

Zeitschrift für angewandte Chemie

und

Zentralblatt für technische Chemie.

XXIII. Jahrgang.

Heft 13.

1. April 1910.

Über die Einwirkung schwefellösender Flüssigkeiten auf Metallsulfide.

Von EDUARD JORDIS und EUGEN SCHWEIZER.

(Eingeg. 15./11. 1909.)

Die Versuche, über die im folgenden berichtet werden soll, wurden durch theoretische Spekulationen veranlaßt¹⁾. Ihr Sonderzweck ist festzustellen, wie sich Metallsulfide gegen Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol verhalten, Flüssigkeiten, die an sich auf Sulfide nicht einwirken, wohl aber darin enthaltenen oder entstehenden elementaren Schwefel zu lösen vermögen.

Die Beständigkeit der Metallsulfide ist bekanntlich sehr verschieden. Einige lassen sich im elektrischen Ofen unverändert schmelzen und zerfallen erst bei extremen Temperaturen, z. B. ZnS, CdS, Al₂S₃; ZnS ist sogar unzersetzt destillierbar²⁾. Andere zerfallen schon früher, wobei indessen einige z. B. NiS, CoS, Ag₂S die letzten Anteile Schwefel hartnäckig festhalten²⁾. Gegen Schwefelkohlenstoff sind viele scheinbar beständig, andere geben ihren Schwefel teilweise ab, darunter gewisse Sulfide, wie Tellur- und Selen sulfid, fast die ganze Menge bis auf einen geringen Rest³⁾. Über diese Erscheinung liegen einzelne Beobachtungen zu analytischen Zwecken vor. Aus alledem folgt, daß der Schwefel sich in den Sulfiden in verschiedenen Zuständen befindet und daher auf gleiche äußere Einflüsse in verschiedener Weise antwortet. Bei den veröffentlichten Untersuchungen darüber hat man es mehr mit Einzelbeobachtungen zu tun; eine planmäßige Unterstreichung, wie diese, über das Verhalten des Schwefels in Sulfiden ist noch nicht durchgeführt worden.

Man kann die Unterschiede in der „Bindung des Schwefels“ in zweierlei Art deuten, namentlich bei den naß bereiteten Sulfiden der Metalle. Entweder ist, genau wie bei anderen Salzen mit flüchtigem Anion: Oxyden, Chloriden, Carbonaten, Sulfaten usw., der Dampfdruck des Schwefels in den Verbindungen individuell verschieden, — dann müßte man jeweils bei entsprechendem Druck das Anion ganz oder teilweise absaugen können, — oder die Sulfide sind Gemische von Metall und Schwefel neben mehr oder weniger Sulfid, — dann

muß sich dieser nur beigemengte Schwefel wie elementarer verhalten, also z. B. mit Schwefelkohlenstoff vollständig ausziehen lassen.

Da die Extraktion eine bequeme Methode ist und die Frage, ob Mischung oder Verbindung, namentlich bei naß bereiteten Metallsulfiden, wie Ferrisulfid auftritt, bei denen die Bildung elementaren Schwefels durch Reduktion von Schwefelwasserstoff oder Schwefelammon nahe liegt, so haben wir sie benutzt.

Untersucht wurden die Sulfide von Cu, Zn, Pb, Mn, Fe, Ni; sie wurden naß und feurig bereitet. Ferner entsprechende Minerale: Kupferindig (Covellin), Millerit, Magnetkies, Markasit, Zinkblende, Manganolblende und Bleiglanz, die zum Teil aus den Vorräten des mineralogischen Instituts in Erlangen von Herrn Prof. L e n k, dem auch hier gedankt sei, überlassen wurden, zum Teil aus der Mineralienförderung der Bergakademie in Freiberg stammten. Zur Extraktion dienten Schwefelkohlenstoff, Benzol und Alkohol; ersterer als das beste und übliche Lösungsmittel für Schwefel, bei dem aber Nebenwirkungen wegen des eigenen Schwefelgehaltes infolge von Zersetzung denkbar sind, Benzol, geringwertiger zum Lösen, aber frei von diesen Störungen und Alkohol als hydroxylhaltiges Mittel zum Vergleich und zur Feststellung etwa dadurch bedingter besonderer Wirkungen.

Die Ausfällung von Sulfiden der Schwermetalle aus wässrigen Lösungen ist zwar jedem Chemiker von der analytischen Tätigkeit her vertraut, merkwürdigerweise sind aber die Kenntnisse über den Vorgang und die unmittelbaren Produkte der Fällung nur unsicher. Man muß ja dabei Gleichgewichtszustände⁵⁾ erwarten, namentlich bei der Anwendung von Schwefelwasserstoff; dieselben können in der Zusammensetzung der festen Phase bemerkbar werden, auch dann, wenn die Ausfällung aus der flüssigen analytisch quantitativ erfolgt. Außerdem besteht die Möglichkeit der Bildung saurer Sulfide: Me(SH)₂. Wenn ihre Menge auch wegen der Hydrolyse nur gering sein kann, so würde sich dadurch ein geringer Überschuß an Schwefel in den Produkten erklären. Die Bildung von Hydrosolen aus festen in Wasser aufgeschwemmten Sulfiden bei langem Durchleiten von Schwefelwasserstoff wird ja auf die Bildung solcher saurer Sulfide zurückgeführt. Auch diese Punkte wurden bei der Untersuchung berücksichtigt.

Die Sulfide wurden, wenn nötig nach Zusatz von Natriumacetat, mit Schwefelwasserstoff oder, nach annähernder Neutralisation durch Ammoniak, mit der berechneten Menge Schwefelammonium kalt und heiß gefällt, ausgewaschen und abgenutscht.

¹⁾ Diese Z. 52, 2241—2245, 1907. Dissertation, Erlangen 1908.
²⁾ Mourlot, C. r. 123, 54 (1896); 124, 768 (1897); 126, 643 (1898); 127, 180, 408 (1899).
³⁾ O. Klenker, J. prakt. Chem. 59, 150, 353 (1899). A. Gutbier u. F. Flury, Z. anorg. Chem. 32, 282 (1904); A. Gutbier u. J. Lohmann, Z. anorg. Chem. 43, 402 (1905). W. P. Bloxam, Z. anorg. Chem. 60, 119 (1908).
⁴⁾ O. Ruff u. H. Graf, Berl. Ber. 40, 4199 (1907); 58, 209 (1908).

⁵⁾ Dieselben werden neuerdings untersucht z. B. L. Brunner u. J. Zawadzki, Ref. Chem.-Ztg. 1909, 1109; s. a. Ostwald, Anal. Chem.; G. Brunius u. M. Padova, Chem. Zentralbl. 1906, I, 215.

Luftsauerstoff wurde möglichst ausgeschaltet, z. B. durch Aufleiten von Kohlensäure und Benutzung ausgekochter Flüssigkeiten. Die feuchten Sulfide wurden zum Teil direkt in Soxlethapparaten extrahiert, zum Teil erst getrocknet; dazu kamen sie in einen verschlossenen, in einem kochenden Wasserbad stehenden Erlenmeyerkolben, in den mittels einer engeren Röhre gereinigte trockene Kohlensäure geleitet wurde, die durch ein weites Rohr mit Wasserdampf zusammen entwich. Dabei bildete sich immer Sulfat, während, außer bei Kupfersulfid, etwas Schwefel gasförmig entwich. Ob dies durch Spuren von Sauerstoff in der Kohlensäure veranlaßt wird oder, wahrscheinlicher, Folge „innerer“ Vorgänge ist, muß genauer geprüft werden. Proben der getrockneten Präparate wurden sofort extrahiert; andere vorher in Glasmehrchen unter Kohlensäure eingeschmolzen und verschieden hoch erhitzt. Die Darstellung auf feurigem Wege erfolgte aus reinem Schwefel und Metallpulver. Auch hier wurden Temperatur und Zeit variiert. Die natürlichen Minerale wurden feingepulvert angewandt.

Die Analysen, bei denen stets sämtliche Bestandteile zu bestimmen waren, wurden mit großer Sorgfalt immer gleichzeitig von zwei Proben desselben Stoffes ausgeführt.

Der Schwefel wurde als BaSO_4 gewogen, nachdem die Sulfide in schräg auf einem Sandbad liegenden Kolben in geeigneter Weise, meist mit Brom und Säure, oxydiert worden waren. Es empfiehlt sich, die Kolben bei Zugabe der Oxydationsmittel zu den mit Wasser versetzten Sulfiden anfangs zu kühlen, da sonst bei heftiger Reaktion der Schwefel zu Kügelchen zusammenschmilzt, die sich nur langsam oxydieren. Bei Eisensulfiden entweicht zuweilen im ersten Augenblick Schwefelwasserstoff; läßt man aber zuerst einen Tropfen Brom an der inneren Wandung der Kolben hinablaufen und füllt sie so mit Bromdampf, so werden Verluste vermieden, wie besondere Versuche zeigten.

Die Metalle wurden nach Möglichkeit elektrolytisch abgeschieden, meist in besonderen Proben.

Der Gehalt an Wasser wurde in einem nach Denstedtschem Prinzip zusammengestellten Verbrennungsapparat bestimmt, der mit Bleisuperoxyd beschickt und von Luft durchströmt war. Die Substanz lag in einem Schiffchen. Sublimierender Schwefel, ebenso SH oder H_2S werden im heißen PbO_2 vollständig als PbSO_4 zurückgehalten, das Wasser in vorgelegten Chlorcalciumröhrenchen absorbiert. Die Resultate sind genau, wie die Übereinstimmung von Versuchen mit derselben Substanz bewies.

Während diese Analysen von besonderen Fehlern frei sind, ist die Bestimmung der Menge Sulfat, die in allen ab bereiteten Sulfiden immer vorhanden ist, schwieriger und weniger genau, will man nicht sehr viel Zeit darauf verschwenden. Sie erfolgte so, daß hinreichende Mengen des feingepulverten Materials in eine siedende Bariumchloridlösung von bekanntem Gehalt eingetragen wurden. Den Sauerstoff hielt ein aufgelegtes Uhrglas fern, durch dessen Bohrung ein lebhafter Strom von Kohlensäure auf die Flüssigkeit aufgeleitet wurde. Nachdem die Probe einige Zeit schwach gesotten hatte, ließ man sie unter Kohlensäure 1—2 Stunden absitzen, filtrierte,

wusch gut mit heißem Wasser nach und bestimmte im Filtrat den Rest Bariumchlorid. Die Differenz entspricht dem SO_4 -Gehalt des Sulfides. Bei geringen Mengen Sulfat kann diese wie jede Differenzmethode natürlich große absolute Fehler ergeben, doch wird die Größenordnung, auf die es beim Vergleich ankommt, mit Sicherheit gefunden. Da außerdem bei den meisten Sulfiden Parallelanalysen durchgeführt wurden, ist der Fehler direkt ersichtlich.

SH' (und OH') Gruppen können nicht direkt bestimmt werden. Indirekt erhält man Anhaltspunkte über sie durch eine Änderung im Verhältnis Metall zu Schwefel nach dem Trocknen der frischen feuchten Präparate; dabei mußte ja: $2 \text{SH} = \text{S} + \text{H}_2\text{S}$ Schwefelwasserstoff entstehen. Solche Verluste wurden tatsächlich immer beobachtet, gleichzeitig steigt aber auch der SO_4 -Gehalt, was auf einen Einfluß von OH-Gruppen zu deuten scheint. Jedenfalls entsprechen die Sulfide nicht der Formel MeS , sondern sind viel verwickelter zusammengesetzt.

