

einwirken, so beobachtet man zu Anfang das entgegengesetzte Verhalten wie bei einem Nickelfilm: Der Widerstand nimmt zu Anfang spontan um fast 20% ab (Bild 13). Die O_2 -Moleköl zerfällt also zunächst nicht in Atome, sondern erleidet eine Elektronenverschiebung in Richtung der Wismut-Oberfläche, entsprechend der Bildung der Vorstufe von O_2^+ -Ionen, wie sie an Wolfram von *Gomer* und *Inghram* mit dem Feld-Ionenmikroskop gefunden wurden⁸⁾.

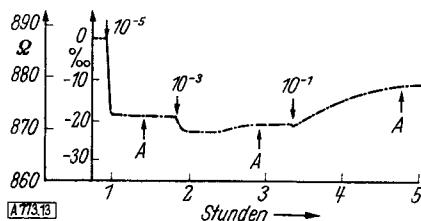


Bild 13

Widerstandsänderung eines durchsichtigen Wismutfilms von 77 °K bei Adsorption von Sauerstoff

Bei Sauerstoff-Zugabe von 10^{-3} Torr ist die Widerstandsabnahme schon geringer; aber jetzt tritt etwa 20 min nach der Zugabe eine neuartige Erscheinung auf: Der Widerstand steigt langsam an. Nach Abpumpen (A in Bild 13) hört dieser Anstieg wieder auf. Nach Zugabe von 10^{-1} Torr ist nur noch ein kleiner Widerstandsabfall festzustellen, der bald in einen monotonen Anstieg übergeht. Jetzt erfolgt also ein Zerfall der O_2 -Moleköl in Atome, welche Metallelektronen zu sich herüberziehen.

Beim gleichen Versuch bei 90 °K (Bild 14) beginnt der Widerstandsanstieg bereits kurz nach der Einwirkung von 10^{-3} Torr Sauerstoff und ist auch ausgeprägter als bei der

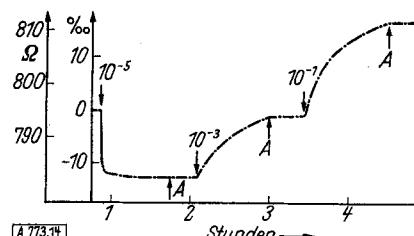


Bild 14

Widerstandsänderung eines durchsichtigen Wismutfilms von 90 °K bei Adsorption von Sauerstoff

tieferen Temperatur. Bei Raumtemperatur schließlich (Bild 15) ist bei 10^{-5} Torr nur eine geringfügige Widerstandsabnahme zu beobachten, welcher sehr bald ein Anstieg folgt.

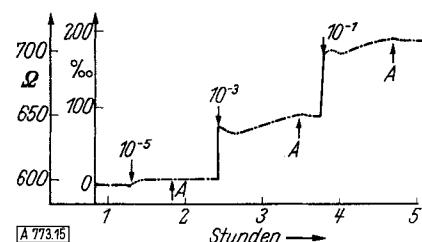


Bild 15

Widerstandsänderung eines durchsichtigen Wismutfilms von 293 °K bei Adsorption von Sauerstoff

Den Gesamtvorgang des Sauerstoff-Zerfalls am Wismutfilm kann man sich nun wie folgt vorstellen. An der Filmoberfläche sind Zentren großer und kleiner Elektronenaffinität vorhanden, wobei die ersten, welche leichter Elektronen aufnehmen als abgeben, an Zahl überwiegen. Bei sehr kleinen Drucken werden vorwiegend die Zentren größerer Elektronenaffinität besetzt, an denen die O_2 -Moleköl im Sinne der O_2^+ -Ionen polarisiert werden. Durch Wärmebewegung gelangen sie von dort auf Nachbarzentren kleinerer Elektronenaffinität, an denen sie Elektronen aufnehmen können und hierbei in Atome zerfallen. Bei höheren Drucken werden auch diese Zentren von vornherein besetzt. Ist die Temperatur genügend hoch, so kann nun auch der umgekehrte Prozeß eintreten: Wiedervereinigung von O-Atomen zu O_2 -Moleköl und Abgleiten auf Zentren größerer Elektronenaffinität. Deshalb die Minima nach 10^{-3} und 10^{-1} Torr und die schwache Widerstandsabnahme beim Abpumpen in A.

Die Anstiegskurven bei tiefen Temperaturen und 10^{-1} Torr befolgen, wie zu erwarten, ein Exponentialgesetz (Reaktion 1. Ordnung). Aus den Geschwindigkeitskonstanten bei zwei Temperaturen kann man die Aktivierungsenergie des mit der Widerstandszunahme verknüpften Vorgangs berechnen, die sich zu 180 cal/Mol ergibt, also um 70% größer ist als die Erstarrungsenthalpie des Sauerstoffs von 106 cal/Mol. Sie dürfte daher im wesentlichen für den Platzwechsel der O_2 -Moleköl von Zentren größerer zu solchen kleinerer Elektronenaffinität erforderlich sein.

