

Verbindungen des Schwefels mit dem Wasserstoff.

Es gibt mehrere Verbindungen des Schwefels mit dem Wasserstoff; nur eine ist gut untersucht, das ist H_2S , der Schwefelwasserstoff. Die anderen Verbindungen sind Polysulfide des Wasserstoffs von der Formel H_2S_n , in der n zwischen 2 und 5 schwankt. Es sind wenig bekannte, unwichtige Körper.

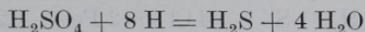
Schwefelwasserstoff H_2S .

Molekulargewicht 33,83.

209. Schwefelwasserstoff findet man in der Natur; man trifft ihn in gewissen Mineralwässern (Schwefelquellen: Aachen, Bagnères usw.). Außerdem ist er ein Fäulnisprodukt organischer, schwefelhaltiger Stoffe (faule Eier, Mist).

Schwefel und Wasserstoff können sich direkt in der Wärme verbinden. Man erhält Schwefelwasserstoff, wenn man ein Gemisch von Wasserstoff und Schwefeldämpfen durch eine geheizte Röhre strömen läßt. Der Vorgang ist reversibel und daher unvollständig.

Schwefelwasserstoff entsteht auch durch die Einwirkung von naszierendem Wasserstoff auf gewisse sauerstoffhaltige Schwefelverbindungen wie die konzentrierte Schwefelsäure (vgl. 77)



Man stellt Schwefelwasserstoff durch Einwirkung von Chlorwasserstoff oder verdünnter Schwefelsäure auf Schwefeleisen dar:



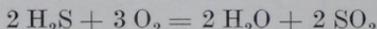
Die Reaktion geht in der Kälte vor sich, der gasförmige Schwefelwasserstoff entweicht.

210. Schwefelwasserstoff ist ein farbloses Gas von widerlichem Geruch (nach faulen Eiern). Er ist außerordentlich giftig. Er ist in Wasser löslich, das das Dreifache seines Volumens absorbiert. Man kann ihn unter einem Druck von 15 Atmosphären bei $+10^0$ verflüssigen. Bei -61^0 kocht er.

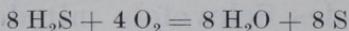
Die Affinität des Schwefels zum Wasserstoff ist gering; die Bildung eines Grammmoleküls Schwefelwasserstoff entwickelt nur 2700 Kalorien, daher dissoziiert dieses Gas auch leicht. Läßt man es

durch eine erhitzte Glasröhre strömen, so beobachtet man hinter der erhitzten Stelle die Bildung eines gelben Schwefelabsatzes.

Schwefelwasserstoff ist brennbar; er entzündet sich leicht bei etwas erhöhter Temperatur. Das wird durch die Dissoziation verursacht. Der gebildete Schwefel entzündet sich (vgl. 207) und entzündet den Schwefelwasserstoff. Findet die Verbrennung in Luftüberschuß statt, so bilden sich Wasser und Schwefligsäureanhydrid:

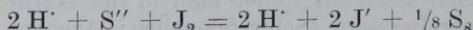


Fehlt es an Luft, wie das der Fall, wenn Schwefelwasserstoff unter einer Glocke verbrennt, so brennt nur der Wasserstoff, Schwefel setzt sich ab:



Da die Zerlegung des Schwefelwasserstoffs keinen beträchtlichen Energieaufwand erfordert, so gibt er seinen Wasserstoff leicht an Körper ab, die stärkere Affinität zu ihm besitzen. Er ist daher ein energisches Reduktionsmittel. Dieses Reduktionsvermögen gibt sich vor allem in wässriger Lösung kund.

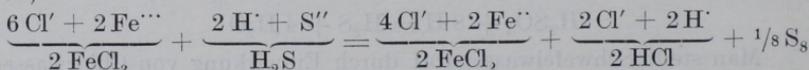
Schwefelwasserstoff ionisiert sich in Lösung unter Bildung von $2 \text{H}' + \text{S}''$. Nun hält das Schwefelion nur schwach seine elektrische Ladung fest; daher gibt es sie auch leicht an andere Körper ab, deren Ionisationsbestreben stärker hervortritt, während molekularer Schwefel ausfällt. So wirkt Jod auf das Schwefelion ein:



Schwefelwasserstoff geht in Jodwasserstoff über.

