



Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie

Qualitative Analyse

Treadwell, Frederick P.

Leipzig [u.a.], 1948

Schwefelwasserstoffsäure

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

vorsichtigen Überschichtung dieser Lösung mit etwa 20 Tropfen Ammoniak tritt an der Berührungsstelle der beiden Flüssigkeiten ein roter Ring auf und beim Umschütteln erscheint die ganze Flüssigkeit rosa bis rot. Da die verdünnten Lösungen des Reagens veilchenblau fluoreszieren, muß man die Farbe in durchfallendem Lichte beobachten. Die Empfindlichkeit der Reaktion ist nach Riegler 10^{-8} .

12. Diphenylamin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, wird durch salpetrige Säure intensiv blau gefärbt. Salpetersäure und andere oxydierende Substanzen wie Selensäure, Chlorsäure, Ferri-chlorid etc. geben dieselbe Reaktion (vgl. Salpetersäure).

13. Brucin, in konzentrierter Schwefelsäure gelöst, gibt nach G. Lunge und A. Lwoff,¹⁾ keine Rotfärbung mit Nitrose.

Trockenes, mehrmals umkristallisiertes Silbernitrit mit einem Silbergehalt von 70·05% (Theorie = 70·09) gab, mit Brucinreagens in Kohlensäureatmosphäre übergossen, eine schwache, aber immerhin deutliche Salpetersäurereaktion, weil das Silbernitrit jedenfalls noch meßbare Spuren Silbernitrat enthielt. Als aber 15 mg desselben Silbernitrits in Wasser gelöst, mit der äquivalenten Menge NaCl versetzt und auf ein Liter verdünnt wurden, entstand eine Natriumnitritlösung, wovon 1 ccm tropfenweise, unter beständigem Umrühren zu ca. 4 ccm konzentrierter Schwefelsäure gesetzt, eine Nitrose lieferte, welche mit einem Tropfen Brucinreagens keine Spur von Rotfärbung zeigte. Setzte man aber dieser Lösung eine Spur Salpetersäure zu, so trat deutliche Rotfärbung ein.

Das Brucin ist also, bei Gegenwart von salpetriger Säure, ein Reagens auf Salpetersäure.

Über das Verhalten der salpetrigen Säure zu Hydrazin vgl. S. 80, zu Hydroxylamin vgl. S. 76 und zu Harnstoff vgl. S. 406.

Schwefelwasserstoffsaure H_2S .

Vorkommen. Der Schwefelwasserstoff findet sich in den Exhalationen von Vulkanen und in vielen Mineralquellen (Schwefelwasser). Er entsteht bei der Fäulnis²⁾ von schwefelhaltigen organischen Substanzen und bei der Hydrolyse von schwefelhaltigen Eiweißkörpern.

Im Laboratorium stellt man ihn her durch Zersetzen von Sulfiden (meistens Schwefeleisen, wegen seiner Billigkeit und Beständigkeit) mit verdünnter Schwefelsäure oder Salzsäure.

¹⁾ Z. f. angew. Chem. 1894, 345.

²⁾ Über die Reduktion von Sulfaten zu Schwefelwasserstoff durch Schwefelbakterien vgl. B. M. Duggeli, Die Schwefelbakterien. Neujahrsblatt der Naturf.-Ges., Zürich (1919).

Eigenschaften. Der Schwefelwasserstoff ist ein farbloses, nach faulen Eiern riechendes Gas. Es ist löslich in Wasser: 1 Volum Wasser löst sein zwei- bis dreifaches Volumen Schwefelwasserstoff, eine gesättigte Schwefelwasserstofflösung (bei 25° C) ist etwa 0·1 molar, an H_2S , während sie bei 90° C noch zirka 0·01 molar ist.

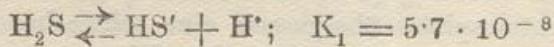
Bei längerem Stehen wird der Schwefelwasserstoff durch den Luftsauerstoff oxydiert, wobei Schwefel abgeschieden wird, der die Lösung trübt:



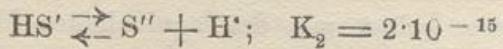
Schwefelwasserstoff brennt an der Luft mit bläulicher Flamme, wobei Wasser und Schwefeldioxyd entsteht:



Die Schwefelwasserstoffsäure ist eine sehr schwache, zweibasische Säure. Sie dissoziiert nach:

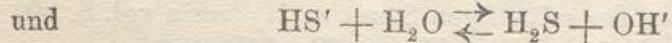


und nur sehr wenig nach:



Die Schwefelwasserstoffsäure ist also etwas schwächer als die Kohlensäure.