Eingegangen am 11. September 1956 [A 773]

Analytisch-technische Untersuchungen

Zur Lösung des Problems Schwefelwasserstoff

Von Prof. Dr. F. SEEL

Chemisches Institut der Universität Würzburg

Es wird eine einfache Anordnung vorgeschlagen, die es erlaubt, zur qualitativen Analyse aus einer Mischung von Schwefel, Paraffin und einem Füllstoff dosierte Mengen von Schwefelwasserstoff durch Erhitzen zu entwickeln.

Da Schwefelwasserstoff ein sehr unangenehm riechendes und zudem äußerst giftiges Gas ist, sind zahlreiche Versuche unternommen worden, dieses klassische Reagens durch andere Stoffe zu ersetzen. So wurden z. B. Trenngänge ausgearbeitet, die Natriumsulfid, Zinksulfid oder Natriumthiosulfat als Fällungsmittel verwenden. In neuerer

Zeit wurden insbesondere organische Stoffe, wie Thioacetamid¹⁾ und Ammonium-monothiocarbaminat²⁾, die leicht zu Schwefelwasserstoff hydrolysiert werden können, empfohlen oder Stoffe, wie N-substituierte Dithiocarbamini-

¹⁾ H. Flaschka u. H. Jacoblevich, Analyt. chim. Acta 4, 247, 352-356 [1950].

²⁾ E. Wiberg u. R. Bauer, diese Ztschr. 64, 270 [1952].

nate³⁾), die ähnlich wie Schwefelwasserstoff Schwermetall-salze sehr unterschiedlicher Löslichkeit geben.

Soweit Verf. unterrichtet ist, konnten sich jedoch alle diese Stoffe in der Praxis des qualitativ-analytisch-chemischen Unterrichtslaboratoriums bis jetzt nicht durchsetzen. Ebenso waren im hiesigen Institut entsprechende Versuche wenig ermutigend. Es liegt dies wohl einfach daran, daß diese Reagentien für den Ungeübten zu „schwierig“ sind, weil sie gewisse Anforderungen an die Kunst des Dosierens stellen und eine genaue Einstellung und Überwachung der Fällungsbedingungen, insbesondere der Acidität, erfordern. Bereits bei der Arbeit des Anfängers macht sich bemerkbar, daß Schwefelwasserstoff die Vorzüge eines gasförmigen Reagens in sich vereint: er ist leicht in reiner Form herzustellen, infolge seiner beschränkten Löslichkeit besteht nicht die Gefahr der Überdosierung, nicht umgesetztes Reagens kann aus der Probelösung auf die einfachste Weise entfernt werden, in die Lösung werden keine Fremdionen eingeführt, die Mitfällung ist bei sachgemäßem Vorgehen geringer als bei anderen Fällungsoperationen. So ist Schwefelwasserstoff in der Hand des Anfängers ein unentbehrliches Reagens.

Doch ergibt sich gerade aus der Sorglosigkeit, mit der Schwefelwasserstoff verwendet werden kann, die Gefahr der allzu reichlichen Entnahme des Gases aus der Entwicklungsapparatur, welche zu der bekannten Geruchsbelästigung führt. Es ist damit klar, daß das Problem Schwefelwasserstoff eine Frage der Dosierung ist und nur dadurch gelöst werden kann, daß man seiner allzu reichlichen Anwendung Grenzen setzt. Auf dem Wege der üblichen Darstellung des Gases aus Schwefeleisen und Säure läßt sich dieses Ziel allerdings nicht erreichen: das Beschicken kleiner Gasentwicklungsapparate ist zu umständlich, die einmal in Gang gesetzte Gasentwicklung kann bei kleinen Apparaten nur schwer gebremst werden, schließlich ist bei deren Reinigung eine Geruchsbelästigung doch nicht zu vermeiden. In der Hand des Praktikers bewährt sich nur eine Methode, die durch ihre Einfachheit besticht.

