

Zur Kenntnis der Reaktion zwischen Chlor und Schwefelwasserstoff.

Von

P. W. Schenk und Sabine Sterner.

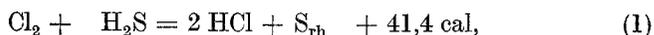
Aus dem Pharmazeutisch-Chemischen Institut der Universität Innsbruck.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 23. Juni 1948. Vorgelegt in der Sitzung am 24. Juni 1948.)

Erstaunlicherweise sind unsere Kenntnisse über das Verhalten zweier so häufig verwendeter Gase, wie Chlor und Schwefelwasserstoff, zueinander außerordentlich dürftig. Nicht nur der Verlauf der Reaktion zwischen diesen beiden Partnern ist völlig unbekannt, sondern auch sogar die Angaben über die Produkte der Umsetzung weichen stark voneinander ab. *H. Rose*¹ fand, daß die beiden Gase unter Schwefelabscheidung miteinander reagieren und daß in wäßrigem Medium auch noch Schwefelsäure gebildet wird. *M. Berthelot*² kam auf Grund eines Vergleiches der Bildungswärmen der Halogenwasserstoffe und des Schwefelwasserstoffs zu dem Schluß, daß die Halogene in der Reihenfolge Chlor, Brom und Jod aus H_2S Schwefel in Freiheit setzen würden, was er durch Versuche bestätigt fand. Darüber hinaus beobachtete er in Abwesenheit von Wasser Bildung von Schwefelchlorür. *H. Vollberg*³ schlug die Umsetzung des H_2S mit Chlor zur Gewinnung von Schwefel und Schwefelchlorür aus H_2S vor.

Im Hinblick auf diese überaus spärlichen Angaben erschien eine erneute Untersuchung der Reaktion geboten. Mit dem Eintreten folgender Umsetzungen konnte gerechnet werden:



¹ *H. Rose*, Pogg. Ann. **47**, 161 (1839).

² *M. Berthelot*, C. R. Acad. Sci. Paris **87**, 667 (1878).

³ D. R. P. 365 681, ausg. 21. 12. 1922.



Die für die einzelnen Reaktionen angegebenen Wärmetönungen sind aus den hinsichtlich der Bildungswärmen der Schwefelhalogenide ziemlich unsicheren Literaturangaben⁴ berechnet. Sie lassen jedoch insbesondere das Eintreten der Reaktion (3) erwarten. Bezüglich der Reaktion (2) läßt sich nichts aussagen, da eine Verbindung HSCl bislang noch unbekannt ist. Versuche in Gegenwart von Wasser sind bei den vorliegenden Untersuchungen nicht mit einbezogen worden wegen der Kompliziertheit der Reaktion der Schwefelhalogenide mit diesem. Es wurde in allen Fällen vielmehr mit sorgsam getrockneten Gasen gearbeitet.

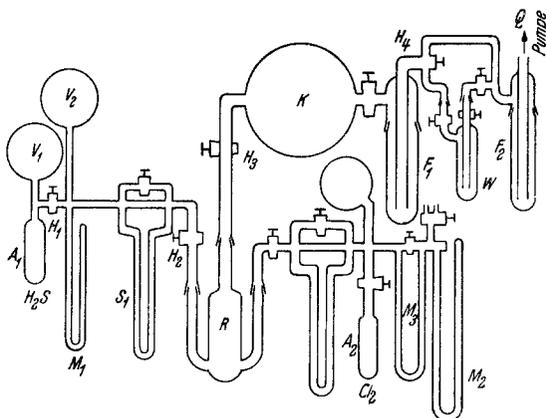


Abb. 1.

Versuchsteil.

Schwefelwasserstoff wurde einem Kipp entnommen, mit H_2O , KSH und CaCl_2 gewaschen bzw. getrocknet und in fl. Luft eingefroren. Chlor wurde einer Bombe entnommen und nach dem Trocknen mit H_2SO_4 konz. gleichfalls eingefroren. Beide Gase wurden durch fraktionierte Destillation gereinigt und endlich in den Vorratsampullen der Apparatur erneut eingefroren.