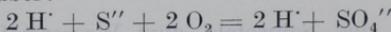
Reduktionen vermittelt Schwefelwasserstoffs lassen sich also auf einen Verlust der negativen Elektronen des Schwefelions zurückführen.

Statt sich an ein Atom mit ausgesprochener Elektro-Affinität zu binden, können diese negativen Elektronen auch einem wenig elektropositiven Ion positive Elektronen entziehen. Das findet namentlich für das Ferriion Fe''' statt, das leicht ein Elektron abgibt und sich in Ferroion umwandelt (vgl. Bildungswärme der Ionen Fe'' und Fe''' 191):



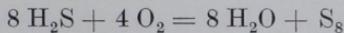
Später wird sich zeigen, daß die Vorgänge der Reduktion, die zwischen Ionen vor sich gehen, fast alle den gleichen Mechanismus besitzen; das reduzierende Ion gibt negative elektrische Ladungen ab oder entzieht positive elektrische Ladungen.

Manchmal wirkt das Schwefelion als Reduktionsmittel, indem es den Sauerstoff bindet, um sich in das viel beständigere SO_4'' -Ion umzuwandeln. So verhält es sich dem atmosphärischen Sauerstoff gegenüber. Schwefelwasserstofflösungen, der Luft ausgesetzt, gehen teilweise in Schwefelsäure über:

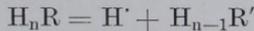


Nicht ionisierter Schwefelwasserstoff kann übrigens gleichfalls als Reduktionsmittel wirken. Man beobachtet namentlich, daß in den der

Luft ausgesetzten Lösungen neben Schwefelsäure ein Niederschlag von Schwefelmilch entsteht:

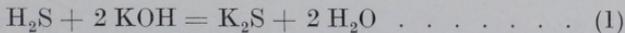


211. Schwefelwasserstoff ist eine zweibasische Säure; er kann sich also in zwei Stufen ionisieren, in deren erster die Ionen $\text{H}' + \text{SH}'$ entstehen; das Ion SH' kann sich seinerseits ionisieren in $\text{S}' + \text{H}'$. Es ist eine allgemeine Tatsache, daß polybasische Säure H_nR sich zuerst wesentlich wie einbasische Säuren ionisieren nach dem Schema:



Das Ion $\text{H}_{n-1}\text{R}'$ ionisiert sich dann seinerseits in $\text{H}' + \text{H}_{n-2}\text{R}''$ usw. Aber die zweite Stufe der Ionisation, noch mehr die dritte, wenn die Säure dreibasisch ist, geht immer schwieriger vor sich und immer weniger vollständig. Eine mehrbasische Säure verhält sich seinem ersten Wasserstoffatom gegenüber im Vergleich zu dem zweiten usw. als stärkere Säure. Die Zerlegung der Ionen $\text{H}_{n-1}\text{R}'$, $\text{H}_{n-2}\text{R}''$ geht um so leichter vor sich, je stärker die Säure H_nR ist.

212. Schwefelwasserstoff ist eine schwache Säure; seine erste Ionisationsphase ist nicht gerade sehr deutlich; sie erreicht in $1/16$ Normallösung noch nicht $1/2$ ‰. Die zweite Phase ist so unbedeutend, daß sie nicht genau gemessen werden kann, wengleich sie nicht gleich Null ist. Wenn man Schwefelwasserstoff auf überschüssiges Kaliumhydrat einwirken läßt, erhält man tatsächlich neutrales Schwefelkalium.

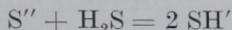


Beide Wasserstoffatome des Schwefelwasserstoffs gehen also in Wasser über, sind also ionisierbar (vgl. 193).

Diese Umsetzung geht vor sich, wenn man einen Schwefelwasserstrom in eine Kalilösung einleitet. Bei weiterer Einwirkung von Schwefelwasserstoff verwandelt sich das neutrale in saures Sulfid:

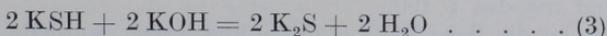


oder bei Zerlegung in die reagierenden Bestandteile



Das Ion SH' ist tatsächlich beständiger als das Ion S' . Sind alle S' -Ionen in SH' -Ionen übergegangen, d. h. wenn das neutrale Sulfid sich vollständig in saures Sulfid verwandelt hat, dann ist keine weitere Einwirkung mehr möglich. Die Lösung vermag keine neuen Mengen Schwefelwasserstoffs mehr aufzunehmen.