Den gestellten Anforderungen genügt bei qualitativ analytischen Arbeiten in jeder Weise ein Verfahren zur Darstellung von Schwefelwasserstoff, dessen Gebrauch im analytischen Laboratorium zuletzt von *L. Palasciano*⁴⁾ empfohlen worden ist: es beruht darauf, daß sich beim Erhitzen einer Mischung von Schwefel und Paraffin, der zweckmäßig Asbestpulver, Kieselgur oder ein anderer Füllstoff beigegeben wird, Schwefelwasserstoff bildet. Zur Herstellung einer derartigen Mischung in leicht zu handhabender und dosierbarer Form sei die folgende Vorschrift⁵⁾ angegeben:

Man schmilzt in einem Becherglas auf dem siedenden Wasserbad 25 Gewichtsteile Paraffin und trägt 15 Teile Schwefelblüte ein. Die Mischung wird so lange gerührt, bis eine annähernd homogen erscheinende Suspension entstanden ist. Dann werden unter weiterem Rühren 7 Teile

³⁾ *K. Gleu u. R. Schwab*, ebenda 62, 320 [1950].

⁴⁾ *L. Palasciano*, Z. anal. Chem. 111, 263 [1938].

⁵⁾ Die Vorschrift von *Palasciano* wurde abgeändert, um eine leicht verformbare Masse zu erhalten.

Kieselgur zugegeben; hierbei wird die Masse zunächst zähflüssig und etwas „griesig“. Schließlich entsteht ein zäher Brei, den man in eine flache Schale überführt und erkalten läßt. Die entstandene hellgelbe Masse ist bei Normaltemperatur hart und spröde, jedoch nicht bröckelig. Bei 30–40 °C ist sie knetbar. Man formt einen Kuchen von etwa 20 mm Dicke und sticht daraus mittels eines Korkbohrers zylindrische Stäbchen von etwa 6 mm Durchmesser.

Zur Entwicklung des Schwefelwasserstoffs eignet sich eine aus zwei Glasrohren leicht herstellbare „Apparatur“⁶⁾, die wohl keiner weiteren Erläuterung bedarf (Bild 1). (Die

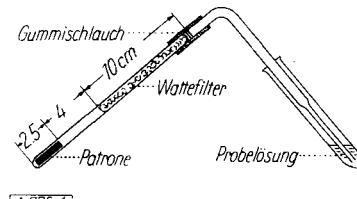


Bild 1. H_2S -Entwickler

mäßig fest gestopfte Watteeinlage dient zur Reinigung des Gases). Reagensglas (oder Zentrifugenglas) mit Probelösung und Gasentbindungsrohr sind bequem in der linken Hand zu halten, so daß mit der rechten der Hahn des Bunsenbrenners betätigt werden kann. Die Gasentbindung beginnt bei etwa 170 °C. Die Stärke des Gasstromes kann durch stärkeres oder schwächeres Anheizen gut reguliert werden. Bei Unterbrechung des Erhitzens kommt die Gasentwicklung fast augenblicklich zum Stillstand, so daß auch wiederholtes Einleiten möglich ist, wie dies von einer sachgemäßen Schwefelwasserstoff-Fällung gefordert wird⁷⁾. (Bei einiger Übung und Sorgfalt läßt sich die H_2S -Fällung sogar außerhalb des Abzugs ohne Geruchsbelästigung für die Umgebung ausführen!). Das Röhrchen mit dem Schmelzrückstand wird nach der Operation verworfen.

Bei richtig geleiteter, sorgfältiger Zersetzung besteht das entwickelte Gas zu etwa 97 bis 98 % aus Schwefelwasserstoff. (Der verbleibende geringe Anteil setzt sich aus flüchtigen Kohlenwasserstoffen und organischen Schwefel-Verbindungen zusammen). Wenn das durch den Wattefilter gereinigte Gas in Alkalilaugen oder Ammoniak-Lösungen eingeleitet wird, werden völlig klare Sulfid-Lösungen erhalten. Die Tatsache, daß die Methode keinen analytisch reinen Schwefelwasserstoff liefert, mag als ein Schönheitsfehler angesehen werden. Bei qualitativen Analysen stört dieser jedenfalls nicht. Aus 0,5 g Substanz (diese Menge entspricht der Größe der hergestellten Stäbchen) können etwa 120 mg H_2S erhalten werden. Das ist eine Menge, welche für Analysen im Halbmikro-, ja sogar Makromabstab völlig ausreicht⁸⁾.

Für experimentelle Mithilfe dankt der Verfasser den Herren W. Becker und N. Seiler.

Eingegangen am 17. Oktober 1956 [A 776]

⁶⁾ Die von *Palasciano* angegebene Zersetzungsapparatur bietet gegenüber einer Kipp-Apparatur keine Vorteile.

⁷⁾ Vgl. z. B. F. Seel, „Grundlagen der analytischen Chemie und der Chemie in wässrigen Systemen“, Verlag Chemie 1955, S. 154/155.

⁸⁾ Bei Gegenwart von Arsensäure empfiehlt es sich, vor der H_2S -Fällung mit Jodwasserstoff zu reduzieren.