Nach allen Extraktionen wurde der Inhalt der Körbchen, meistens auch das extrahierte Sulfid, analysiert, um das Verhältnis Me : S darin direkt zu bestimmen. In vielen Fällen findet man im Körbchen auch Metall, weil Teilchen des feinen Pulvers mitgerissen werden, oder auch zuweilen geringe Mengen Sol entstehen; diese Anteile müssen in Rechnung gestellt werden. Die Differenz, welche sich ergibt, wenn man den Schwefelgehalt der extrahierten Sulfide und der Ausgangspräparate, berechnet auf gleiche Metallmengen, vergleicht, gibt die ausgezogene Menge Schwefel an; im Körbchen müßte sich dieselbe Menge vorfinden. Tatsächlich wurde mit zwei Ausnahmen immer weniger gefunden, weit über die Versuchsfehler hinaus. Dieser Umstand wurde erst bei der Druckfertigung bemerkt, so daß nicht angegeben werden kann, in welcher Gestalt hier Schwefel entwichen sein mag. Doch ist die Beobachtung selbst wichtig, da sich nicht voraussehen ließ, unter dem Einfluß von Schwefelkohlenstoff oder Benzol möchten gasförmige Schwefelabkömmlinge entstehen. Man sieht nun, daß das Problem weit verwickelter ist, als man erwarten konnte!

Zu den Extraktionen wurden etwas abgeänderte Soxhletsche Apparate benutzt, bestehend aus einem weiten unten ausgezogenen Rohr R als Mantel, das oben durch einen in einem großen Stopfen befestigten Walther'schen Kühler K abgeschlossen war, der als sehr energischer Innenkühler wirkte. Auf der Verjüngung des Mantelrohres steht mit drei Füßchen ein Zylinder Z mit Heberröhren H, in dem gerade eine Schleicher'sche Extraktionshülse E mit dem gepulverten Material paßt; da er vom Dampfe des Lösungsmittels unspült ist, erfolgt die Extraktion annähernd bei dessen Siedepunkte und bei konstanter Temperatur. Das Innenrohr des Kühlers trug ein Chlorcalciumröhrenchen, so daß Feuchtigkeit ausgeschlossen war; außerdem waren alle Korke schellackiert.

Die Extraktionen wurden bis zur Erschöpfung der Sulfide fortgesetzt, was



50—100 Stunden, also 1—2 Wochen Zeit erforderte; die Apparate standen batterieweise in Wasserbädern, so daß oft 24 Extraktionen gleichzeitig im Gang waren. Abends wurde die Destillation durch Eingießen von kaltem Wasser in die Bäder so beendet, daß die Extraktionshülsen mit Lösungsmittel bedeckt waren, um über Nacht Oxydation durch Luftsauerstoff zu verhüten; nötigenfalls wurde durch den Kübler Lösungsmittel aufgegossen.

Leerversuche durch 100 Stunden zeigten, daß die Lösungsmittel unzersetzt blieben und auch Schwefelkohlenstoff im Kölbchen keine schwefelhaltigen Produkte abschied; denn nachdem der Inhalt mit Salpetersäure und Brom oxydiert worden war, zeigte Bariumchlorid keine Spur Schwefelsäure an.

I. Versuche mit Kupfersulfiden.

Aus reinstem Kupfersulfat mit 24,45% Cu wurde mit ausgekochtem Wasser eine 0,1 mol. Lösung bereitet, die im Liter 24,97 g Salz und 5 ccm konz. Schwefelsäure zum Zurückdrängen der Hydrolyse enthielt. 1500 ccm davon wurden in einem Kolben, den sie, um die freie Oberfläche möglichst zu verkleinern, bis zum Hals anfüllten, in Eis stehend mit Schwefelwasserstoff gefällt. Nach dem Absitzen wurde die klare Lauge abgehebert, der Kolben mit frischem Schwefelwasserstoffwasser aufgefüllt und mehrere Stunden stehen gelassen, um alle gefällten basischen Sulfate in Sulfid umzuwandeln. Dann wurde auf der Nutsche bis zum Verschwinden der SO_4 -Reaktion mit Schwefelwasserstoffwasser, schließlich mit reinem Wasser ausgewaschen. Der Niederschlag blieb immer mit Flüssigkeit bedeckt. Dann wurde im Erlenmeyer, wie vorher angegeben, getrocknet, was etwa 20 Stunden Zeit beanspruchte.

1500 ccm derselben Lösung wurden erhitzt und in einem Rundkolben in einem kochenden Wasserbad mit Schwefelwasserstoff gefällt, wobei die Temperatur rund 95° betrug. Der Niederschlag wurde genau wie der vorige behandelt.

Zu den Analysen gelang die Oxydation des Sulfids mit Wasserstoffsperoxyd und Ammoniak nicht⁶⁾; sie erfordert wohl frische ungetrocknete Niederschläge. Königswasser oder rauchende Salpetersäure und Brom waren dagegen brauchbar. Man übergießt die trockene abgewogene Probe im Erlenmeyer mit Wasser, wobei sie zischt, und fügt dann allmählich, während man kühl, die Oxydationsmischung hinzu. Hat sich die Reaktion beruhigt, so wird der Kolben schräg auf ein Sandbad gestellt und der Inhalt eingedampft. Nach zweimaligem Abrauchen mit konz. Salzsäure wird die grüne Kruste in Wasser gelöst und *lege artis* SO_4 als BaSO_4 bestimmt. Zur Kupferbestimmung raucht man statt dessen zweimal mit konz. Salpetersäure ab, löst, spült in ein Becherglas, verdünnt auf ca. 200 ccm und elektrolysiert nach Zusatz von 5 ccm konz. Salpetersäure mit einer rotierenden Platin-drahtnetzelektrode.

Will man beide Komponenten in derselben Probe bestimmen, so wird die elektrolysierte Flüssigkeit nach Zusatz von 2 g reinen Kochsalzes, um

sicher alle freie Säure zu binden, eingedampft und vor der Fällung durch Bariumchlorid zweimal mit konz. Salzsäure abgeraucht. Die Zahlen nach beiden Methoden stimmen überein, wenn nicht übermäßig lange elektrolysiert wird.

Die Analysen der Sulfide ergaben:

	<i>CuS I</i>	<i>CuS II</i>
65,51% Cu	66,47	64,04% Cu 65,27
32,66% S	33,15	30,01% S 30,58
1,64% SO_4	1,05	4,71% SO_4 4,80
(= % S	0,34	(= % S 1,60
1,46% H_2O	—	1,90% H_2O —
S : Cu =	0,9993	0,9785
% S gef.-ber. =	— 0,012	— 0,708

Beide Proben enthalten also weniger als die äquivalente Menge Schwefel, II noch weniger als I; dafür zeigt II viereinhalbmal mehr SO_4 als I, dessen Gehalt mit 1% unerwartet hoch ist.

Da in jeder Kupfersulfatlösung Cuproionen sind, die Cu_2S geben, ist der Überschuß an Kupfer erklärlich. Auch Brauner⁷⁾ findet Werte zwischen Cu_2S und CuS , während Rössing⁸⁾ CuS erhalten hat. Die Differenz zwischen I und II ist durch die Fällung in der Hitze, nicht durch einen Fehler bei der Trocknung verursacht, wie die nächste Darstellung bewies.

Eine in gleicher Weise angesetzte Lösung derselben Salzes wurde kalt ebenso gefällt, der Niederschlag aber in verschlossenen Meßzylindern mehrfach mit frischem Schwefelwasserstoffwasser durchgeschüttelt. Auf der Nutsche wurde er weiter bis zum Verschwinden der SO_4 -Reaktion ausgewaschen. Dabei begann nach einiger Zeit statt farblosem Flüssigkeit ein dunkles gelbgrünes Sol abzulaufen. Dies wurde gesondert aufgefangen (ca. 0,5 l). Darauf wurde, um das Schwefelwasserstoffwasser zu verdrängen, absoluter Alkohol aufgegossen, der auch gefärbt ablief. Als dies nach Zugabe von 100 ccm andauerte, wurde das weitere stark gefärbte Filtrat von 300 ccm wieder gesondert aufgefangen. Beide Filtrate wurden analysiert. Das alkoholfeuchte Sulfid wurde zum Teil frisch verarbeitet, zum Teil, wie beschrieben, getrocknet; beide Anteile wurden analysiert und ergaben:

	<i>CuS III a</i>	<i>CuS III b</i>
66,25% Cu	64,67% Cu	65,46
33,70% S	32,78% S	33,18
0,16% SO_4	0,93% SO_4	0,94
(= 0,052% S)	(= % S	0,32)
1,21% H_2O	—	—
S : Cu =	1,0107	1,0151
% S gef.-ber. =	— 0,031	— 0,093

Cu und S wurden bei a in derselben Probe bestimmt, weil das feuchte Präparat zur Verhütung von Oxydation nicht gewogen werden sollte, sondern davon beliebige Mengen möglichst schnell für die verschiedenen Versuche in vorbereitete Gefäße verteilt wurden. Die analytisch gefundene Menge Cu und S (aus BaSO_4) ergibt ja direkt sowohl das Verhältnis S : Cu, als auch das Gewicht des angewandten $\text{CuS} = \text{Cu} + \text{S}$. Bei der Bestimmung des

⁶⁾ Classen, Berl. Berichte 16, 1061;
Bauer u. Eliasberg, Berl. Berichte 19, 320.

⁷⁾ Chem. News 74, 99.

⁸⁾ Z. anorg. Chem. 25, 412f., (1900).

SO_4 -Gehaltes war es nur nötig, aus dem ausgewaschenen Niederschlag von $\text{CuS} + \text{BaSO}_4$, der samt dem Filter oxydiert wurde, das Cu elektrolytisch abzuscheiden. Da aus der Analyse die Gesamtmenge S bekannt ist, die zu dieser Kupfermenge gehört, also die Menge CuS, so sind alle Daten zur Berechnung gegeben. Diese berechneten Zahlen sind in den Tabellen immer durch ° gekennzeichnet. Das trockne Sulfid wurde wie früher analysiert.

Der Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß sich beim Trocknen der Schwefelgehalt nicht ändert, wohl aber der an SO_4 steigt; folglich war beim ersten Versuch der geringere Schwefelgehalt der heißgefällten Proben eine Folge der höheren Temperatur, — eine wichtige Tatsache!

Auch sieht man, daß bei langem Auswaschen der SO_4 -Gehalt stark vermindert, aber nicht völlig beseitigt werden kann; denn sobald er unter ein bestimmtes Maß sinkt, beginnt die Hydrosolbildung, die also auch hier von chemischen Umständen abhängig ist. Das Verhältnis von S : Cu ist diesmal 1,01, also etwas höher als das letztemal.

Die gefärbten Filtrate wurden auf dem Wasserbade eingedampft, die Rückstände oxydiert und analysiert und ergaben:

Wässriger Teil 500 ccm	Alkoholischer Teil 300 ccm
0,0109 Cu	0,0531 BaSO_4
0,0022% Cu	0,0041% Cu
S : Cu = 1,51.	S : Cu = 3,51.