Nachdem durch einige orientierende Vorversuche in einer vereinfachten Apparatur festgestellt worden war, daß Chlor und Schwefelwasserstoff auch bei großem Überschuß an letzterem ohne sichtbare Schwefelabscheidung miteinander reagieren und daß als Umsetzungsprodukt einzig eine Flüssigkeit auftritt, die als ein Schwefelhalogenid erkannt wurde, wurden die endgültigen Versuche in der im folgenden beschriebenen Apparatur durchgeführt. Die Wirkungsweise dieser Apparatur war folgende: Der in A_1 eingefrorene H_2S wird mit einem Temperaturbad erwärmt, bis das Hg-Manometer M_1 den

⁴ Landolt-Börnstein, Tabellen.

gewünschten Druck (250 mm), bei dem der Strömungsmesser S_1 geeicht worden war, zeigte. Mit Hilfe der Hähne H_1 und H_2 konnte der Druck im Hilfsvolumen V_2 und die Strömungsgeschwindigkeit (14 ccm/Min., bezogen auf Normalbedingungen), mit der das Gas in das Mischgefäß R strömte, eingeregelt werden. In gleicher Weise wurde mit dem Chlor verfahren, das sich in A_2 befand. Hier wurde nur die Vorsichtsmaßregel ergriffen, daß zwischen Hg-Manometer M_2 und Chlorgefäß A_2 als Nullinstrument ein Bromnaphthalinmanometer M_3 geschaltet wurde, um eine Verschmutzung des Manometers M_2 zu verhüten. Der Druck, bei dem hier der Strömungsmesser S_2 geeicht war, betrug 100 mm. Das abnehmbare Mischgefäß R stand über einen Hahn H_3 mit einem etwa 5 Liter fassenden Kolben K in Verbindung, von dem aus er über eine Schliffalle F_1 und einen Zweiweghahn H_4 entweder direkt nach F_2 oder in eine abnehmbare Wägefalle W strömen konnte. Die ganze Apparatur konnte von Q aus mit einer Hg-Pumpe evakuiert werden. Der Gang des Versuchs war so, daß zunächst die Wägefalle W gewogen und dann auf -100° bzw. -80° gekühlt wurde. Nun wurde bei nach F_2 geschaltetem Hahn H_4 die Strömungsgeschwindigkeit von H_2S und Cl_2 eingeregelt (14 ccm/Min.). Jetzt wird H_4 nach der Wägefalle W umgestellt und 10 Min. später wieder zurückgeschaltet und die Hähne der Wägefalle geschlossen. Diese wird, nachdem sie Zimmertemperatur angenommen hat, gewogen und anschließend wird zur Analyse des Reaktionsproduktes alkalisches H_2O_2 eingesaugt. Der hierbei noch nicht restlos oxydierte Schwefel wurde mit rauchender HNO_3 in Sulfat übergeführt. Zuerst wird das Cl wie üblich als $AgCl$ gefällt und gewogen. Hernach wird im Filtrat das Sulfat mit Bariumnitrat als $BaSO_4$ gefällt. Der durch die Fällung in salpetersaurer Lösung bedingte Fehler konnte vernachlässigt werden. Bei der Versuchszeit von 10 Min. strömten 140 ccm jedes Gases durch das Mischgefäß entsprechend 6,2 mol. Zur Reaktion kamen mithin 211 mg H_2S und 441 mg Cl.

Die Ergebnisse der Versuche sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben. In der zweiten Spalte sind die Temperaturen des Mischgefäßes R angegeben, die durch ein untergeschobenes Metallbad definiert waren. Sie waren, wie erkennbar, ohne Einfluß auf den Reaktionsablauf. Daraus ist zu schließen, daß die Reaktion sich offenbar nicht an der

Tabelle 1.

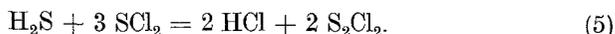
Nr.	Temperatur		Rk-Prod. in mg	mg Cl	mg S	S : Cl
	von R	von W				
I	20°	— 100°	61,0	38,2	18,5	1 : 1,86
II	20°	— 100°	257,0	175,7	80,7	1 : 1,96
III	150°	— 100°	6,8	—	—	—
IV	300°	— 100°	103,8	53,4	48,5	1 : 1
V	350°	— 100°	296,8	196,7	94,2	1 : 1,9
VI	400°	— 100°	246,4	168,2	77,9	1 : 2
VII	20°	— 80°	—	—	—	—

Vereinigungsstelle der beiden Gase, sondern erst in dem Kolben K vollzieht, der im allgemeinen Zimmertemperatur hatte. Die bei Vers. VII angewendete Temperatur der Wägefalle W von -80° genügte offenbar