Lassen wir also Schwefelwasserstoff in Überschuß einwirken, so werden wir schließlich das saure Sulfid erhalten. Läßt man auf diese sauren Sulfide eine Menge einer Base einwirken, die genau gleich der ist, die zur Bildung gedient hatte, so verwandelt es sich wieder in neutrales Sulfid:



Es muß bemerkt werden, daß es schwierig ist, neutrales Sulfid direkt nach Gleichung (1) zu gewinnen, denn es ist außerordentlich mühsam in das Kali ein genau bestimmtes Volum H_2S einzuführen, während man

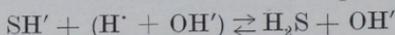
die Reaktion (2) leicht quantitativ durchführen kann, da der Überschub des Gases entweicht.

213. Die Reaktion (3) ist reversibel; Wasser zersetzt die neutralen Sulfide unter Bildung von saurem Sulfid und Metallhydroxyd. Diese Zerlegung ist ein hydrolytischer Vorgang (vgl. 201). Da die neutralen Sulfide, wie alle alkalischen Salze, fast vollständig ionisiert sind, liefern sie zahlreiche S'' -Ionen. Diese Ionen begegnen Wasserstoffionen, die das Wasser liefert, und so klein die Konzentration dieser auch sein mag, sie genügt, um dem Produkt $C_{S''} \times C_H$ einen Wert zu geben, der höher ist als derjenige, der dem Ionisationsgleichgewicht des Ion SH' entspricht $C_H \times C_{S''} = kC_{SH'}$. Daher müssen sich Schwefel- und Wasserstoffionen vereinigen zur Bildung von SH' -Ionen, aber das teilweise Verschwinden von Wasserstoffionen wird das Ionisationsgleichgewicht des Wassers vernichten. Neue Wassermoleküle ionisieren sich, die gebildeten Wasserstoffionen vereinigen sich mit den Schwefelionen, während die OH' -Ionen zurückbleiben und ihre Konzentration zunimmt; dann kommt ein Augenblick, wo sie ausreichen wird, um mit der Konzentration der Wasserstoffionen, die von der Ionisation des SH' herrühren, multipliziert ein Produkt zu liefern, das der Bedingung Genüge leistet $C_H + C_{OH'} = k'C_{H_2O}$. In diesem Augenblick ist die Bildung neuer Wasserstoffionen unmöglich geworden und die Hydrolyse hört auf. Diese Hydrolyse kann man durch die Gleichung darstellen:



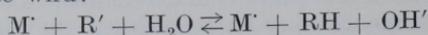
Wie man sieht, ist sie der Konzentration des Wassers und der Schwefelionen proportional. Sie wird also um so geringfügiger sein, je geringer die Wassermenge ist, in der das Sulfid gelöst ist, da unter diesen Bedingungen die Ionisation des Salzes wenig ausgesprochen und die Konzentration des Wassers verringert ist.

Auch die sauren Sulfide entgegen nicht der hydrolysierenden Einwirkung des Wassers, das genug H' -Ionen liefert, um eine merkbare Umwandlung hervorzurufen nach der Gleichung:



Daher haben die Lösungen saurer Sulfide alkalische Reaktion, die in der Gegenwart eines Überschusses von OH' -Ionen ihre Erklärung findet.

214. Im vorstehenden wurde der Besonderfall der Hydrolyse der Sulfide behandelt. Es ist klar, daß die gleiche Überlegung sich auf jedes Salz einer Säure HR anwenden läßt, wobei die allgemeine Gleichung für die Hydrolyse wird:

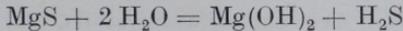


Die vier hier in Betracht kommenden Gleichgewichtsbedingungen sind die des § 199.

Ist die Base MOH schwach und löslich, so bleibt die Konzentration der OH' -Ionen gering, da sie sich meistens mit den M' -Ionen verbinden (vgl. 193), wodurch die Hydrolyse einen höheren Grad erreicht. Daher hydrolysieren sich Salze am stärksten, die sich zugleich von schwachen

Säuren und Basen ableiten. Ist noch obendrein die Base MOH wenig löslich in Wasser, so fällt sie aus; ihre Konzentration beschränkt sich also auf einen niedrigen Wert. Da das Produkt $C_M \times C_{OH}$ nicht das Löslichkeitsprodukt kC_{MOH} übersteigen kann, so kann die Konzentration der OH'-Ionen unter meßbare Grenzen herabsinken. Praktisch wird dadurch die Hydrolyse vollständig.