Diese Anteile enthalten also bedeutend mehr Schwefel als der ursprüngliche Niederschlag. Beim alkoholischen könnte man an gelösten Schwefel denken, doch ist auch die Menge Cu doppelt so groß. Da nun Alkohol kaum als ein besseres Lösungsmittel für Kupfersulfid angesehen werden kann, als Wasser, muß diese gesteigerte Menge Schwefel, wie man schon früher vermutete (Lindner und Picton), die Ursache der Solbildung sein⁹⁾; also wieder ein chemischer Umstand. Den Einwand, daß hier Kupfersulfat oder freie Schwefelsäure vorliege, widerlegt der folgende Versuch, den spätere bestätigen. Wollte man annehmen, die größere Menge Schwefel im letzten Filtrat (für 500 ccm und 0,22% Cu = 0,0107 g S) sei vom Alkohol gelöst worden, so würde das auf die ganze aus 2 l erhaltene Menge CuS = 19,1 g nur 0,054% ausmachen, ein so kleiner Betrag, daß die Behandlung der ausgewaschenen Niederschläge mit Alkohol unter allen Umständen unbedenklich ist.

Gegen die Schlußfolgerung, daß die höhere Temperatur den geringeren Gehalt an Schwefel bedinge, läßt sich einwenden, daß kalte Lösungen mehr Sauerstoff aus der Luft absorbieren als heiße, und in ihnen Schwefelwasserstoff daher auch stärker oxydiert werden müsse. Die Entscheidung brachten weiter drei Parallelversuche.

Aus dem gleichen Salze wurden mit ausgekochtem Wasser 3 l einer gleichen Lösung wie früher hergestellt und nochmals längere Zeit gekocht, so daß sie sicher luftfrei war. Sie wurde nun in drei Teile geteilt. Nr. 1 erkaltete unter Kohlensäure und wurde kalt in einem Kolben mit dreifach durchbohrtem Korken unter Kohlensäure mit Schwefelwasserstoff gefällt, also bei völligem Luftabschluß.

⁹⁾ Vgl. Abergg. Handb. d. anorg. Chem. II, 1, 660.

Die Fällung dauerte 2 Stunden und ergab einen schwarzbraunen Niederschlag unter klarer Flüssigkeit.

Nr. 2 kühlte offen an der Luft ab, dann wurde eine Viertelstunde lang ein Luftstrom durch die kalte Flüssigkeit durchgesaugt, so daß sie mit Sauerstoff gesättigt war. Nun wurde Schwefelwasserstoff eingeleitet, ohne das Gefäß zu verschließen oder zu schützen. Die Fällung dauerte 2 Stunden und ergab wieder unter klarer Lauge einen schwarzbraunen Niederschlag.

Nr. 3 wurde wieder zum Sieden erhitzt, dann Kohlensäure auf die Flüssigkeit aufgeleitet, und die siedende Lösung mit Schwefelwasserstoff ebenfalls in 2 Stunden ausgefällt. Hier war unter klarer Flüssigkeit der Niederschlag schwarzgrün, nicht braun. Die Flüssigkeit erkaltete unter Kohlensäure, wobei die sich leicht grünlich färbte.

Alle Niederschläge wurden, nachdem die klaren Laugen möglichst abdekantiert waren, in Meßzylinder gebracht, die mit Schwefelwasserstoffwasser vollständig angefüllt und verschlossen wurden.

Über Nr. 1 und 2 färbte sich die Flüssigkeit beim Umschütteln tief braun und war fast undurchsichtig, also begann schon die Solbildung; Nr. 3 blieb schwach grünlich und klar, der Niederschlag setzte sich gut ab. Über Nacht hatte sich auch in Nr. 1 und 2 ein feinschlammiger Bodenkörper gebildet; die Lauge darüber war nur noch schwach grünlich gefärbt und klar, also war das Hydrosol verschwunden. Der Niederschlag in Nr. 3 war grünlich-schwarz, grobflockig, durchsetzt mit glitzernden Schuppen und hatte ein Volumen von 300 ccm, während der feine bräunlich-schwarze in Nr. 1 und 2 nur 100 ccm einnahm. Das ist auffallend, da man doch eher den heiß gefällten für den dichteren halten würde.

Nach dem Abgießen der Laugen wurde wieder mit Schwefelwasserstoffwasser aufgefüllt.

Nr. 1 und 2 gaben sogleich grünlich-schwarzes undurchsichtiges Hydrosol, das sich auch über Nacht nicht schied. Nr. 3 blieb unverändert, der Bodenkörper setzte sich gleich ab, erreichte nach einer Stunde ein Volumen von 350 ccm, über Nacht wieder 300 ccm; die Lauge war nun ganz klar und ungefärbt.

Aus der vorigen Versuchsreihe war bekannt, daß das Sulfid noch SO_4 enthält, wenn die Solbildung schon beginnt; folglich war ein weiteres Auswaschen der kaltgefällten Probe mit Schwefelwasserstoffwasser nicht möglich. Man mußte zu einem Elektrolyten greifen, z. B. Chlorammonium, welcher das Hydrosol zerstört. Dabei muß auch der SO_4 -Gehalt verschwinden, weil nun Cl an die Stelle von SO_4 eintreten kann.

Durch 10 g trocken zugesetztes Chlorammonium trennte sich in Nr. 1 und 2 alsbald das Sulfid von einer klaren Lauge. Nach 2 Stunden hatte es ein Volumen von 150 und 200 ccm.

Zum dritten Male wurde mit 1%, mit Schwefelwasserstoff gesättigter Chlorammoniumlösung aufgefüllt. Hydrosolbildung trat nicht ein, die Sulfide setzten sich schnell ab; am Abend nahmen sie in Nr. 1 und 2 je 150 ccm, in Nr. 3 wieder 300 ccm ein.

Die zum vierten Male mit der gleichen 1%-Lösung beschickten Gefäße standen über Nacht und boten am anderen Tage dasselbe Bild, wie nach dem

dritten Male. Die Volumina sind 130, 155 und 300 ccm. Der Unterschied bleibt also bei Nr. 3 bestehen.

Nun wurden die Präparate abgenutscht, mit der 1%-Lösung, dann mit Schwefelwasserstoffwasser, endlich mit reinem Wasser sorgfältig ausgewaschen. Sofort von der Nutsche weg wurden die Proben in die Erlenmeyer verteilt. Die Parallelanalysen ergeben:

	<i>CuS IV</i>		
	Cu	BaSO ₄	S : Cu
1.	0,5916	2,1976	1,01197
	0,5803	2,1558	1,01204
2.	0,4636	1,7280	1,01751
	0,6333	2,3648	1,01724
3.	0,4960	1,7834	0,97952
	0,3737	1,3448	0,98035

SO₄ wurde in keinem Falle gefunden.

Die Durchschnittswerte der vortrefflich übereinstimmenden Zahlen für S : Cu Nr. 1 = 1,012; Nr. 2 = 1,017; Nr. 3 = 0,980 beweisen, daß in der Tat der, hier um 1,068%, geringere Schwefelgehalt der heißgefallenen Sulfide eine Folge der höheren Temperatur ist. Nr. 2 hat nur 0,167% Schwefel mehr als Nr. 1, und nur diese kleine Menge von ganz anderer Größenordnung könnte dem Einfluß der Luft zugeschrieben werden, deren Zutritt ja bei Nr. 2 in jeder Weise begünstigt wurde. Indessen ist die Wirkung nicht notwendig als Oxydation von Schwefelwasserstoff durch Luftsauerstoff aufzufassen! Vielmehr ist in der gelüfteten Lösung die Zahl der Cuproionen geringer als bei Nr. 1 und damit naturgemäß der Gehalt an Schwefel im Sulfid größer.

Nicht nur bei hohen Temperaturen, sondern schon unterhalb 100° ist demnach die Zusammensetzung der Sulfide eine Funktion der Temperatur, was auch die weiteren Versuche bestätigt haben. Allerdings muß gefragt werden, ob dabei die Flüssigkeit, in welcher die Darstellung erfolgt, einen besonderen Einfluß hat. Diese Frage ist durch die Extraktionen geklärt worden.

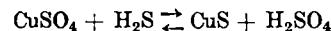
Dieselben dauerten beim CuS I und II 70 Stunden, bei III 120 Stunden. Danach ergaben die Analysen folgendes:

	extrah.	% S	S : Cu	vorher	ber.	% S	Diff.
Cu S I.	CS ₂	1,10	0,9664	0,9993	—	—	
	Alk.	1,74	0,9473		—	—	
Cu S II.	CS ₂	0,90	0,9511	0,9784	—	—	
	Alk.	1,60	0,9297				
Cu S III.	CS ₂	0,78	0,9957	1,0107	0,535	+ 0,24	
	Alk.	0,96	0,9860		0,824	+ 0,14	
	Benz.	1,17	0,9839		0,896	+ 0,27	

Bei allen Präparaten ist das Verhältnis von Cu : S unter 1,000 gesunken, auch bei dem kalt, wie I, bereiteten, aber ungetrocknet benutzten Präparat IIIa. Deutlich sieht man den Einfluß der Temperatur, namentlich beim Vergleich von I und III; die Trocknung im Wasserbade bewirkt, daß mehr Schwefel herausgeht. Noch schlagender zeigt ihn aber der Unterschied der drei Lösungsmittel. Das beste, Schwefelkohlenstoff, löst am wenigsten, die schlechteren, Benzol und Alkohol, die aber 50° höher sieden, lösen ca. 50% mehr heraus. Also lag nicht von Anfang an freier Schwefel im Gemenge

mit Metall und Sulfid vor, denn dann hätte beim selben Präparat Schwefelkohlenstoff so viel lösen müssen, wie Benzol! Nicht nur die *Vorgeschichte*, sondern auch die *Temperatur bei der Extraktion* ist also von Einfluß. Denn da bis zur Erschöpfung extrahiert wurde, so daß in frischen Körbchen weiterhin kein Schwefel mehr nachweisbar war, so ist sicher auch aller, der unter den gegebenen Umständen überhaupt lösbar ist, auch herausgelöst und praktisch der Gleichgewichtszustand erreicht worden. Die genannten Umstände bewirken, daß er jedesmal bei einem anderen Schwefelgehalt liegt.

Den Einfluß des Zustandes der Flüssigkeit, in der das Sulfid entsteht, zeigt der Vergleich von I und III; letzteres enthält von Anfang an mehr Schwefel. Da Sulfid III länger mit Schwefelwasserstoffwasser behandelt wurde, als das ebenfalls kalt gefällte Präparat I, würde eine Verschiebung des Gleichgewichts der Fällung:



nach rechts angenommen werden können, zumal ja die Masse der Schwefelsäure mit jeder Waschung abnimmt; auch enthält III ja sehr wenig SO₄. So würde sich der größere Gehalt an Schwefel je nach der Fällung erklären und die SO₄-freien Sulfide CuS IV zeigen ja auch ähnliche Werte. Doch sollte der Gehalt an S nicht über das äquivalente Verhältnis 1,000 hinausgehen. Daß es doch geschieht, hängt wohl mit der Neigung der Sulfide zusammen, Schwefel unter Bildung von Polysulfiden¹⁰⁾ zu addieren, die bei der später besprochenen Fällung anderer Salze mit Schwefelammonium auch beobachtet werden konnte.

Erhitzt man Kupfersulfid auf Temperaturen über 100°, so wird die „Bindung weiter gelockert“, d. h. das Gleichgewicht Cu + S \rightleftharpoons CuS nach links verschoben. Es hängt offenbar nur von der Reaktionsgeschwindigkeit ab, ob man nach dem Erkalten etwas davon bemerken wird.

