Säuren des Schwefels.

Schwefelsäure, SO_4H_2 und **Sulfate,** $SO_4\overset{I}{M}_2$.

Sulfatjon SO_4''

Versuchsmaterial: *Natriumsulfat* (*Glaubersalz*),

$SO_4Na_2 + 10\,H_2O$.

*Eine verdünnte Lösung von Natriumsulfat wird mit *Salzsäure* 153
stark angesäuert und mit *Baryumchlorid* versetzt. Weißer, in allen Säuren unlöslicher, pulveriger Niederschlag von *Baryumsulfat*.

$$SO_4Na_2 + BaCl_2 = SO_4Ba + 2\,NaCl.$$
$$SO_4'' + Ba^{\cdot\cdot} = SO_4Ba.$$

(Umkehrung von Versuch 128.)

Die Reaktion genügt zum Nachweis der Schwefelsäure in allen Fällen; nur achte man darauf, daß die Reaktion der zu prüfenden Flüssigkeit *stark sauer* sei oder daß *stark angesäuert* werde. Aus *neutralen* oder gar alkalischen Flüssigkeiten fällt Chlorbaryum nämlich Niederschläge der verschiedensten Art.

Der einzige Baryumniederschlag, der in Säuren unlöslich ist, wie das Baryumsulfat, ist das aus Kieselfluorwasserstoffsäure SiF_6H_2 (oder deren Salzen) mit Baryumsalzen sich bildende *Baryumsilikofluorid* SiF_6Ba. Eine Verwechslung dieses nur *in seltenen Fällen* zu beobachtenden Niederschlags mit Baryumsulfat ist jedoch leicht zu vermeiden. Das Baryumsalz des Kieselfluorwasserstoffs stellt, unter dem Mikroskop betrachtet, gut ausgebildete, größere Kristalle dar, während das Baryumsulfat als ein sehr feiner, körniger Niederschlag ohne kristallinische Struktur erscheint.

Schweflige Säure, SO_3H_2 und **Sulfite,** $SO_3\overset{I}{M}_2$.

Sulfitjon SO_3''.

Wie die Schwefelsäure ist auch die Schwefligsäure eine zweibasische Säure; sie bildet daher zwei Reihen Salze, die *primären Sulfite*, $SO_3H\overset{I}{M}$, auch saure schwefligsaure Salze genannt, und die sekundären Sulfite, $SO_3\overset{I}{M}_2$, auch als neutrale schwefligsaure Salze bezeichnet. Die Schwefligsäure, SO_3H_2, existiert nur in wässeriger Lösung. Versucht man sie aus derselben zu isolieren, so zerfällt sie in Wasser und das bei gewöhnlicher Temperatur gasförmige *Anhydrid der schwefligen Säure*, SO_2.

Versuchsmaterial: *Natriumsulfit*, SO_3Na_2.

1. Die Lösung des Salzes wird mit verdünnter Schwefelsäure 154
im Überschuß versetzt. Es entwickelt sich, besonders beim

Erwärmen, *Schwefligsäureanhydrid*, SO_2, charakterisiert durch den bekannten erstickenden Geruch des verbrennenden Schwefels.

$$SO_3Na_2 + SO_4H_2 = SO_4Na_2 + H_2O + SO_2$$
$$SO_3'' + 2\,H\cdot = H_2O + SO_2.$$

155 2. Die schweflige Säure SO_3H_2 geht sehr leicht durch Oxydation in Schwefelsäure SO_4H_2 über. Schon der Sauerstoff der Luft bewirkt diese Oxydation, und daher kommt es, daß Lösungen von freier Schwefligsäure sowie von Sulfiten nach kurzer Zeit mehr oder weniger Schwefelsäure bzw. Sulfate enthalten.

Benutzt man nun zur Oxydation der schwefligen Säure *gefärbte* Substanzen, die bei der eigenen Reduktion in *farblose* oder *anders gefärbte* Körper übergehen, so lassen sich dadurch diese Oxydations- bzw. Reduktionserscheinungen *sichtbar* machen. Hierauf beruhen die wichtigsten Reaktionen der schwefligen Säure.

Man versetze die Lösung des Natriumsulfits

a) mit angesäuerter Jodlösung (einer Lösung von freiem Jod in wässeriger Jodkaliumlösung). Die braune Jodlösung wird unter Bildung von Schwefelsäure farblos.

$$J_2 + SO_3H_2 + H_2O = 2\,JH + SO_4H_2.$$

b) mit angesäuerter Kaliumpermanganatlösung. Unter Bildung von Schwefelsäure einerseits, farblosem Manganoxydulsalz anderseits verschwindet die rote Farbe des Permanganats.

$$2\,MnO_4K + 5\,SO_2 + 2\,H_2O = SO_4K_2 + 2\,SO_4Mn + 2\,SO_4H_2,$$

oder, wenn man des besseren Überblicks halber, lediglich die *Anhydride* der reagierenden Säuren in Betracht zieht:

$$Mn_2O_7 + 5\,SO_2 = 2\,MnO + 5\,SO_3.$$

c) mit angesäuerter Lösung von Kaliumdichromat. Die rote Farbe des letzteren macht einer grünen des Chromisalzes Platz. (Umkehrung von Versuch 89.)

$$Cr_2O_7K_2 + 3\,SO_2 + SO_4H_2 = SO_4K_2 + (SO_4)_3Cr_2 + H_2O,$$

oder, entsprechend formuliert wie in b):

$$2\,CrO_3 + 3\,SO_2 = Cr_2O_3 + 3\,SO_3.$$

Schwefligsaures Natron findet seiner fäulnis- und gärungshemmenden Eigenschaften wegen für sich wie im Gemisch mit anderen Stoffen Anwendung als „Konservesalz", für Fleisch, Nahrungsmittel usw., und unterliegt deswegen häufig dem analytischen Nachweis.

