



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

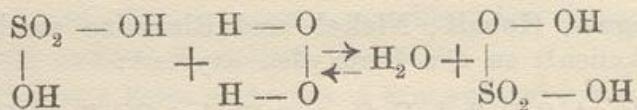
Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Schwefelsäure

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



Unterwirft man die Lösung der Caroschen Säure, bei Anwesenheit von wenig Wasser der Destillation unter Minderdruck, so verläuft die Reaktion im Sinne der Gleichung von rechts nach links. Im Destillat läßt sich leicht H_2O_2 nachweisen.

Die Sulfomonopersäure kristallisiert in durchsichtigen Prismen, die bei 45°C unzersetzt schmelzen. Sie unterscheidet sich von Wasserstoffperoxyd dadurch, daß sie Permangansäure nicht reduziert, mit Titansäure keine Gelbfärbung und mit Chromsäure keine Blaufärbung gibt. Von der Perschwefelsäure unterscheidet sie sich dadurch, daß sie aus Jodkaliumlösungen sofort schwarzes Jod ausfällt und Anilin zu Nitrosobenzol oxydiert.

Gruppe VI.

Silbernitrat erzeugt keine Fällung.

Bariumchlorid gibt weiße, in Säuren fast unlösliche Fällungen.

Schwefelsäure H_2SO_4 .

Die reine konzentrierte Schwefelsäure, auch Monohydrat genannt, $(\text{SO}_3 + 1 \text{H}_2\text{O})$, ist eine farblose ölige Flüssigkeit vom spezifischen Gewicht 1.84. Beim Erhitzen gibt diese Säure schwere weiße Dämpfe von SO_3 ab, wobei der Siedepunkt sehr rasch von 331.7° auf 338° ansteigt. Bei dieser Temperatur geht dann 98%ige Säure über vom spezifischen Gewicht 1.84. Das ist die konzentrierte Schwefelsäure des Handels. Säure dieser Konzentration kann aus der verdünnten Bleikammersäure von 53—57% durch Eindampfen erhalten werden.

Bis zu hohen Konzentrationen ist die Schwefelsäure ein guter Leiter der Elektrizität. Die Säure mit maximaler spezifischer Leitfähigkeit ($\alpha = 0.738$) ist ca. vierfach normal. Erst in der Nähe von 100% geht die Leitfähigkeit sprunghaft auf kleine Werte herab.

In konzentrierter Lösung zeigt die Schwefelsäure stufenweise Dissoziation und bildet dementsprechend auch saure und neutrale Salze.

In verdünnter Lösung dagegen verhält sich die Schwefelsäure wie ein starker Elektrolyt mit totaler Dissoziation. (Vgl. S. 15.)

Das Sulfation bildet komplexe Anionen, besonders mit den drei- und vierwertigen Kationen der seltenen Erden. Die Bildung solcher Komplexe zeigt sich durch die stark verzögerte oder ausbleibende

Fällung mit Ba-Ion. In alkalischer Lösung werden die Komplexe zerstört.

Konzentrierte Schwefelsäure wird häufig als Trockenmittel verwendet. Der Wasserdampfdruck von 82%iger Schwefelsäure ist zwischen 20 und 95° rund $\frac{1}{80}$ von demjenigen des reinen Wassers.

Das Monohydrat kann mit beliebigen Mengen des Anhydrides SO_3 gemischt werden. Man bezeichnet solche Gemische als Oleum, wegen der ölichen Beschaffenheit, oder als rauchende Schwefelsäure, weil sie in Berührung mit Luft weiße Nebel bilden. Einige physikalische Daten von häufig verwendeten Schwefelsäuren sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Schwefelsäure	Spezifische Leitfähigkeit κ	Spezifisches Gewicht	Mol. H_2O pro Mol. SO_3	Smp.
4n H_2SO_4 bestleitende Säure	0.738	1.22	23.3	—
Kammersäure 53—57% H_2SO_4	0.49—0.42	1.43—1.47	5.83—5.13	-30 bis -25
Dihydrat $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$ 85.5% H_2SO_4	0.098	1.79	2	+ 9
konz. H_2SO_4 des Handels 98%ige H_2SO_4	0.06	1.84	1.11	ca. 0
Monohydrat 100%ige H_2SO_4	0.0157	1.83	1	+ 10.4
25%iges Oleum	—	1.93	0.71	ca. 0
45%iges Oleum	—	1.97	0.50	ca. + 35
60%iges Oleum	—	1.99	0.35	0

Löslichkeitsverhältnisse der Sulfate. Die meisten Sulfate sind löslich in Wasser, schwer löslich ist das Calcium-

sulfat, sehr schwer das Strontium- und Bleisulfat und so gut wie unlöslich das Bariumsulfat. Außerdem sind verschiedene basische Sulfate (Hg, Bi, Cr) in Wasser unlöslich, lösen sich aber meist leicht nach Zusatz von Säure.

Reaktionen auf nassem Wege.

1. Schwefelsäure gibt selbstverständlich keine Reaktion.
2. Silbernitrat erzeugt in verdünnter Lösung keine Reaktion, in konzentrierter Lösung entsteht eine weiße, kristallinische Fällung (100 Teile Wasser lösen bei 18° 0,58 Teile Salz).
3. Bariumchlorid fällt aus den verdünntesten Lösungen weißes, in Säuren unlösliches Bariumsulfat.
4. Bleiacetat fällt weißes Bleisulfat, löslich in konzentrierter Kalilauge, konzentrierter Schwefelsäure, Ammonacetat und Ammontartrat (vgl. S. 207), auch in Natriumthiosulfat.

Um in den unlöslichen Sulfaten das SO_4 -Ion nachzuweisen, behandelt man sie mit Soda, wobei unlösliches Karbonat und lösliches Natriumsulfat entsteht.

Bleisulfat (auch Calcium- und Strontiumsulfat) wird durch Kochen mit Sodalösung leicht zersetzt, Bariumsulfat auf diese Weise nur sehr unvollständig, leicht dagegen durch Schmelzen mit der vierfachen Sodamenge (vgl. S. 94).

Durch naszierenden Wasserstoff (Zink und Säure) werden die Sulfate nicht reduziert.

Aus Schwefelsäure, die über zweifach molar ist, wird beim Kochen mit Zink oder Cadmium langsam Schwefelwasserstoff entwickelt.

Reaktionen auf trockenem Wege.

Die neutralen Salze der Alkalien schmelzen schwer, ohne Zersetzung (Na_2SO_4 bei 1066°, K_2SO_4 bei 884°); die sauren Sulfate schmelzen sehr leicht (KHSO_4 bei 200°) unter Abgabe von Wasser und von SO_3 bei ca. 350° (vgl. S. 120).

Die Sulfate der alkalischen Erden und des Bleies erleiden beim Erhitzen mit der Bunsenflamme keine Zersetzung. Die übrigen Sulfate werden mehr oder weniger stark zersetzt.

Quantitative Zersetzung tritt ein beim Glühen mit Kieselsäure:



Alle Sulfate geben beim Erhitzen mit Soda auf der Kohle Natriumsulfid, das auf blankes Silber gebracht und mit Wasser befeuchtet, einen schwarzen Fleck von Silbersulfid erzeugt, Heparreaktion.