Eine gewogene Probe des getrockneten Sulfids CuS IIIb wurde in einem dickwandigen, mit Kohlensäure gefüllten und dann bis auf 20 mm evakuierten Röhrchen eingeschmolzen und rund 5 Stunden auf 160—180° erhitzt. Das Glas wurde nach dem Erkalten zerschlagen und samt dem Inhalt 60 Stunden lang mit Schwefelkohlenstoff extrahiert. Es waren 1,62%, statt vorher 0,78% S ausgezogen worden.

Eine weitere Probe wurde im Kohlensäurestrom in einer schwierschmelzbaren Röhre stark erhitzt; Schwefel sublimierte ab und setzte sich am Ende des Rohres an. Der Verlust betrug 18,4%, davon 1,21% Wasser und das Verhältnis von Cu : S war 2,0 : 1,052 geworden. Da sich zugleich Sulfat bildet, kann man den Wert 2 : 1 nicht erwarten.

In einem weiteren Versuch kam eine andere Probe in ein mit Kohlensäure gefülltes einseitig zugeschmolzenes mit einem Hahnrohr verschlossenes Glasrohr. Nachdem bis auf 20 mm evakuiert worden war, wurde das eine Ende erhitzt, das andere mit nassen Lappen gekühlt. Zuerst destillierten einige Tröpfchen Wasser ab, dann Schwefel, der sich als Ring absetzte. Nach einem Verlust von

¹⁰⁾ Vgl. die Handbücher d. anorg. Chem.

wieder 18,6% blieb das Gewicht konstant. Der Rückstand gab in 80 Stunden an Schwefelkohlenstoff keinen Schwefel mehr ab.

Ein prachtvolles, natürliches und fast reines Kupfersulfid ist der Covellin von Butte in Montana; ausgesuchte Stücke wurden fein gepulvert und ergaben bei der Analyse:

Covellin 66,11% Cu; 33,51% S = 1,0000 : 1,0054
Überschuß: + 0,18% S

Die Extraktion dauerte 60 Stunden, wobei von Schwefelkohlenstoff 0,012% von Benzol 0,013%, also nicht einmal der „Überschluß“, herausgelöst wurden. Immerhin ist auch hier noch ein gewisser Dampfdruck vorhanden.

Das Ergebnis dieser Versuche ist, daß Cuprisulfide etwas „freien“, d. h. in Lösungsmitteln löslichen Schwefel enthalten. Seine Menge ist vor allem abhängig von der Temperatur, der das System CuS bei der Entstehung oder nachher ausgesetzt war. Daher enthalten naß in der Hitze bereitete Präparate mehr „freien“ Schwefel, als kalt dargestellte, trotzdem ihr absoluter Schwefelgehalt geringer ist. Aus demselben Präparat löst das höher siedende Mittel mehr Schwefel, als das niedriger siedende, auch wenn dieses, z. B. Schwefelkohlenstoff, an sich Schwefel besser löst.

Dies Verhalten darf nicht so gedeutet werden, daß im Sulfid ein Gemisch von (100 — a) Mol CuS + a Mol Cu + a Mol S vorliege, also ein Teil Metall und S bei der Fällung mit H₂S unverbunden geblieben sei! Denn sonst müßte dieser elementar begemengte Schwefel von Schwefelkohlenstoff genau so gelöst werden, wie von Benzol oder Alkohol. Weil diese Mittel beim selben Präparat verschiedene Mengen Schwefel lösen, das niedrig siedende stets am wenigsten; weil ferner die Erschöpfung erst nach längerer Zeit eintritt, muß man schließen, daß bei der Entstehung des Sulfids der vorhandene Schwefel auch „gebunden“ war und erst später durch die erfolgende Einwirkung von Wärme und Lösungsmittel „frei“ und löslich wird. Beim Kupfersulfid wächst mit der Temperatur der Dampfdruck des Schwefels immer mehr, bis er schließlich abdestilliert; aber nur zum Teil! Ein anderer Anteil ist so fest „gebunden“, daß er erst bei sehr hohen Gluttemperaturen entweicht.

Die Art der „Bindung“ kann sehr verschieden sein. Bei den naß bereiteten Präparaten beweist der Gehalt an Wasser und Sulfat, daß man es nicht mit einem der Formel CuS entsprechenden Körper zu tun hat, sondern daß noch andere „Bindungen“ im Molekül vorhanden sind. Daher findet man auch Schwefel über die äquivalente Menge hinaus; beim naß bereiteten Präparat ist er löslich, beim Mineral Covellin aber praktisch nicht, eine bemerkenswerte Verschiedenheit.

II. Versuche mit Nickelsulfiden.

Bei Kupfersulfiden ermöglicht die Zweiwertigkeit des Kupfers eine Verschiedenheit in der „Bindung“ des Schwefels. Bei den Nickelsulfiden entsteht unter den Versuchsbedingungen nur die niedere Stufe, die also recht beständig sein sollte. Der Versuch bestätigte das.

26,9 g krystallisiertes Nickelsulfat mit 21,80% Ni wurden mit 30 g reinem krystallisiertem Natrium-

acetat zur Bindung der freiwerdenden Säure zum Liter gelöst. 2 l dieser Lösung wurden eiskalt, 2 l heiß, wie beim Kupfer beschrieben, mit Schwefelwasserstoff gefällt und weiter behandelt. Die getrockneten und gepulverten Präparate waren schwarz. Die Analysen der mit Königswasser aufgeschlossenen Proben ergaben nach dem für die Kupfersulfide beschriebenen Gange folgende Zahlen:

NiS I		NiS II	
62,09% Ni	63,28	63,16% Ni	63,97
34,95% S	35,62	35,26% S	35,72
0,45% SO ₄	0,46	0,12% SO ₄	0,13
(= % S	0,15)	(= % S	0,04)
1,87% H ₂ O	—	1,27% H ₂ O	—
S : Ni =	1,0352	1,0235	.
% S gef.-ber. = + 1,217		+ 0,821	

Der Überschuß des Schwefels über die äquivalente Menge ist größer, als beim Kupfer, aber wieder in der heiß gefällten Probe geringer als in der anderen. Der Gehalt an SO₄ ist sehr klein, besonders beim heißgefällten Sulfid II^{11).}

Bei der Extraktion wurde in 80 Stunden nur sehr wenig gelöst, aber auch hier von Alkohol deutlich mehr, als von Schwefelkohlenstoff, wie die Analysen zeigen:

	extrah. % S	S : Ni	ber. % S	Diff.
NiS I. CS ₂	0,00	1,029	+ 0,131	+ 0,13
	Alk.	1,008	- 0,940	- 0,82
NiS II. CS ₂	0,01	1,010	- 0,472	- 0,46
	Alk.	1,009	- 0,507	- 0,47

In den Körbchen war so wenig Schwefel gefunden worden, daß die Analysenfehler schon erheblich ins Gewicht fallen und höchstens die Größenordnung beachtet werden könnte. Daher wurden Proben der extrahierten Präparate analysiert und daraus das Verhältnis S : Ni festgestellt. Berechnet man nun aber daraus, wie viel Schwefel verschwunden ist, so erhält man bis auf einen höhere Werte. Während nun aber beim CuS IIIa die immer positiven Differenzen in die Versuchsfehler fallen, übersteigen hier die negativen die Fehler, so daß während der Extraktion Schwefel irgendwie gasförmig entwichen zu sein scheint.

Das Verhältnis von S : Ni bleibt dauernd über 1,000 im Gegensatz zum Kupfersulfid, aber im Einklang damit, daß NiS die niedere Stufe ist. Demnach scheint eine schwache Neigung zur Bildung von Nickelisulfid zu bestehen.

Ein ziemlich reines natürliches Nickelsulfid ist der Millerit von der Cap Mine in Lancaster in Pennsylvania. Er enthält etwas Eisen und Kobalt. Zur Analyse wurde eine Probe in rauchender Salpetersäure gelöst, nach Zusatz von 5 ccm 2-n. Schwefelsäure abgeraucht, mit Wasser aufgenommen und heiß mit Ammoniak übersättigt, wobei Eisenhydroxyd ausfällt. Aus dem mit noch 30 ccm konz. Ammoniak versetzten Filtrat wurde elektrolytisch Ni + Co erhalten. Die Metalle wurden nach der Wägung mit Säure von der Platinspirale abgelöst,

¹¹⁾ Ob synthetische Sulfide der Formel MeS wirklich entsprechen, wird fast regelmäßig nicht untersucht, sondern ohne weiteres als richtig angenommen; so auch: A. Thiel u. H. Ohl, Z. f. anorg. Chem. 61, 396—412 (1909) [J.]

Kobalt als Kobaltkaliumnitrit gefällt, nach 24 Stunden abfiltriert, in 50% Schwefelsäure gelöst und aus ammoniakalischer Lösung elektrolytisch gewonnen. Der Schwefel wurde in der nach Frese gewonnenen Soda-Salpeterschmelze bestimmt. Die Ergebnisse waren:

Millerit:

0,6684 g = 0,0108 Fe₂O₃;
0,4128 Co + Ni; 0,0109 Co = 64,21% Me
0,8662 g = 2,2305 BaSO₄ = 35,36% S
S : Me = 1,0072; 0,24% S zuviel.

Das Mineral enthält 2,76% fremde Metalle; das Verhältnis S : Me entspricht dem von NiS I und II nach der Extraktion mit Alkohol. In 60 Stunden wurde ausgezogen von:

CS₂: 0,27% S; Alk.: 0,36% S.

Die extrahierten Mengen sind erheblich, zumal nur 0,24% „freier“ Schwefel aus der Analyse berechnet wurde. Indessen entlassen die fremden Sulfide, namentlich Eisensulfid, Schwefel reichlicher und bis unter die äquivalente Menge. Benzol löst auch hier wieder mehr heraus.

III. Versuche mit Eisensulfiden.

Nach den Ergebnissen dieser beiden Reihen beansprucht ein Metall¹ wie Eisen erhöhtes Interesse, das in mehreren Stufen beständige Sulfide bildet, die in der Literatur in zahlreichen Formeln zwischen FeS und FeS₂ angegeben werden.

Ferrosulfid wurde aus einer 0,1 mol.-Lösung von Mohrschem Salz mit 5,67 g Eisen im Liter, die mit 20 ccm 2-n. Schwefelsäure und Blumendraht bis zum Verschwinden der Ferrireaktion (Kaliumferrocyanid) gestanden hatte, nachdem sie rasch mit Ammoniak neutralisiert worden war, eiskalt mit der berechneten Menge frischen Schwefelammoniums gefällt. Schließlich wurde noch so viel davon tropfenweise zugesetzt, daß Bleipapier von der Flüssigkeit eben gebräunt wurde. Also ist kein eigentlicher „Überschuß“ davon benutzt, aber ein Teil über die berechnete Menge hinaus irgendwie verbraucht worden, wahrscheinlich zur Bildung von Polysulfiden¹²⁾.

Eine andere ebensolche Lösung mit 5,4 g Fe im Liter wurde heiß (95°) in gleicher Weise gefällt. Beide Niederschläge wurden mit Schwefelwasserstoffwasser gut ausgewaschen. Die wie beschrieben getrockneten Sulfide waren harte schwarze Brocken, die beim Zerreiben in der Reibschale sich unter Oxydation stark erwärmen; leitet man dabei Kohlensäure auf, so unterbleibt die Erhitzung.

Zur Analyse wurde mit Königswasser oxydiert. Beim Übergießen damit entwickeln Eisensulfide besonders leicht Schwefelwasserstoff, so daß die Kolben vorher immer mit Bromdampf zu füllen sind. Nach zweimaligem Abrauchen mit konz. Salzsäure wurde das Eisen mit Ammoniak und, im eingengten Filtrat, die Schwefelsäure als BaSO₄ gefällt. Die Ergebnisse sind:

¹²⁾ Inwieweit Schwefelammon als (NH₄)₂S oder als höherer Komplex wirkt, bedarf weiterer Untersuchung! vgl. W. Popplewell Bloxam, Diss. 1898, London. [J.]