Die löslichen Sulfide sind in wässriger Lösung weitgehend elektrolytisch dissoziiert. Das primär gebildete Sulfidion S'' ist in mäßig alkalischer Lösung nicht beständig, sondern reagiert mit Wasser hydrolytisch unter Bildung folgender Gleichgewichte:



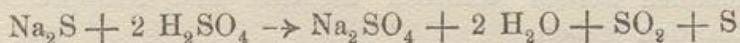
In Schwefelammonium können wir entsprechend diesen Gleichgewichten als charakteristisches Ion HS' annehmen, in Alkalisulfidlösungen $HS' + OH^-$. Erst in ganz stark alkalischer Lösung wird merklich das Ion S'' gebildet.

Löslichkeitsverhältnisse der Sulfide. Die Sulfide der Alkalien sind leicht löslich. Die wichtigsten schwer löslichen Sulfide bilden die Schwermetallkationen. Viele derselben, besonders die dunkel gefärbten Sulfide der Eisen- und Platinmetalle zeigen ausgesprochene Alterungerscheinungen, d. h. das gefällte Sulfid vermindert seine Löslichkeit beim Stehen auf Grund von Polymerisationsvorgängen. Je nach der Bildungsweise der Sulfide ist daher ihre Löslichkeit außerordentlich verschieden. In wässriger Lösung werden die schwerst löslichen Sulfide von den positivsten Schwermetallen gebildet. Durch oxydative Behandlung, z. B. mit Königswasser, werden alle Sulfide gelöst.

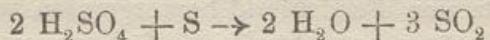
Reaktionen auf nassem Wege.

1. Verdünnte Schwefelsäure zersetzt die wasserlöslichen und auch viele wasserunlöslichen Sulfide unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff.

2. Konzentrierte Schwefelsäure zersetzt alle Sulfide in der Wärme unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Abscheidung von Schwefel:



Aber auch der Schwefel geht durch längeres Erhitzen mit der Schwefelsäure schließlich ganz in Schwefeldioxyd über:



3. Silbernitrat erzeugt eine schwarze Fällung von Schwefelsilber:



In verdünnter, kalter Salpetersäure löst sich das Schwefelsilber nicht, wohl aber beim Kochen.

4. Bariumchlorid erzeugt keine Fällung.

5. Bleisalze erzeugen eine schwarze Fällung von Bleisulfid. Aus schwer löslichen Sulfiden wird der Schwefelwasserstoff mit verdünnter Salzsäure beim Erhitzen freigesetzt, wenn man zugleich mit einem unedlen Metall (Zn, Cd oder Sn, am besten in Form eines groben Pulvers) das Schwermetallion des Sulfids reduziert.

So wird z. B. beim Erhitzen von Zinnober (HgS) in verdünnter Salzsäure in Gegenwart von etwas Zinkgries der Schwefelwasserstoff leicht in Freiheit gesetzt, während das Quecksilber zu Metall reduziert wird. Man prüft die entweichenden Dämpfe mit Bleiacetatpapier.

Wird die Zersetzung mit Schwefelsäure ausgeführt, so muß die Konzentration unter 4n bleiben, weil sonst durch das vorhandene Zink kleine Mengen Schwefelwasserstoff aus der Schwefelsäure gebildet werden.

6. Nitroprussidnatrium $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \text{Na}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wird durch Alkali- und Ammonsulfid intensiv violett gefärbt. Wirksam hiebei sind die Ionen HS' , während freier Schwefelwasserstoff die Färbung nicht gibt. Diese Reaktion ist weniger empfindlich als die Bildung von Bleisulfid.

7. Methylenblau. Diese von Emil Fischer¹⁾ empfohlene Reaktion ist die empfindlichste aller Schwefelwasserstoffreaktionen. Sie eignet sich vorzüglich, um Spuren von Schwefelwasserstoff in Mineralwässern nachzuweisen, wenn alle anderen Reaktionen versagen.

¹⁾ B. 16, 2234 (1886).

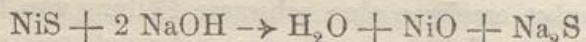
Die auf Schwefelwasserstoff zu prüfende Flüssigkeit versetzt man mit $\frac{1}{10}$ ihres Volums an konzentrierter Salzsäure, fügt eine schwache Messerspitze voll Dimethylparaphenyldiaminsulfat ($\text{NH}_2 - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{N}(\text{CH}_3)_2 \cdot \text{SO}_4\text{H}_2$) hinzu, röhrt um bis zur Lösung und setzt dann 1 bis 2 Tropfen einer verdünnten Ferrichloridlösung zu.¹⁾

Bei Anwesenheit von nur 0.0182 mg Schwefelwasserstoff im Liter konnte nach halbstündigem Stehen die Blaufärbung deutlich wahrgenommen werden, während Bleisalze und Nitroprussidnatrium keine Reaktion gaben.

Ist zu wenig Salzsäure zugegen, so entsteht eine Rotfärbung, welche durch Dimethylphenyldiamin in schwach saurer Lösung auf Zusatz von Ferrichlorid hervorgerufen wird. Bei Gegenwart von viel Salzsäure entsteht die Rotfärbung nicht.