Das beobachtet man hauptsächlich bei dem Aluminium-, Chrom- und Magnesiumsulfid, die in Gegenwart von Wasser nicht bestehen können; dieses zersetzt sie vollständig in Schwefelwasserstoff und ausfallendes Metallhydroxyd



215. Die sauren Sulfide, manchmal auch als Hydrosulfide bezeichnet, sind nur bei den Alkalien und Erdalkalien bekannt; sie sind alle in Wasser löslich.

216. Neutrale Sulfide sind hingegen mit Ausnahme der der Alkalien alle in Wasser unlöslich. Dank dieser Unlöslichkeit können manche von ihnen durch Einwirkung des Schwefelwasserstoffs auf die entsprechenden Metallsalze abgeschieden werden. Läßt man in eine wässrige Lösung eines Salzes MR einen Strom Schwefelwasserstoff einströmen, so löst er sich auf und ionisiert sich. So schwach sie auch sein mag, so liefert die Ionisation doch eine gewisse Zahl von Schwefelionen.

Bei der Erörterung dieser Erscheinung hat man vier Gleichgewichtsbedingungen der Ionisation zu berücksichtigen:

$$C_M \times C_{R'} = k C_{MR} \quad (1)$$

$$C_{H_2S} \times C_{S''} = k' C_{H_2S} \quad (2)$$

$$C_{H'} \times C_{R'} = k'' C_{HR} \quad (3)$$

$$C_{M_2} \times C_{S''} = k''' C_{M_2S} \quad (4)$$

So geringfügig die Konzentration des Ions S'' sein mag, das erste Glied der Gleichung (4) nimmt einen Wert an, der höher ist als das Löslichkeitsprodukt $k'''s$ des Sulfids. Dieses wird daher teilweise (vgl. 197) ausfallen, und diese Abscheidung führt ein Verschwinden der M' - und S'' -Ionen herbei. Dieses Verschwinden verursacht eine neue Ionisierung von H_2S und von MR (Bedingungen 1 und 2), aber in dem Maß, wie die Ionen M' und S'' sich wieder bilden, gehen sie in das unlösliche MS über. Das Salz MR würde also vollständig in die Form MS übergehen, wenn die gleichzeitige Bildung von HR kein Hindernis sein würde. Ist HR eine starke Säure, so ist sie stark ionisiert. Die H' -Ionen werden ständig an Zahl zunehmen, und ihre wachsende Konzentration wird bei der Ionisation von H_2S ein immer größeres Hindernis bilden, denn die Konzentration der S'' -Ionen ist gegeben durch die Formel:

$$C_{S''} = \frac{k' C_{H_2S}}{C_{H_2}^2} \quad (5)$$

in der C_{H_2S} eine Konstante bedeutet, da die Lösung ständig mit H_2S gesättigt ist.

Die Konzentration der Schwefelionen nimmt also ab; wird sie gleich $C_{S''} = \frac{k_S}{C_M}$ (Bedingung 4), wobei C_M die der Löslichkeit des Sulfids entsprechende Konzentration der zurückbleibenden Ionen M bedeutet, so wird die Umwandlung stillstehen. Je stärker die Säure HR ist, desto schneller nimmt der Wert von C_S ab; die Fällung wird also um so vollständiger, je schwächer die Säure ist.

Fügt man eine starke konzentrierte Säure dem im Gleichgewicht befindlichen System zu, so vermehrt man beträchtlich die Zahl der H'-Ionen und verursacht eine fast vollständige Zurückdrängung der Ionisation des Schwefelwasserstoffs. Die Schwefelionen S'' verschwinden, die Gleichgewichtsbedingung (4) wird nicht mehr erfüllt, und eine gewisse Zahl von Molekülen des aufgelösten Sulfides wird sich ionisieren; ihre Konzentration nimmt also ab, die Lösung ist nicht mehr gesättigt, und ein mehr oder minder großer Teil des ausgefallenen Sulfids geht in Lösung. Das Sulfid kann sich sogar vollständig auflösen, wenn die Konzentration der Schwefelionen nicht mehr den Wert erreicht, der dem Löslichkeitsprodukt entspricht. Außerdem muß darauf hingewiesen werden, daß die Konzentration von H₂S die Grenze der Löslichkeit dieses Gases nicht übersteigen kann; das verhindert, daß die Konzentration des Schwefelions einen bestimmten Wert überschreitet.