	FeS I	FeS II
52,92% Fe	57,22	57,83% Fe 60,94
32,06% S	34,67	35,08% S 36,97
7,18% SO ₄	7,76	1,46% SO ₄ 1,53
(= % S	2,59)	= % S 0,51)
7,50% H ₂ O	—	5,08% H ₂ O —

S : Fe = 1,1352 1,0723
% S gef.-ber. = + 4,448 + 2,528

Beide Male ist Schwefel im Überschuß, aber weniger im heiß bereiteten Präparat. Auffallend ist der hohe Gehalt an SO₄ und H₂O. Der erhebliche Unterschied beider Präparate an SO₄ ist interessant! Das Sulfid ist aus der Lösung von Mohrschem Salz, also einem, wenn auch weitgehend dissoziierten, so doch komplexen Körper gefällt worden, bei dem die Dissoziation gerade des Sulfates und damit des Komplexes infolge der großen Menge vorhandenen Ammoniumsulfates behindert ist¹³⁾. In heißer Lösung geht die Dissoziation und namentlich der Zerfall der Komplexe viel weiter, so daß auch weniger SO₄ in den Bodenkörper gehen wird. Dies beweist, daß nur ein Teil SO₄ durch Oxydation entsteht, was sich ja leicht prüfen läßt.

Dazu wurde in einem neuen Versuch eine Lösung von Ferrosulfat in gleicher Weise mit Blumendraht völlig reduziert, neutralisiert und wie die vorige mit frischem Schwefelammonium kalt gefällt; sie enthielt 8,05 g Fe im Liter, war also sogar etwas konzentrierter als die vorige (ca. 1/7 mol.). Der Niederschlag wurde, wie bei den Kupfersulfiden beschrieben, wiederholt im Meßzylinder mit Schwefelwasserstoffwasser übergossen, genutscht und alkoholfeucht benutzt. Auch hier ließen die Waschwässer schließlich nach dem praktischen Verschwinden der SO₄-Reaktion dunkelgrün bis violett gefärbt ab. Sie wurden fraktioniert aufgefangen und untersucht. Die Analysen des Sulfids ergaben:

	FeS III a	FeS III b
60,08% Fe	55,97% Fe 59,50	
39,81% S	36,40% S 38,69	
0,34% SO ₄	1,51% SO ₄ 1,60	
(= % S 0,113)	(= % S 0,535)	
	5,91% H ₂ O —	

S : Fe = 1,1585 1,1495
% S gef.-ber. = + 5,461 + 5,102;
flüchtig: 0,310% S.

Die Zahlen stimmen gut mit denen des vorhergehenden Versuches überein. Der Schwefelgehalt ist fast der gleiche wie von FeS I, aber die Menge SO₄ ist, wie vorausgesehen, erheblich vermindert. Bei der Trocknung ist der Gehalt daran, wie immer, gestiegen, so daß die trockenen Präparate FeS II und IIIb im SO₄- und H₂O-Gehalt fast übereinstimmen. Das „Wasser“ ist hier offenbar „konstitutiv“.

Diesmal sind beim Trocknen 0,310% S verloren gegangen, wohl als Schwefelwasserstoff.

Von den gefärbten Waschwässern wurden

¹³⁾ Die Sulfidbildung erfolgt also nicht mit den Eisenionen allein, sondern als doppelte Umsetzung auch mit nur teilweise oder nicht dissoziierten Anteilen, denn sonst müßte sie wegen der Dissoziationsgleichgewichte vollständig bis zu Ende ablaufen. (J.)

zweimal 300 ccm der wässerigen und 300 ccm der alkoholischen Anteile untersucht und gefunden:

S/Fe	Mengen im Liter
Wässrig, Vorlauf	3,3; 0,0120 g Fe + 0,0227 g S
" Nachlauf	2,6; 0,0121 g Fe + 0,0153 g S
Alkoholisch . . .	1,6; 0,0130 g Fe + 0,0120 g S

Im Gegensatz zu den Waschwässern des CuS ist hier die gelöste Metallmenge nur halb so groß und steigt im alkoholischen Filtrat kaum an. Der Gehalt an Schwefel ist auch hier, wie erwartet, höher als im Bodenkörper, nimmt aber im alkoholischen Teil ab statt zu¹⁴⁾. Wieder zeigt sich, wie sehr bei Kolloiden individuelle Einflüsse mitspielen und wie vorsichtig man mit verallgemeinernden Schlüssen sein muß! Gleichzeitig bestätigt sich die schon beim Kupfersulfid aufgestellte Behauptung, daß der Mehrgehalt an Schwefel nicht infolge Oxydation als H₂SO₄ vorliegen könnte, weil ja dann seine Menge mit der Zeit wachsen müßte.

Ferrisulfid wurde aus Eisenchlorid gewonnen. Die käuflichen, sublimierten, wie kry stallisierten FeCl₃-Präparate enthalten Fe : Cl nicht = 1 : 3, sondern weniger Cl, weil die Feuchtigkeit der Luft ständig zu Verlusten daran führt. Vier verschiedene Präparate zeigten folgendes Verhältnis von Fe zu Cl:

Nr. 1. kryst. „Kahlbaum“ 1 : 2,946; nach einem Jahr: 2,915.

Nr. 2. kryst. „Hennig“ 1 : 2,922;

Nr. 3. kryst. „Laborator.“ 1 : 2,912;

Nr. 4. sublim. „Kahlbaum“ 1 : 2,942.

In wässriger Lösung ändert sich dieses Verhältnis noch weiter. Erhitzt man die 1 mol. Lösung von Nr. 1, so wird sie immer dunkler und bei ca. 98–99° scheidet sich ein Körper aus; im klaren Filtrat ist dann Fe : Cl = 1 : 2,965, also höher als vorher, weil der basische Niederschlag relativ mehr Eisen entführte. Dieselbe Erscheinung findet man stets bei Salzen mehrwertiger Säuren und Basen, doch scheint sie unbekannt zu sein, weil sie fast regelmäßig unbeachtet bleibt.

Eine mit Salzsäure in ihrem Chlorgehalt korrigierte Lösung mit 5,66 g Fe im Liter wurde mit der berechneten Menge frisch bereiteten Schwefelammoniums schnell vermischt und dann noch soviel zugegeben, bis Bleipapier eben gebräunt wurde; auch hier wird also eine gewisse Menge des Schwefelammoniums über die berechnete hinaus verbraucht¹⁵⁾. Der Niederschlag wurde im Messzylinder mit Schwefelwasserstoffwasser wie üblich gewaschen, wobei die erste Lauge merkwürdigerweise gelb gefärbt war. Auf der Nutsche ließen die Waschwässer und der Alkohol klar ab. Getrocknet bildete das Sulfid schwarze, metallisch glänzende Brocken, die sich beim Pulvern nicht erwärmen. Die Analysen ergaben:

¹⁴⁾ Quantitative Untersuchungen über die Hydrosolbildung bei Sulfiden fehlen überhaupt noch, namentlich vollständige Bestimmungen aller Bestandteile.

¹⁵⁾ Hier könnte Komplexbildung mitspielen: H. Malfatti, Z. anal. Chem. **48**, 352 (1909); s. a. N. S. Kurnakow u. S. F. Zemczuzny, Z. anorg. Chem. **60**, 36 (1908).

<i>Fe₂S₃ I a</i>	<i>Fe₂S₃ I b</i>
51,41% Fe	47,13% Fe 52,14
48,49% S	42,64% S 47,16
0,28% SO ₄	1,13% SO ₄ 1,25
(= % S 0,093)	(= % S 0,419)
	9,62% H ₂ O —

$$\begin{array}{ll} \text{S : Fe} = & 1,6478 \\ \text{\% S gef.-ber.} = +4,460 & 1,5777 \\ & +2,283; \\ & \text{flüchtig: } 1,67\% \text{ S.} \end{array}$$

Wieder ist mehr als die äquivalente (1,5) Menge S vorhanden, dazu noch mehr Wasser als beim Ferrosulfid. Beim Trocknen steigt der SO₄-Gehalt; gleichzeitig gehen 1,67% S verloren.

Trotzdem diese Präparate aus dem Chlorid gewonnen sind, enthalten sie Sulfat; dasselbe muß also während der Operationen durch Oxydation entstanden sein. CuS konnte dagegen SO₄-frei gewonnen werden. Eisensulfide sind ja auch besonders leicht oxydierbar.

Der Überschuß an Schwefel beträgt übereinstimmend bei FeS I, IIIa und Fe₂S₃ Ia rund 0,14 bis 0,16 Mol., folglich wirkt die höhere Stufe nicht anders, als die niedere, und das Anion Cl⁻ nicht anders, als SO₄²⁻. Es schien von Interesse, auch NO₃⁻ daraufhin zu prüfen und dabei zugleich den SO₄-Gehalt, d. h. die Oxydierbarkeit zu kontrollieren.

80,7 g Ferrinitrat von K a h l b a u m mit 13,85% Fe wurden zu 2 l gelöst und im Liter 5,53 g Fe gefunden. Die Fällung und Weiterbehandlung geschah wie im vorigen Versuch. Das trockene Sulfid war wieder schwarz und metallisch glänzend. Die Brocken ließen sich aber viel schwerer pulvbern als die früheren. Die Analysenzahlen sind:

<i>Fe₂S₃ II a</i>	<i>Fe₂S₃ II b</i>
50,15% Fe	45,31% Fe 50,38
49,76% S	43,74% S 48,27
0,29% SO ₄	1,00% SO ₄ 1,11
(= % S 0,096)	(= % S 0,371)
	10,05% H ₂ O —

$$\begin{array}{ll} \text{S : Fe} = & 1,7333 \\ \text{\% S gef.-ber.} = +6,799 & 1,6730 \\ & +5,389; \\ & \text{flüchtig: } 1,435\% \text{ S.} \end{array}$$

Der Schwefelgehalt ist hier um rund 0,1 Mol. = 2,0% höher, was wohl auf Rechnung des Anions gesetzt werden darf; beim Trocknen entweichen 1,4% S. Der Gehalt an SO₄ blieb derselbe, so daß man max. rund 0,3% SO₄ für feuchtes Eisensulfid bei den eingehaltenen Versuchsbedingungen der Oxydation zuschreiben muß. Das Kupfersulfid wurde bekanntlich unter denselben Bedingungen nicht oxydiert.

Bei der Extraktion der Eisensulfide erfordert die leichte Oxydierbarkeit der feingepulverten Proben einige Vorsichtsmaßregeln. Die Ferrosulfide erwärmen sich schon beim Stehen an der Luft in den Hülsen; ist aber erst Schwefel herausgelöst worden, so werden sie direkt pyrophor und verglimmen spontan in den Hülsen, namentlich beim Trocknen. Man muß sie daher alsbald mit Lösungsmittel bedecken und namentlich bei Unterbrechung der Arbeit sorgen, daß sie unter Flüssigkeit bleiben. Für die Analysen wurden die nassen Hülsen in ein

von Kohlensäure durchströmtes weites Rohr gegeben, bei ca. 80° getrocknet und in Kohlensäure abgekühlt; nun sind sie weniger empfindlich ge-

worden. Die Ergebnisse der Extraktionen sind nach mehrfacher Hinsicht lehrreich; auch der Zufall hat dabei freundlich mitgewirkt.