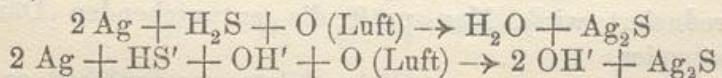
8. Oxydationsmittel wie Halogene, Salpetersäure, Chromate, Permanganate, Ferrisalze u. a. m. zersetzen den Schwefelwasserstoff unter Abscheidung von Schwefel.

Um in unlöslichen Sulfiden den Schwefel nachzuweisen, schmilzt man sie mit etwas Ätznatron (auf einem Porzellantiegeldeckel), wobei man lösliches Natriumsulfid erhält:



Nebenbei bildet sich stets Sulfat, aber es entsteht immer so viel Alkalisulfid, daß man mit dem wässrigen Auszug der Schmelze alle obigen Reaktionen ausführen kann.

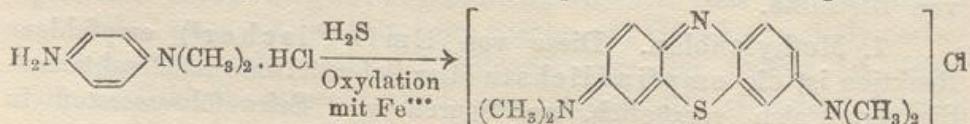
9. Metallisches Silber wird sowohl durch freien Schwefelwasserstoff als auch durch lösliche Sulfide geschwärzt (Heparreaktion):



Fehlt Sauerstoff oder Wasser, so findet keine Sulfidbildung statt. Ein Silberblech, das 14 Stunden in einem schwefelwasserstoffhaltigen Säuerling hängen blieb, war vollkommen blank und zeigte nicht einmal die Spur einer Bräunung; dagegen lief dasselbe nach kurzem Verweilen an der Luft braun an.

Vollkommen trockener Schwefelwasserstoff wirkt auch bei

¹⁾ Die Bildung des Methylenblaus erfolgt nach der Gleichung:



Der in [] Klammern geschriebene Komplex ist mit seinem doppelt gebundenen Methylstickstoff ein positives Kation gegenüber dem außer der Klammer stehenden negativen Chlorion.

Gegenwart von trockenem Sauerstoff bei gewöhnlichen Temperaturen nur langsam auf Silber ein, momentan dagegen, wenn eine Spur Wasser zugegen ist.

Verhalten der Sulfide beim Erhitzen.

Die meisten Sulfide bleiben, wenn sie bei Luftabschluß erhitzt werden, unverändert; Arsen- und Quecksilbersulfid sublimieren.

Die Polysulfide spalten Schwefel ab, der sublimiert. Platin- und Goldsulfid spalten Schwefel ab und hinterlassen Metall. Bei Luftzutritt erhitzt, entwickeln alle Sulfide Schwefel-dioxyd, leicht am Geruch zu erkennen.

Der Nachweis von Schwefel in Nichtelektryten geschieht meistens durch Erhitzen der Substanz im Glasrohr mit metallischem Natrium (vgl. Seite 295) und Prüfen des wässerigen Auszugs der Schmelze mittels Nitroprussidnatrium (vgl. Seite 341) oder man säuert den Glührückstand mit verdünnter Salzsäure an und prüft das entweichende Gas mittels Bleiacetatpapier auf Schwefelwasserstoff.

Sehr sicher ist folgender Nachweis des Schwefels. Man führt denselben in Schwefelsäure über, deren Anwesenheit man mittels Bariumchlorid in saurer Lösung konstatiert. Die Überführung des Schwefels in Schwefelsäure geschieht am sichersten nach der Methode von Carius durch Erhitzen der Probe mit konzentrierter Salpetersäure unter Druck im Rohr oder aber, bei schwerflüchtigen, schwefelarmen Substanzen, durch Schmelzen mit Natriumperoxyd im Nickeltiegel. Da aber häufig diese Oxydation explosionsartig erfolgt, so wendet man das Natriumperoxyd nicht in reinem Zustand an, sondern vermischt mit Natrium-Kaliumkarbonat, wodurch die Verbrennung weniger heftig, aber doch vollständig vor sich geht. Man mischt 1 Teil der Substanz (0·1—5 g je nach dem Schwefelgehalt) mit 10 Teilen Natrium-Kaliumkarbonat und 3 Teilen Natriumperoxyd in einem Nickeltiegel, der von einer durchlochten, schiefgestellten Asbestscheibe¹⁾ getragen wird und schmilzt 5—10 Minuten. Nach dem Erkalten löst man die Schmelze in Wasser, filtriert, säuert das Filtrat mit Salzsäure an und prüft mit Bariumchlorid auf Schwefelsäure.

Schwefel S. At.-Gew. = 32·06.

	Dichte	Atomvolumen	Schmelzpunkt	Siedepunkt
rhombisch	2·07	15·3	112·8°	444°
monoklin	1·96	16·3	119°	444°
amorph	1·92	16·3	—	444°

¹⁾ Um die schwefelhaltigen Flammengase fernzuhalten.