



UNIVERSITÄTS-  
BIBLIOTHEK  
PADERBORN

# **Kurzes Lehrbuch der analytischen Chemie**

Qualitative Analyse

**Treadwell, Frederick P.**

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

Schwefel

---

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

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 Schwefeldioxyd, leicht am Geruch zu erkennen.

Der Nachweis von Schwefel in Nichtelektrolyten 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 Asbestscheibe<sup>1)</sup> 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°

<sup>1)</sup> Um die schwefelhaltigen Flammengase fernzuhalten.



Ordnungszahl 16; Umwandlungspunkt  $S_{\text{rhomb.}}/S_{\text{monokl.}} \quad 95^\circ$ ;

Wertigkeit 2, 4, 6; Normalpotential  $S_{\text{fest}}/S'' = \text{ca.} - 0.55$ .

Vorkommen. Wird im freien Zustand aus vulkanischen Exhalationen abgeschieden, ebenso findet man ihn in der Nähe von Schwefelquellen als Oxydationsprodukt des Schwefelwasserstoffs. In der Hauptmenge findet er sich in der Natur gebunden als Sulfat und Sulfid.

Der kristallisierte Schwefel zeigt einen Umwandlungspunkt: bis zu  $95^\circ$  ist die rhombische Modifikation stabil, über dieser Temperatur die monokline. Während die kristallisierten Formen des Schwefels in Schwefelkohlenstoff sehr leicht löslich sind (ca. 30 g Schwefel in 100 g der gesättigten Lösung), ist der amorphe Schwefel infolge Polymerisation in Schwefelkohlenstoff unlöslich. Die im Handel vorkommenden Schwefelblumen bestehen aus einem Gemisch von kristallinem und amorphem Schwefel, und sind daher in Schwefelkohlenstoff nur teilweise löslich.

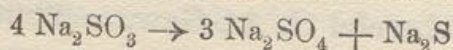
Häufig wird im Gang der Analyse durch Oxydation von Schwefelwasserstoff der Schwefel in fein verteiltem Zustand als weiße Schwefelmilch erhalten: durch Zersetzung des Thiosulfat erhält man Schwefelmilch von gelber Farbe. Aus solchen hoch dispersen Lösungen kann der Schwefel nicht mit Schwefelkohlenstoff extrahiert werden; oft kann er durch Zusatz von Salzen, oder durch Kochen ausgesalzt werden, die vollständige Koagulation tritt aber meist erst beim Eindampfen ein.

Durch Kochen mit Königswasser oxydiert sich aller Schwefel langsam zu Sulfat.

An der Luft verbrennt der Schwefel mit blauer Flamme zu  $\text{SO}_2$ , das vierwertig positiven Schwefel enthält. In Gegenwart von Katalysatoren ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , Pt etc.) geht die Oxydation leicht weiter bis zur sechswertig positiven Stufe, die im  $\text{SO}_3$  erreicht ist.

Mit Metallen reagiert der Schwefel zum Teil sehr energisch beim Erhitzen unter Bildung von Sulfiden. Auch der Schwefelwasserstoff bildet sich leicht aus Wasserstoffgas und Schwefeldampf bei gelindem Erhitzen. Der Sulfidschwefel ist zweifach negativ.

Während Alkalisulfite beim Glühen in Sulfid und Sulfat zerfallen:



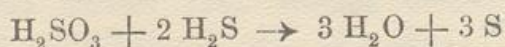
sind andererseits die Sauerstoffsäuren des Schwefels neben Schwefelwasserstoff nicht beständig. Schwefelwasserstoff wird von konzentrierter Schwefelsäure zu Schwefel und Dioxyd oxydiert:



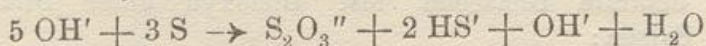
<sup>1)</sup> Schwefelwasserstoffgas darf also nicht mit konzentrierter Schwefelsäure getrocknet werden.



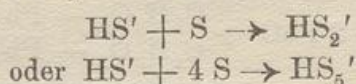
Sowie das Schwefeldioxyd feucht wird, reagiert es weiter mit Schwefelwasserstoff nach:



In Wasser ist der Schwefel unlöslich, dagegen löst er sich in heißem Alkalihydroxyd unter Bildung von Thiosulfat und Sulfid:



In Alkalisulfiden löst sich der Schwefel in der Wärme unter Bildung von Polysulfiden:

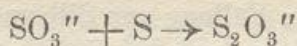


Es entstehen je nach den Bedingungen gelb gefärbte Polysulfide von verschiedenem Schwefelgehalt. Die höheren Sulfide zersetzen sich beim Stehen wieder, unter Abscheidung von Schwefel. Analog zu den Verhältnissen bei den Sulfiden (siehe S. 340) wollen wir die charakteristischen Ionen für Ammondisulfid  $\text{HS}_2'$  und für Natriumdisulfid  $\text{HS}_2' + \text{OH}'$  annehmen. Das Ion  $\text{S}_2''$  ist nur in stark alkalischer Lösung anzunehmen.

Die diesen Salzen zugrunde liegenden Säuren sind:

Hydrodisulfid  $\text{H}_2\text{S}_2$  bewegliche blaßgelbe Flüssigkeit, siedet bei  $75^\circ$ , spezifisches Gewicht 1.37. Wird hergestellt aus Polysulfid mit großem  $\text{HCl}$ -Überschuß. Daneben entsteht das Hydrotrisulfid,  $\text{H}_2\text{S}_3$ , Schmelzpunkt  $-53^\circ$ . Durch Erwärmen, Licht oder Spuren Alkali erfolgt Zersetzung unter Abscheidung von amorphem Schwefel und Bildung von Schwefelwasserstoff.

Auch in Alkalisulfiten ist der Schwefel unter Bildung von Thiosulfat löslich:



### Essigsäure $\text{CH}_3\text{COOH}$ .

Die Essigsäure findet sich in manchen Pflanzensäften, teils frei, teils als Kalium- oder Calciumsalz.

Sie entsteht durch trockene Destillation von Holz und durch Oxydation von Alkohol.

Die wasserfreie Essigsäure (auch Eisessig genannt) erstarrt unterhalb  $+16.5^\circ \text{C}$  zu farblosen glänzenden Blättchen. Sie riecht stechend, ähnlich dem Schwefeldioxyd, und ist mit Wasser, Alkohol und Äther in jedem Verhältnis mischbar. Siedepunkt  $= 118^\circ \text{C}$ .

Die Essigsäure ist eine schwache einbasische Säure; ihre Dissoziationskonstante beträgt bei  $18^\circ \text{C}$   $1.8 \cdot 10^{-5}$ ; ihre Alkalisalze