Nr.	angew.	Fe ₂ O ₃	BaSO ₄	extrah. % S	S:Fe	ber. %	flüchtig %
FeS I	(130 Stunden)						
CS ₂	2,5788		0,2891	1,54			
	0,3219°	0,2873	0,8802		1,0485	2,845	1,31
Alk.	2,1232	0,0033	0,4872	3,08			
	0,2633°	0,2393	0,6781		0,9984	4,491	1,41
Benz.	2,1050		0,4647	3,03			
	0,3655°	0,3315	0,9728		1,0043	4,296	1,26
FeS II	(130 Stunden)						
CS ₂	2,2968		0,2425	1,45			
	0,3798°	0,3432	1,0175		1,0145	1,978	0,52
Alk.	1,7714		0,2964	2,30			
	0,2697°	0,2460	0,7105		0,9885	2,882	0,58
Benz.	2,0986		0,4887	3,20			
	0,3309°	0,3032	0,8650		0,9765	3,300	0,10
FeS IIIa	(40 Stunden)						
CS ₂	1,9901°		0,7313	5,05			
10 x	0,1875°	0,1709	0,4946		0,9905	5,789	0,74
Alk.	2,1100°		6,0020	39,06			
10 x		0,1812			1,1336	39,920	0,86
Benz.	1,8282°		0,7573	5,69			
10 x	0,1715°	0,1570	0,4493		0,9794	6,175	0,49
Fe ₂ S ₃ Ia	(40 Stunden)						
CS ₂	1,5377°		1,9688	17,58			
10 x	1,2394°	0,1130	0,3268		0,9898	19,401	1,82
Benz.	1,8929°		2,6466	19,20			
10 x	1,5225°	0,1391	0,4000		0,9842	19,568	0,31
Fe ₂ S ₃ IIa	(40 Stunden)						
CS ₂	1,7076°		2,4902	20,03			
10 x	1,3378°	0,1224	0,3506		0,9803	21,656	1,63
Benz.	1,5081°		5,3730	48,93			
10 x		0,1081			1,7314	49,851	0,93
Fe ₂ S ₃ IIb	(60 Stunden)						
Benz.	2,2022		2,9961	18,68			1,56
10 x	1,4965°	0,1368	0,4928		0,9827	20,246	

Die Hülsen mit den Extraktionsrückständen wurden oxydiert, zu 1 l aufgefüllt und 100 ccm analysiert, so daß die Zahlen 10-mal zu nehmen sind.

Die gelösten Schwefelmengen sind recht erheblich, meist hinterbleiben Produkte mit weniger als 1 Mol. S auch bei den Ferrisulfiden, so daß die „Bindung“ viel „schwächer“ ist als bei CuS. Die hochsiedenden Mittel lösen wieder viel mehr Schwefel als Schwefelkohlenstoff, außer im Fall Fe₂S₃ IIa, in welchem der Schwefelkohlenstoff im Verhältnis auffallend viel Schwefel löst. Fe₂S₃ II ist das aus Eisennitrat gefällte Präparat, bei dem schon die Analyse gegenüber I mehr Schwefel ergab, der dem Einfluß des Anions NO₃⁻ zugeschrieben wurde. Er mußte als elementarer Schwefel nur beigemengt sein und Schwefelkohlenstoff muß ihn dann auch lösen, wie geschehen. Der Vergleich des berechneten Verlustes an S mit den im Kölbchen gefundenen Mengen zeigt, daß auch hier bei den Extraktionen Schwefel entweicht, die Menge des flüchtigen ist stets bei Benzol am geringsten, bei Alkohol am größten.

In den zwei in der Tabelle unterstrichenen Fällen ist aller Schwefel, auch der der Ferrostufe, extrahiert worden. Er saß in dicken Krusten im Kölbchen. Zufällig gelangte hier durch Sprünge in

den Kühlern Wasser in die Apparate. Der Unfall wurde nach 40-stündiger Extraktion bemerkt, die mehrere Stunden lang bei Gegenwart des Wassers in Gang war, wie lange, ließ sich nicht genau ermitteln. Das Wasser hat aber bewirkt, daß das Sulfid vollkommen zersetzt wurde. In der Extraktionshülse fand sich hier ein rotbraunes Eisenhydroxyd, während der Inhalt sonst schwarz blieb. Der Vorgang erinnert an das Verhalten der feuchten Gasreinigungsmasse, die ja auch an der Luft in Eisenhydroxyd und Schwefel zerfällt. In der Feuchtigkeit findet sich also hier ein weiterer Faktor, der bei der Beständigkeit der Sulfide mit spricht. Sie werden dabei in Me + S gespalten, wohl unter Mitwirkung von Sauerstoff, und nun kann S extrahiert werden. Da nun in allen Sulfiden, auch den getrockneten, konstitutiven Wasser gefunden wurde, könnte man in diesem allein die Ursache suchen, daß überhaupt Schwefel und namentlich, daß bei höherer Temperatur mehr gelöst wird, da ja die Zersetzung mit der Dampfspannung des Wassers steigen müßte. Dem widersprechen aber die Versuche mit den über 100° erhitzten Kupfersulfiden und besonders die mit Covellin und Millerit, die beide wasserfrei sind; auch besondere am Schluß besprochene Versuche lehren, daß der Einfluß des

Wassers nur zu dem der Temperatur hinzutritt, aber zuweilen allerdings, wie hier, sehr erheblich ist.

Auch mit den Eisensulfiden wurden, so wie bei den Kupfersulfiden beschrieben ist, Versuche bei höherer Temperatur unternommen. Das getrocknete Ferrosulfid FeS IIIb wurde im Röhrchen 5 Stunden lang auf 160—180° erhitzt (FeS IV) und 60 Stunden lang mit Benzol extrahiert:

	extrah.	S : Fe	ber. %	flücht.	%
FeS IV Benz.	4,98	0,9856	5,593	0,61	

Auch hier sind 0,6% flüchtig!

Aus dem nicht erhitzten Präparat FeS IIIa hatte Benzol 5,69% S bis zum Verhältnis 0,9794, also 0,71% S mehr gelöst.

Eine andere Probe von IIIb wurde in einer Röhre im Kohlensäurestrom mit einer leuchtenden Schnittbrennerflamme erhitzt. Am kühlen Ende schlug sich Wasser, dahinter ein Ring Schwefel nieder. Der Gewichtsverlust betrug 11,18%, davon 5,91% Wasser. Die Analyse des Rückstandes FeS V ergab:

FeS V	63,08% Fe	36,41% S
S : Fe	1,0064	
% S gef.-ber.	+ 0,234.	

Hieraus berechnet sich die Verminderung des Schwefels zu 4,88%, aus dem Gewichtsverlust zu 5,27%.

Das molekulare Verhältnis liegt noch höher als beim vorigen Versuche. Schwefelkohlenstoff löste in 60 Stunden keine Spur Schwefel, so daß ein sehr beständiger Körper vorliegt.

In beiden Versuchen ist im Gegensatz zum Kupfersulfid die „Beständigkeit“ durch Erhitzen gewachsen, im Einklang damit, daß FeS dem Cu₂S entspricht, das ja auch sehr beständig war. Nun enthalten aber die gefällten Ferrosulfide viel Wasser, FeS IIIb z. B. nach der Trocknung bei 100° noch 5,90% H₂O. Demnach hat man gar nicht das Sulfid FeS, sondern irgend einen anderen Körper, in dem noch OH, und wie die Flüchtigkeit eines Teiles des Schwefels anzeigt, wohl auch SH-Gruppen vorhanden sind. Bei der Erhitzung auf höhere Temperatur entweicht Wasser und nun kann sich, je nach der Temperatur langsamer oder schneller, „Schwefel direkt an Fe binden“. Mit der Temperatur steigt also hier die Menge wasserfreien Ferro- oder Ferrisulfids¹⁶⁾.

Es war nun zu prüfen, wie sich wasserfrei feuerig dargestellte Eisensulfide verhalten würden.

7 g umkristallisierte und sublimierte Schwefel wurden mit 11 g reinem, reduziertem Eisen im Wasserstoffstrom im bedeckten Tiegel erhitzt, nach dem Erkalten gepulvert, nochmals mit 2 g Schwefel erhitzt, und dies nochmals wiederholt, bis keine Schwefeldämpfe mehr entwichen, und das Gewicht konstant blieb. Das grauschwarze Präparat FeS VI hat, als die Form, in der Eisen bei Analysen zur Wägung gelangt, die Zusammensetzung FeS.

Wie zu erwarten, extrahierte weder Schwefelkohlenstoff noch Benzol in 50 Stunden eine Spur Schwefel.

¹⁶⁾ Vgl. a. Gede1, J. f. Gasbel. u. Wasserversorg. 48, 400—407, 428—432; Chem. Zentralbl. 1905, II, 446.

11,08 g solchen Sulfides wurden fein gepulvert mit noch 2,1 g Schwefelpulver sorgfältig gemischt und in einem bedeckten Tiegel, der in einem größeren als Luftbad dienenden hing, im Kohlensäurestrom allmählich erhitzt, bis Schwefeldämpfe erschienen. Dann wurde die Flamme entfernt. Das Produkt Fe₂S₃ III war nach dem Erkalten ein gleichmäßiges graues Pulver. Die Analyse ergab:

Fe ₂ S ₃ III	53,23% Fe; 46,24% S
S : Fe	1,5143; % S gef.-ber. + 0,549.

Das feingepulverte Präparat wurde 50 Stunden lang extrahiert. Die Analyse ergab:

	% S	S : Fe
Fe ₂ S ₃ III CS ₂	14,64	1,03
Benz.	14,93	1,02.

Beide Male wird nun gleichviel extrahiert. Der Verlust von 15,7% S hätte gerade FeS ergeben, so daß etwa 0,7% S in andere Form übergegangen sind.

Die Darstellung wurde wiederholt, nun aber zu 10,825 g FeS 4,0 g S gemischt. Im gleichen Apparat wurde langsam angeheizt, aber schließlich mit voller Flamme so lange erhitzt, bis etwa 2 g S verflüchtigt sein mochten. Das Präparat Fe₂S₃ IV war ein graues Pulver, das unter dem Mikroskop einheitlich und metallisch glänzend erschien. Die Analyse ergab:

Fe ₂ S ₃ IV	50,65% Fe; 49,27% S.
S : Fe	1,696
% S gef.-ber.	+ 5,800.

Der Verlust von 20,21% S gäbe FeS. Das Ergebnis der Extraktion war nach 50 Stunden:

	extrah. % S	S : Fe
Fe ₂ S ₃ IV CS ₂	16,11	1,141

Hier sind 4,10% S zurückgehalten worden.

Während also die Bildung von Ferrosulfid schnell und „von selbst“ erfolgt, beansprucht die weitere Aufnahme von S zur Bildung von Ferrisulfid Zeit. Man erhält zwar Produkte, die einheitlich aussehen, und in denen elementarer Schwefel optisch nicht nachweisbar ist, doch bleibt er noch löslich. Nur ein Teil, steigend mit Zeit und Temperatur, wird „von Fe fester gebunden“, d. h. nimmt eine andere Form an.