Es gelingt also sehr leicht, Schwefelblei, das mit Schwefelwasserstoff ausgefällt ist, aufzulösen, indem man es mit konzentrierter Salzsäure behandelt. Bei anderen Sulfiden, etwa dem Schwefelquecksilber, ist es nicht möglich, eine so hohe Konzentration der Wasserstoffionen zu erreichen, um dadurch die Auflösung herbeizuführen.

Verdünnung begünstigt im Gegenteil die Fällung. Stammt das Salz MR von einer starken Säure ab, so wird die Verdünnung nicht wesentlich die Ionisation der Säure HR und des Salzes MR verändern, da diese vollständig ionisiert sind. Wird die Verdünnung n mal größer, so wird die Ionenkonzentration von H' und M' n mal kleiner. Aber Gleichung (5) beweist, daß die Konzentration der Schwefelionen dann n² mal größer wird, wenn die Lösung als mit Schwefelwasserstoff gesättigt angenommen wird. Das Produkt $C_M \times C_S$ wird also $\frac{C_M}{n} \times C_S n^2$, also n mal größer. Hatte es daher ursprünglich seinen Grenzwert erreicht, der dem Produkt der Löslichkeit gleich ist, so muß jetzt eine neue Menge Sulfid ausfallen.

Es gibt eine Klasse von Sulfiden, deren Löslichkeitsprodukt so klein ist, daß sie auch bei Anwesenheit einer verdünnten Säure durch Schwefelwasserstoff ausgefällt werden können; sie sind in verdünnter, starker Säure unlöslich. Das sind die Sulfide des Bleis, Kupfers, Quecksilbers, Silbers, Wismuts, Cadmiums, Golds und Platins. Auch gewisse Metalloide, wie Arsen, Antimon, Zinn, bilden unlösliche Sulfide, unangreifbar durch verdünnte Säure; durch Schwefelwasserstoff werden sie gefällt, die Theorie der Fällung dieser Elemente wird später gegeben werden (vgl. Schwefel-Arsen). Die meisten unlöslichen Sulfide sind gefärbt,

viele darunter sind schwarz. Ihre Bildung ist also leicht zu erkennen und kann dazu dienen, die Gegenwart von Schwefelwasserstoff nachzuweisen.

Bringt man ein mit einer Bleisalzlösung getränktes Papier in eine nur Spuren von Schwefelwasserstoff enthaltende Atmosphäre, so schwärzt sich das Papier äußerst schnell.

Das Löslichkeitsprodukt gewisser Metallsulfide ist zu groß, als daß die Konzentration der Schwefelionen, die H_2S liefert, genügt, um die Bedingung zu erfüllen:

$$C_M \times C_S > K_S$$

wenn HR eine starke Säure ist. Das gilt für die Sulfide des Eisens, Kobalts, Nickels, Zinks und Mangans. Die Salze dieser Metalle mit starken Säuren können also durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden.

Bei dem Zink, Kobalt und Nickel ist die Fällung aber möglich, wenn ihre Salze schwachen Säuren entstammen. Setzt man zur Lösung von Chlorzink das Natriumsalz einer schwachen Säure, etwa der Essigsäure NaAc, und läßt nun Schwefelwasserstoff einwirken, so bindet das Ion Ac' den größeren Teil der H' -Ionen; die Konzentration der S'' -Ionen kann nunmehr so hoch werden, daß sie die Ausfällung des Schwefelzinks veranlaßt.

Man kann die Konzentration der S'' -Ionen noch dadurch vermehren, daß man mit zusammengepreßtem Schwefelwasserstoff arbeitet, statt ihn unter atmosphärischem Druck zu benutzen. Da die Konzentration des Gases in Lösung proportional dem von ihm ausgeübten Druck zunimmt (Gesetz von Dalton), so wird die Zahl der Schwefelionen in der Flüssigkeit eine größere sein, und wenn der Druck des Gases genügt, so wird das Löslichkeitsprodukt $C_S \times C_M$ erreicht werden können, wenigstens für einige Sulfide. Die Erfahrung hat diese Tatsache für die Sulfide des Kobaltes und Nickels bestätigt, die bei den Arbeiten unter Druck ausfallen.

