. Bleibt die Lösung klar, so ist Thiosulfat abwesend.

Dies ist die beste Methode zum Nachweis von Sulfid, Sulfid und Thiosulfat nebeneinander.

b) nach Autenrieth und Windaus.<sup>1)</sup>

Die drei Säuren seien als Alkalisalze in Lösung vorhanden. Man versetzt die mäßig konzentrierte Lösung mit Cadmiumkarbonat, schüttelt und filtriert das entstandene Cadmiumsulfid ab. Das Filtrat versetzt man mit Strontiumnitratlösung und läßt über Nacht stehen, filtriert das ausgeschiedene Strontiumsulfid ab und wäscht mit wenig kaltem Wasser aus. Übergießt man das Strontiumsulfid auf dem Filter mit verdünnter Salzsäure, so geht schweflige Säure in Lösung, welche durch die Entfärbung von Jodlösung erkannt wird. Im Filtrat von Strontiumsulfid befindet sich das Thiosulfat, das durch Ansäuern mit Salzsäure und Erhitzen an dem ausgeschiedenen Schwefel erkannt wird.

Über die Löslichkeit der Sulfite und Thiosulfate der Erdalkalien in Wasser orientiert die folgende Tabelle von Autenrieth und Windaus, in welcher angegeben ist, wieviel Teile Wasser von 18° C zur Lösung von einem Teil Salz erforderlich sind.

<sup>1)</sup> Z. anal. Ch. 37, 295 (1898).



	Sulfit	Thiosulfat
Calcium . . . . .	1:800	1:2
Strontium . . . . .	1:30.000	1:3·7
Barium . . . . .	1:46.000	1:480

### Reaktionen auf trockenem Wege.

Beim Erhitzen der Alkalithiosulfate bei Luftabschluß tritt zunächst Zerfall ein in Sulfat und Polysulfid, welches letzteres sich weiter in Sulfid und Schwefel spaltet.

Führt man die Reaktion im Glührohr aus, so erhält man ein Sublimat von Schwefel (Unterschied von Sulfiten). Bei Anwesenheit von Kristallwasser tritt deutlich der Geruch nach Schwefelwasserstoff auf. Der Rückstand entwickelt Schwefelwasserstoff auf Zusatz von Säure.

Die arsenige Säure und die Arsensäure sind schon auf Seite 226 und 229, die Chromsäure auf Seite 126 besprochen worden.

### Perjodsäure (Überjodsäure) $\text{H}_5\text{JO}_6$ ( $\text{HJO}_4$ , $2\text{H}_2\text{O}$ ).

Die Perjodsäure findet sich in kleinen Mengen als Natriumsalz im Chilisalpeter. Aus Jodaten erhält man die Perjodate leicht durch anodische Oxydation an Platinelektroden in alkalischer Lösung oder durch Oxydation mit Chlor. Aus der Suspension des Silbersalzes kann die Säure mit Chlor in Freiheit gesetzt werden. Sie bildet über konzentrierter Schwefelsäure getrocknet gipsähnliche Prismen von der Formel  $\text{H}_5\text{JO}_6$ , welche bei  $133^\circ\text{C}$  schmelzen. Über den Schmelzpunkt erhitzt verliert die Säure leicht Wasser und Sauerstoff und geht in  $\text{J}_2\text{O}_5$  über.

In der wässrigen Lösung ist die Perjodsäure eine wesentlich schwächere Säure als die Jodsäure, sie stellt nur eine mittelstarke Säure dar, die mit Alkalilaugen auf ca.  $\text{p}_\text{H} 4$  neutralisiert, Neutralsalze mit dem einwertigen Anion  $\text{JO}_4^-$  bildet (Metaperjodate); ihre Dissoziationskonstante beträgt  $2\cdot3\cdot10^{-2}$ . Bei anderen Wasserstoffionenkonzentrationen sind in der Lösung andere kompliziertere Perjodationen vorhanden.

**Löslichkeitsverhältnisse.** Die Perjodate der Alkalien sind spärlich löslich, die der Erdalkali- und Schwermetalle zum Teil noch schwerer. Alle lösen sich relativ leicht in Mineralsäuren, besonders in Salpetersäure, auf.

### Reaktionen auf nassem Wege.

Man verwende eine Lösung von Natriumperjodat.

**1. Schwefelsäure** in verdünnter Lösung bewirkt keine sichtbare Reaktion.