Über die Natur der Eisensulfide ist viel gearbeitet und gestritten worden, besonders darüber, welche der aus Eisen und Schwefel unter den verschiedensten Versuchsbedingungen erhaltenen Produkte „Verbindungen“, welche „Gemische“ seien. Eine Einigung wurde nicht erzielt, dagegen der Formelschatz der Chemie durch eine Menge Formeln bereichert, die alle Komponentenverhältnisse zwischen FeS und Fe₂S₃ oder FeS₂ wiedergeben, z. B. Fe₅S₆, Fe₆S₇, Fe₁₀S₁₁. Nun gibt es zweifellos in der Natur Eisenminerale mit einem Schwefelgehalt von 3S : 2Fe und darüber bis zu fast 4S : 2Fe, also zwischen Fe₂S₃ und FeS₂. Andererseits verlieren diese Körper beim Erhitzen Schwefel und gehen bei genügender Temperatur und Zeit in FeS über. Wenn nun die eben besprochenen Versuche lehren, daß bei mäßiger Hitze FeS Schwefel „bindet“, so hat man die Grundlagen, um die Erscheinungen zu erklären; denn dann besteht offenbar für jede Temperatur ein Gleichgewichtszustand, bedingt

durch die Dampfspannung des Schwefels, so daß alle Komponentenverhältnisse zwischen FeS und FeS₂ möglich sind, je nach der Temperatur, der Zeit, während der sie wirkte, und je nachdem der Schweißdampf entweichen kann oder nicht. Daraus muß es auch abhängen, wie viel Schwefel „gebunden“ wird, oder bleibt, wie viel also durch Lösungsmittel entziehbar ist.

Weitere Eisensulfidschmelzen zu machen, erschien daher unnötig, dagegen wurden zwei natürliche Eisensulfide untersucht, ein Magnetkies von Bodenmais und ein Markasit von Folkestone. Der Magnetkies enthielt keine fremden Metalle und hatte die Zusammensetzung:

Magnetkies 60,52% Fe 38,18% S 0,41% Gangart.
S : Fe 1,1001
% S gef.-ber. + 3,475.
CS₂ 0,45% S; Benz. 0,44% S.

In 60 Stunden löste Schwefelkohlenstoff 0,45%, Benzol 0,44% S, also bei weitem nicht allen „freien“ Schwefel.

Der Markasit bestand aus rundlichen, wallnussgroßen Stücken mit einer ungefähr 2 mm dicken braunen Oxydschicht; der Bruch zeigte darunter die bekannte strahlige, metallisch weiße Form. Nur Teile dieses Kernes wurden ausgelesen und verarbeitet. Die Analyse ergab:

Markasit 47,68% Fe; 51,55% S.
S : Fe 1,8849
% S gef.-ber. + 10,623.
CS₂ 0,114% S; Benz 1,107% S.

Nach 60 Stunden waren bei 10,6% „freiem“ Schwefel von Schwefelkohlenstoff 0,114%, von Benzol 0,107% S, also außerordentlich wenig gelöst worden.

Die Minerale entsprechen dem Ferro- und Ferrisulfid, der Markasit mit 2 : 3,76 würde sogar eine noch höhere Stufe andeuten. Gerade letzterer gibt aber besonders wenig Schwefel ab, trotzdem seine Zusammensetzung, wie auch die des Magnetkieses, keinem äquivalenten Verhältnis, also keiner „chemischen Verbindung“ entspricht. Es ist offenbar müßig, hier Gemische verschiedener Verbindungen anzunehmen und über deren Möglichkeit zu diskutieren, solange man dafür keinerlei Anhaltspunkte besitzt, noch irgend eine Möglichkeit des Nachweises und der Trennung; zumal die oben angedeutete Erklärung ausreicht und die Prüfung durch das Experiment zuläßt; dafür würden unter Druck erschmolzene Sulfide und die von W. Spring¹⁷⁾ bei 6500 Atm. kalt aus Metall und Schwefel gepreßten Produkte in erster Linie in Betracht kommen.

Die bisher besprochenen Versuche beweisen also, daß naß bereitete Sulfide keineswegs der Formel MeS_n oder MeSn + S entsprechen, sondern viel verwickeltere und nicht konstante Gebilde sind, in denen immer Wasser oder OH-Gruppen, wahrscheinlich auch SH-Gruppen vorkommen¹⁸⁾. In ihnen ist Schwefel nicht von vornherein „frei“ vorhanden; kann aber je nach den Bedingungen, na-

mentlich der Temperatur, Gegenwart von Feuchtigkeit und Sauerstoff „frei gemacht“ werden. Dann lösen ihn Extraktionsmittel heraus. Erhitzt man naß bereitete Sulfide, so spalten sie schließlich bei genügender Temperatur Schwefel ab; dazwischen kann aber (Ferrisulfide) ein Temperaturgebiet liegen, in dem auf trockenem Wege neue Körper entstehen, in denen sich der Schwefel anders verhält als in den naß bereiteten, trotzdem beide analytisch im Verhältnis Fe : S übereinstimmen. Endlich gibt es natürliche trotz hohen Schwefelgehaltes gegen die Extraktionsmittel beständige Sulfide (Markasit), die künstlich mit den gleichen Eigenschaften anscheinend noch nicht dargestellt wurden.

Es galt nun, diese Gesichtspunkte an weiterem Material zu prüfen. Gewählt wurde das beständige, nur einstufige, aber leicht hydrosolbildende Zinksulfid, das beständige Bleisulfid mit der Möglichkeit mehrere Stufen zu bilden, und das so leicht zersetzbare, aber in zwei Formen bekannte Sulfid des ebenfalls mehrwertigen Mangans.

IV. Versuche mit Zinksulfid.

55,25 g Zinksulfat mit 23,08% Zn wurden mit 56 g reinem Natriumacetat zu 2 l gelöst (0,1 mol.) und daraus Zinksulfid mit Schwefelwasserstoff gefällt. Im verschlossenen Zylinder wurde, wie früher, mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Doch schon beim zweiten Anfüllen wurde der ganze Niederschlag ins Hydrosol verwandelt, das sich weder beim Stehen noch beim Kochen, wohl aber langsam auf Zusatz von Ammoniak, Essigsäure oder Ammoniumnitrat, schnell durch konz. Natriumacetatlösung schied. Der aus einer 0,1 mol. ohne Natriumacetat angesetzten, reinen Zinksulfatlösung mit Schwefelammonium gefällte Niederschlag bildete beim Auswaschen mit frischer Schwefelammoniumlösung zwar kein Hydrosol, denn die Flüssigkeit war klar, aber das feinflockige Sulfid nahm bis auf einen Finger breit von oben den ganzen Raum des Zylinders ein, ohne sich selbst nach acht Tagen weiter abzusetzen („Quellungserscheinung“!)¹⁹⁾. Daher wurde wieder zur ursprünglichen Lösung mit Natriumacetat gegriFFen, nach der Fällung mit Schwefelwasserstoff aber mit einer 0,1 mol. mit Schwefelwasserstoff gesättigten Natriumacetatlösung ausgewaschen. Das rein weiße Sulfid setzte sich körnig ab und wurde nach mehrmaliger Dekantation im Zylinder auf der Nutsche gesammelt, mit reinem Schwefelwasserstoffwasser möglichst von Natriumacetat befreit und schließlich längere Zeit mit Alkohol nachgewaschen. Die Filtration ging, wie zu erwarten, sehr viel schlechter und langsamer als bei den anderen Sulfiden. Das Präparat wurde wie früher weiter verarbeitet. Die Analysen ergaben:

ZnS I a	ZnS I b
66,53% Zn	63,91% Zn
33,37% S	31,91% S
0,30% SO ₄	0,43% SO ₄
(= % S 0,099	(= % S 0,48)
	3,19% H ₂ O

S : Zn	1,0262	1,0027
% S gef.-ber.	+ 0,767	+ 0,753;

flüchtig: 0,158% S.

¹⁷⁾ Berl. Berichte 16, 999.
¹⁸⁾ Bei Versuchen über das Gleichgewicht $MeX + H_2S \rightleftharpoons MeS + H_2X$ muß darauf geachtet werden! (J.)

¹⁹⁾ Diese Beobachtung ist für die Theorie des Vorganges wichtig. (J.)

Getrocknet bildet das Sulfid weiße hornartige Stücke, die sich leicht pulvren lassen. Der Überschuß an Schwefel ist gering; beim Trocknen ist er etwas gesunken. Auffallend niedrig ist der SO_4 -Gehalt! Denn da man das Sulfid nur mangelhaft auswaschen kann, und die langwierige Filtration reichlich Gelegenheit zur Oxydation bietet, so hätte man gerade hier viel SO_4 vermuten sollen. Dies zeigt wiederum, wie groß die individuellen Verschiedenheiten sind. Das Präparat enthält H_2O , wie die anderen, doch liegt natürlich kein Hydrat²⁰⁾ vor. Die Extraktionen ergaben für S : Zn:

	extrah. % S	S : Zn	ber. % S	Dift.
ZnS Ia	CS ₂	0,44	1,0041	0,642
Benz.		0,71	0,9892	1,121

Beide Male wird wenig Schwefel gelöst, deutlich mehr wieder vom Benzol, bei dem sich hier, im Gegensatz zu den Eisensulfiden, mehr verflüchtigt.

Erhitze man das getrocknete Sulfid im geschlossenen Rohr bei ca. 20 mm Druck, so entstand ein Beschlag von Wasser und ein geringer weißlicher Anflug.

ZnS II 66,23% Zn; 32,65% S; 0,57% S abdest.
S : Zn 1,0055
% S gef.-ber. + 0,179.

Schwefelkohlenstoff entzieht keinen Schwefel mehr.

Der Gewichtsverlust betrug 3,34%, wovon 3,10% Wasser sind. Nach der Analyse sind aber 0,58% S verschwunden, so daß Oxydation oder dgl. eingetreten sein muß.

Als natürliches Sulfid diente eine Zinkblende von Santander in Spanien, die das Verhältnis 1 Zn : 1,0265 S aufwies, ähnlich wie ZnS Ia.

Zinkblende 66,38% Zn; 33,21% S.
S : Zn 1,0206
% S gef.-ber. + 0,670
CS₂ 0,013% S; Benz. 0,016% S.

In 60 Stunden extrahierte Schwefelkohlenstoff 0,013% S, Benzol 0,016%, also beide äußerst wenig.

V. Versuche mit Bleisulfiden.

66,48 g Bleinitrat mit 62,26% Pb werden zu 2 l gelöst und mit Schwefelwasserstoff gefällt, durch Dekantation mit Schwefelwasserstoffwasser gewaschen, abgenutscht und schließlich mit 400 ccm Alkohol nachgewaschen. Alle diese Operationen gehen hier sehr schnell, da das Sulfid sich schnell absetzt und die Filter nicht verklebt.

Die Analyse des feuchten Sulfids fehlt, die des getrockneten ergab:

PbS Ib
85,80% Pb
13,32% S
0,43% SO_4
(= % S 0,334)
0,15% H_2O
S : Pb 1,0014
% S gef.-ber. + 0,020.

Zur Bestimmung des SO_4 -Gehaltes wurde eine Probe des Sulfides mit Ammoniumtartrat digeriert,

das Filtrat mit Salpetersäure und Schwefelsäure eingedampft und der Rückstand (= PbSO₄) schwach geäugt.

Die Zusammensetzung entspricht also praktisch der Formel; der Überschuß an Schwefel ist sehr gering, trotzdem das Sulfid aus dem Nitrat bereitet wurde. Das Anion NO₃⁻ hat hier keinerlei oxydierende Wirkung gehabt, wie vielleicht beim Eisennitrat. Bei den Extraktionen wurde aus PbS Ia entsprechend wenig gelöst, in 60 Stunden von:

PbS Ia CS₂ 0,380% S; Benz. 0,139% S.