217. Die angedeuteten Verfahren genügen aber nicht, um die Konzentration der Schwefelionen bis zu dem Grade zu erhöhen, der nötig ist, um Schwefeleisen und Schwefelmangan auszufällen, die selbst von den verdünntesten Säuren angegriffen werden (vgl. Darstellung von H_2S). Ersetzt man Schwefelwasserstoff durch eines der Schwefelalkalien, die sehr stark ionisiert sind, so erhöht man dadurch die Konzentration der Schwefelionen beträchtlich und gelangt so zur Fällung des Schwefeleisens und Schwefelmangans.

218. Schwefelwasserstoff ist ein wertvolles analytisches Nachweismittel; es gestattet die Trennung zahlreicher Metalle als unlösliche Sulfide. Man braucht ihn auch in der Färberei bisweilen als Reduktionsmittel.

Schwefelwasserstoff wurde von Scheele entdeckt.

219. Polysulfide des Wasserstoffs. Dies sind Körper ohne praktische Bedeutung. Ihre Metallverbindungen sind bei den Alkalien und alkalischen Erden bekannt, beispielsweise Na_2S_2 . Man erhält sie durch Kochen der neutralen Sulfide mit Schwefel. Es sind energisch sulfurierende Körper, die sich leicht in neutrale Sulfide und naszierenden

Schwefel spalten. Gießt man eine Lösung eines Alkalipolysulfids in verdünnte Salzsäure, so erhält man ein dunkelgelbes Öl, aus dem durch fraktionierte Destillation im Vakuum das bei 75° unter Atmosphärendruck siedende H_2S_2 und H_2S_3 isoliert werden. Beide Körper zerfallen heftig in Berührung mit Alkali in H_2S und Schwefel. Für diese Zersetzung genügt bereits die Alkalinität des gewöhnlichen Glases. Die Alkalipolysulfide dienen zur Herstellung von Hyposulfiten.

Verbindungen des Schwefels mit den Halogenen.

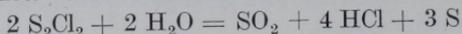
220. Die Fähigkeit des Schwefels, seine Valenzen durch Halogene zu sättigen, nimmt in dem Maße ab, als deren Atomgewicht wächst (vgl. 167). Man kennt ein Hexafluorid des Schwefels, ein Tetrachlorid des Schwefels SCl_4 , ein Dichlorid SCl_2 und ein Chlorür S_2Cl_2 . Brom bildet nur eine Verbindung S_2Br_2 , die Existenz von Schwefeljodüren ist zweifelhaft.

Das Schwefelhexafluorid SF_6 entsteht durch Einwirkung von Fluor auf Schwefel. Es ist ein Gas von bemerkenswerter Beständigkeit, das von der Mehrzahl der chemischen Mittel nicht angegriffen wird, und das sich nicht wie ein Fluorid der normalen Schwefelsäure verhält $S(OH)_6$. Sein Bestehen beweist unwiderleglich die Sechswertigkeit des Schwefels.

Das Schwefeltetrachlorid SCl_4 erhält man durch Einwirkung von Chlor auf Schwefel bei -25° . Es zerfällt schon bei -20° in Chlor und das Chlorür S_2Cl_2 .

Das Schwefeldichlorid (ex $S + Cl_2$ unter 0°) hat man neuerdings rein erhalten; es siedet bei -24° unter 4 mm Druck; unter gewöhnlichem Druck siedet es bei 59° unter Zerfall in $S_2Cl_2 + Cl_2$.

221. Die Verbindung S_2Cl_2 , das gewöhnliche Schwefelchlorür, bisweilen auch als Einfach-Chlorschwefel bezeichnet, ist die einzige beständige Verbindung des Schwefels und des Chlors. Man erhält sie durch Einwirkung von Chlor auf geschmolzenen Schwefel oder Schwefelkohlenstoff. Es ist eine orangegelbe Flüssigkeit von unangenehmem Geruch, die bei 138° siedet. Wasser zersetzt sie nach der Gleichung:



Ihre Bestandteile sind nicht sehr kräftig aneinander gebunden, daher gibt sie Chlor leicht ab. Sie wird heutzutage als Chlorierungsmittel gebraucht, vor allem, um das Chlor an das Acetylen C_2H_2 zu binden (Darstellung von $C_2H_2Cl_4$ und C_6Cl_6). Die Reaktion muß durch Eisen als Katalysator begünstigt werden.

Schwefelchlorür ist ein ausgezeichnetes Lösungsmittel für Schwefel; es wird deswegen bei der Vulkanisation des Kautschuks benutzt.