Freie, meist durch direkte Verbrennung von Schwefel erzeugte schweflige Säure dient zur Reinhaltung von Konservengläsern, leeren Wein- und Bierfässern, zur Erhaltung von Hopfen usw.

Unterschweflige Säure bzw. Thiosulfate $S_2O_3M_2$.

Thiosulfatjon S_2O_3''.

Die Salze der unterschwefligen Säure sind alle, bis auf das schwerlösliche Baryum-, Blei- und Silberthiosulfat, in Wasser leicht löslich. Sie sind im allgemeinen auch beständig. *Sehr unbeständig* ist aber die *freie Säure* $S_2O_3H_2$, die, sobald man sie aus ihren Salzen in Freiheit zu setzen versucht, sofort zerfällt.

Versuchsmaterial: *Natriumthiosulfat* (*Natriumhyposulfit*),

$S_2O_3Na_2 + 5$ aq.

*1. Man versetze eine Lösung von Natriumthiosulfat mit *Salzsäure* oder auch einer anderen Säure. Die Lösung trübt sich alsbald — die Dauer der dazu nötigen Zeit hängt ab von der Salz- und Säurekonzentration — durch Abscheidung von weißem *Schwefel*; die Flüssigkeit enthält dann *schweflige Säure*. 156

$$S_2O_3Na_2 + 2\,HCl = SO_2 + S + 2\,NaCl + H_2O.$$

Es ist klar, daß eine *angesäuerte* Lösung eines Thiosulfates hiernach sämtliche Reaktionen der schwefligen Säure (154. 155) geben muß. Die *Schwefel*abscheidung beim Ansäuern läßt hingegen Thiosulfate von Sulfiten unterscheiden.

2. *Natriumthiosulfat* entfärbt die braune Jodlösung. Es bildet sich *Natriumtetrathionat* und *Natriumjodid*, beides farblose Salze. 157

$$2\,S_2O_3Na_2 + J_2 = S_4O_6Na_2 + 2\,NaJ.$$
$$2\,S_2O_3'' + J_2 = 2\,J' + S_4O_6''.$$

Diese Reaktion ist *sehr wichtig*. Auf ihr beruht die Messung des freien Jods bei den jodometrischen Methoden (siehe bei Maßanalyse).

*3. Die Lösung eines Alkalithiosulfats färbt sich bei Zusatz von Eisenchlorid *rotviolett*. (*Charakteristisch für Thiosulfate*.) 158

Die Reaktion geht rasch vorüber; nach einiger Zeit ist die Lösung farblos und enthält dann neben Natriumtetrathionat *Ferrochlorid*.

$$2\,S_2O_3Na_2 + 2\,\overset{III}{FeCl_3} = 2\,NaCl + 2\,\overset{II}{FeCl_2} + S_4O_6Na_2.$$

Schwefelwasserstoff H_2S.

Schwefeljon S''.

Die wässerige Lösung des Schwefelwasserstoffgases stellt die Lösung einer äußerst *schwachen* Säure dar. Fast der ganze Schwefelwasserstoff ist darin in Form der undissoziierten Molekel H_2S enthalten, das Schwefeljon S'' hingegen ist nur spärlich vertreten. Die löslichen Salze des Schwefelwasserstoffs, die Sulfide, sind aber, wie alle Salze, in ihrer Lösung stark dissoziiert: *ihre Lösungen enthalten viel S''jon.*

Der Nachweis des Schwefelwasserstoffs in seinen Verbindungen beruht meist darauf, ihn durch stärkere Säuren in Freiheit zu setzen und an seinen charakteristischen Eigenschaften zu erkennen.

159 1. Man versetze eine verdünnte Lösung von *Natriumsulfid* oder *Ammoniumsulfid* mit *Salzsäure*. Der freigewordene Schwefelwasserstoff

$$(NH_4)_2S + 2\,HCl = 2\,NH_4Cl + H_2S$$

ist leicht zu erkennen

a) am *Geruch* (Vorsicht, wegen der Giftigkeit des Gases),

b) an der *Schwärzung*, die ein mit Bleilösung (am besten *alkalischer*) getränktes Papier erleidet, das man über die Öffnung des Reaktionsgefäßes hält.

160 2. Man versetze eine verdünnte Lösung von *Schwefelwasserstoff* mit einigen Tropfen einer Lösung von *Nitroprussidnatrium*: es verändert sich zunächst nichts. Man füge einige Tropfen *Natronlauge* hinzu und führe dadurch den freien H_2S in Na_2S über: es entsteht eine schön *rotviolette* Färbung. Nitroprussidnatrium ist also ein *Reagenz auf S''jon*, nicht auf H_2S (siehe oben).

Mittels dieser Reaktion kann also „*freier Schwefelwasserstoff*" von „*gebundenem*", d. h. in Form löslicher Sulfide vorhandenem Schwefelwasserstoff unterschieden werden. —

Das Reagenz *Nitroprussidnatrium*, $Fe(CN)_5(NO)Na_2 + 2\,aq$, ein roter, kristallisierter, dem roten Blutlaugensalz äußerlich ähnlicher Körper, wird erhalten durch Oxydation des Ferrocyannatriums mit Salpetersäure.