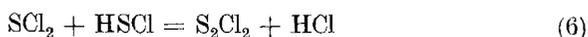
nicht, um das Reaktionsprodukt in ihr zurückzuhalten. Man erkennt, daß die Reaktion ziemlich rasch verläuft. Zum vollständigen Umsatz nach der weiter unten gegebenen Gleichung hätten etwa 320 mg Reaktionsprodukt gebildet werden müssen. Bei Vers. V hat demnach ein Umsatz von etwa 95% stattgefunden. Abgesehen von Vers. IV verhalten sich S : Cl im Reaktionsprodukt wie annähernd 1 : 2, woraus zu schließen ist, daß das Reaktionsprodukt SCl_2 ist und die Reaktion sich entsprechend der Gl. (3)



vollzieht. Da wir mit einem doppelten Überschuß an H_2S arbeiteten, der Mischgefäß und Wägefalle unverändert verließ, sind wir sicher, daß obige Gleichung den Reaktionsverlauf qualitativ richtig wiedergibt. Der abweichende Befund von Vers. IV mag darin seine Deutung finden, daß naturgemäß zu erwarten ist, daß SCl_2 mit H_2S reagiert und so eine Anreicherung an Schwefel im Rk-Produkt eintreten kann. Diese Erwartung konnte durch einen Versuch erhärtet werden. Durch Einleiten von H_2S in SCl_2 entsteht in der Tat S_2Cl_2 , wie durch Analysen vor und nach dem Einleiten des H_2S in besonderen Versuchen erwiesen werden konnte. Diese Reaktion mag etwa durch Gl. (5) wiederzugegeben sein.



Für eine Annahme, es sei bei Vers. IV eine Verbindung HSCl gebildet worden, die ja auch das Verhältnis S : Cl = 1 : 1 ergeben würde, liegt keine Veranlassung vor. Man kann erwarten, daß etwa primär gebildetes HSCl nach



unter Bildung von Schwefelchlorür verschwinden würde.

Um etwas über die Geschwindigkeit der Reaktion zu erfahren, sowie über die Temperatur, bei der sie einsetzt, wurden folgende Versuche angestellt:

Zunächst wurde der Kolben *K* mit 250 mm Cl_2 gefüllt. Hernach ließ man bis zu einem Druck von 483 mm H_2S einströmen. Die grüne Farbe des Chlors verschwand, der Kolben erwärmte sich merklich (am stärksten in seiner unteren Hälfte) und die Wände bedeckten sich mit öligen Tröpfchen einer braunroten Flüssigkeit. Arbeitete man umgekehrt, indem man das Chlor zum H_2S treten ließ, so verlief die Reaktion in gleicher Weise, ohne daß Abscheidung von Schwefel beobachtet werden konnte. In einem weiteren Versuch wurde der ganze Kolben *K* in Eiswasser gebettet und das Fortschreiten der Reaktion manometrisch zu verfolgen gesucht, da ja bei der Kondensation des SCl_2 entsprechend Gl. (3) eine Volumkontraktion von 3 auf 2 Vol. stattfindet. Es zeigte sich, daß auch bei der Temperatur des schmelzenden Eises die Reaktion noch immer rascher erfolgt, als daß sie manometrisch in dieser einfachen

Weise zu verfolgen wäre. Eine Analyse des bei diesem Versuche gebildeten und in einem Ansatz des Kolbens *K* gesammelten Schwefelhalogenids ergab das Verhältnis von $2 : \text{Cl} = 2 : 1$. Da hier mit einem großen H_2S -Überschuß gearbeitet worden war und dieser genügend Zeit zur Reaktion gehabt hatte, war dieses Ergebnis zu erwarten.

Diese rasche Umsetzung von H_2S und Cl_2 unter Bildung von Schwefelhalogeniden läßt sich in einem einfachen Vorlesungsversuch demonstrieren. Man leitet in einem einige Liter fassenden, dreifach tubulierten Rundkolben trockenes Chlor und trockenen Schwefelwasserstoff zusammen. Alsbald bedecken sich die Wände des Kolbens mit öligen Tröpfchen.

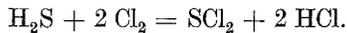
Die Reaktion des Schwefelwasserstoffs mit Chlor verläuft den vorliegenden Ergebnissen nach analog der mit Sauerstoff. Auch diese verläuft primär, nach *Emanuel*, *Pavlov* und *Semenoff*⁵ nicht unter Schwefelabscheidung, sondern unter Bildung von Schwefelmonoxyd SO entsprechend



was ganz dem oben mitgeteilten Verlauf der Reaktion mit Chlor entspricht.

Zusammenfassung.

Die Umsetzung zwischen Chlor und Schwefelwasserstoff verläuft auch bei Überschuß an letzterem zunächst entsprechend der Gleichung:



Erst durch weitere Umsetzung des so gebildeten Schwefeldichlorids mit Schwefelwasserstoff werden schwefelreichere Schwefelchloride gebildet.

⁵ *U. M. Emanuel, D. S. Pavlov und N. N. Semenoff, C. R. (Doklady), Acad. Sci. USSR. 28 (NS 8), S. 618.*