Beim Erhitzen im Rohr verloren 3,5738 g PbS Ib 0,0282 g = 0,79%, davon 0,14% Wasser, wobei das Sulfid metallisch grau wurde. Da nur 0,02% Schwefel über die äquivalente Menge vorhanden sind, ist der Gehalt also unter diese Menge gesunken. Schwefelkohlenstoff löste nichts mehr heraus.

Der Bleiglanz von Freiberg in Sachsen enthielt:

Bleiglanz 85,74% Pb 13,38% S.
S : Pb 1,0069
% S ber.-gef. + 0,093,

war also dem getrockneten Produkt sehr ähnlich bis auf den Mangel an Wasser. In 60 Stunden extrahierte:

CS₂ 0,0296% S; Benz. 0,0291% S.

Eine Angabe²¹⁾, daß Johnston in einem Bleiglanz 8,7% extrahierbaren Schwefel fand, bleibt unerklärt.

VI. Versuche mit Mangansulfid.

44,16 g Mangansulfat MnSO₄ · 4H₂O mit 24,9% Mn (ber. 24,6%) werden zu 2 l gelöst und mit der berechneten Menge Schwefelammonium gefällt. Der rötliche Niederschlag wurde im Zylinder in bekannter Weise mit Schwefelwasserstoffwasser ausgewaschen. Nach dem zweiten Auffüllen war über Nacht das Volumen des Niederschlages auf $\frac{1}{20}$ zurückgegangen, er war körnig und dicht geworden, aber noch rötlich, während über ihm eine 10 cm hohe grünliche klare Lösung stand.

Eine neue Lösung wurde in gleicher Weise gefällt, nun aber mit Schwefelammoniumlösung ausgewaschen, bereitet durch Zusatz der berechneten Menge Ammoniak zu titriertem frischem Schwefelwasserstoffwasser; jetzt blieb der orangefarbene Niederschlag flockig und voluminös. Er wurde abgenutscht und mit 400 ccm Alkohol nachgewaschen. Die Analyse ergab:

MnS Ia	MnS Ib
62,94% Mn	60,63% Mn
37,06% S	35,28% S
0,32% SO_4	0,90% SO_4
(= % S 0,108)	(= % S 0,307)
	2,43% H_2O —
S : Mn 1,0150	1,0069
% S ber.-gef. + 0,373	+ 0,225;
	flüchtig: 0,126% S.

Der Überschuß an Schwefel ist gering, beim Trocknen geht etwas davon verloren, während der

²⁰⁾ Vgl. Danner, 2. Bd. 2, 468.
²¹⁾ Rammelsberg, Mineralchemie. II. Aufl. 1875.

SO_4 -Gehalt steigt. Das getrocknete Sulfid bildet ein orangefarbenes, lockeres, sehr voluminöses Pulver, das noch Wasser enthält²²⁾, beim Reiben wie Schwefel elektrisch wird und grüne Reibstriche hinterlässt. Die Extraktion brachte eine Überraschung. In 62 Stunden entzog:

	extrah. % S	S : Mn	ber. %	Diff.
MnS Ia CS ₂	27,14	0,2516	27,923	0,79
Benz.	34,48	0,0464	35,365	0,89
MnS Ib CS ₂	0,77			

Der reichlich ausgezogene Schwefel saß bei den feuchten Proben in dicken Krusten im Kölbenchen; der Unterschied sowohl zwischen Schwefelkohlenstoff und Benzol, als auch zwischen a und b ist sehr groß. Da diesmal nicht, wie bei den Eisen-sulfiden, Wasser eingedrungen ist, muß die „Feuchtigkeit“ der ungetrockneten Probe die Zersetzung herbeiführen, im Einklang damit, daß ja feuchtes Mangansulfid an der Luft noch leichter zersetzt wird als Eisensulfid. Beide Präparate (a und b) sind demnach wesentlich verschieden.

Eine Probe des getrockneten Präparates wurde nun im evakuierten Rohr, wie beschrieben, in der leuchtenden Flamme erhitzt und verlor 3,10% an Gewicht, davon 2,42% Wasser. Zugleich sintert das Sulfid zusammen und wird grün. Die Zusammensetzung ergab sich zu:

MnS II	2,3022 g	= 0,0714 g Verlust =
3,10% — 2,43%	H ₂ O	= 0,67% S.
63,07%	Mn;	36,28% S.
S : Mn		0,9870
% S ber.-gef.		—0,030.

Auch hier ist mehr als der „freie“ Schwefel weggegangen.

Schwefelkohlenstoff entzog dem Präparat in 50 Stunden nur so viel Schwefel, daß der oxydierte Kölbeninhalt mit Bariumchlorid erst nach 12 Stunden einige unwägbare weiße Körnchen gab. Da der Gehalt der Probe aber unter 1:1 gesunken war, wurden 3 g des getrockneten Präparates MnS Ib mit 0,5 g Schwefel gut verrieben und im Rosenthalen Tiegel, wie für analytische Zwecke üblich, geäugt. Auch diesem reinen MnS entzogen Schwefelkohlenstoff und Benzol in 50 Stunden noch ein wenig Schwefel, wenn auch nur so viel, daß ein staubiger, unwägbarer Anflug von Bariumsulfat entstand. Aus den früheren Präparaten gleicher Art bei den anderen Metallen war keine Spur von Schwefel gelöst worden.

Das grüne Sulfür ist also beständiger als das feuchte frisch gefällte orangefarbene Produkt, aber unbeständiger als die anderen analogen Sulfide.

Als natürliches Sulfid stand eine Manganblende von Nagyag in Siebenbürgen zur Verfügung. Sie enthielt:

Manganblende	1,27% Fe;	61,87% Mn;	36,12% S.
S : Mn		0,9817	
% S ber.-gef.		—0,672.	
CS ₂	0,154% S;	Benz. 0,228% S.	

Dies ist das einzige der benutzten Minerale, das weniger als die äquivalente Menge Schwefel enthält.

²²⁾ Entgegen J. C. Olsen u. W. S. Ralje, Chem. Zentralbl. 1905, I, 426, die auch die Extrahierbarkeit von S mit CS₂ beobachtet, aber scheinbar andere Resultate erhalten haben.

Die Zusammensetzung entspricht dem höher erhitzten und dem extrahierten getrockneten Präparaten.

Es wurde 60 Stunden lang extrahiert; dabei löste: Schwefelkohlenstoff 0,154%, Benzol 0,227% S.

Während bei den anderen Mineralen beide Mittel gleich viel, Schwefelkohlenstoff sogar zuweilen mehr Schwefel auszog, wird hier, ebenso beim Millerit, Eisenkies und Markasit mehr von Benzol fortgenommen, genau wie bei den naß bereiteten Sulfiden. Vielleicht darf man daraus auf die Entstehung zurückschließen.

Die Beobachtungen an diesen Sulfiden bestätigen das bei denen des Kupfers und Eisens Gesagte. Als neuer, das Verhalten bestimmender Faktor wurde der Zustand des Sulfides erkannt, wie die grüne und rote Modifikation von Mangansulfid deutlich zeigte. Letztere darf man als die kristallinische betrachten, erstere als die amorphe, so daß der Unterschied sich dem bekannten zwischen diesen Formen anschließt.

VII. Die Rolle des Wassers²³⁾.

Die Erscheinungen bei der Extraktion des frischen Mangansulfides hatten wieder deutlich auf die Rolle der „Feuchtigkeit“ hingewiesen. Zur weiteren Aufklärung wurden besondere Versuche angestellt. Eine Auswahl der untersuchten Sulfide, nämlich CuS I, NiS II, FeS geäugt, ZnS Ib, MnS geäugt, Covellin, Millerit, Magnetkies, Zinkblende und Manganblende wurde 50 Stunden mit Alkohol und Benzol unter Zusatz von Wasser extrahiert, von dem 25% zum Lösungsmittel ins Kölbenchen gegeben wurden; wie bei den verunglückten Extraktionen mischten sich allmählich die Dämpfe beider und kondensierten sich zusammen am Kühler. Ist das Wasser die Ursache der weitgehenden „Aufschließung“ der Sulfide, so mußten nunmehr besonders die Eisen- und Manganpräparate sehr viel Schwefel entlassen. Das Ergebnis zeigt die folgende Übersicht, in der zum Vergleich die früheren Zahlen mitverzeichnet sind.

Nr.	Wasser zu:			früher:	
	Alkohol	Benzol	CS ₂	Alkohol	Benzol
CuS I	1,34	1,59	1,1	1,69	—
NiS II	0,108	0,508	0,022	0,044	—
FeS geäugl. . .	0,43	0,60	0,000	—	0,00
ZnS Ib	0,365	0,679	0,44	—	0,71
MnS geäugl. . .	0,915	1,75	0,00	—	0,00
Kupferindig. .	0,022	—	0,012	—	0,013
Millerit. . . .	0,39	—	0,267	—	0,36
Magnetkies. . .	0,63	1,15	0,45	—	0,43
Zinkblende . . .	0,066	—	0,016	—	0,013
Manganblende	0,37	—	0,154	—	0,227
MnS Ia	—	—	27,02	—	34,51
MnS Ib	—	—	0,77	—	—

durch Unfall:

FeS IIIa . . .	39,1	—	5,5	—	5,69
Fe ₂ S ₃ IIa . . .	48,93	—	20,03	—	—

Bei Gegenwart von Wasser wird also deutlich mehr Schwefel gelöst als ohne dasselbe, aber von einer weitgehenden Zersetzung ist keine Rede, auch nicht bei den Eisen- und Mangansulfiden. Dagegen

²³⁾ Einwirkung bei Rotglut s. A. Gautier, Chem. Zentralbl. 1906, III, 403.

sind die Zahlen für Alkohol immer kleiner als die für Benzol. Da er selber Lösungsmittel für Wasser ist, wirkt es mit ihm „verdünnt“ als mit Benzol zusammen. Wasser hat also unzweifelhaft auch eine Wirkung auf die Sulfide, die ein weiteres Studium erfordert; aber es ist ganz klar, daß diese Wirkung nicht heranreicht an die der „Feuchtigkeit“ in den frisch gefällten Präparaten, wie es ja namentlich das Mangansulfid zeigt. Also ist es nicht das „Wasser“ an sich, sondern die Konstitution der naß gefällten Sulfide, welche die weitgehende Extraktion ermöglichte; für diese Konstitution ist die Gegenwart des „Wassers“ ausschlaggebend, das also hier wirklich „konstitutiv“ ist. Somit sind die Sulfide selber, wie schon früher betont, grundsätzlich verschieden. Wenn also aus einem Sulfid von einem Lösungsmittel Schwefel herausgelöst wird, so darf man nicht ohne weiteres schließen, es sei ein Gemenge von Metall und Schwefel, sondern muß zuerst untersuchen, ob es überhaupt der Formel MeS_n entspricht und nicht etwas ganz anderes ist. Auch haben ja die Extraktionen namentlich der Minerale gezeigt, daß es Sulfide ohne äquivalentes Komponentenverhältnis gibt, die nach unseren Anschauungen sogar überschüssigen „freien“ Schwefel enthalten müßten, wie der Markasit, und aus denen doch nichts herausgelöst wird. Also ist der Begriff „Sulfid“ noch durchaus unbestimmt und bedarf noch viel gründlicherer Aufklärung.

Zum Schluß muß noch der Einwand besprochen werden, daß es sich ja auch um lösliche und unlösliche Modifikationen des Schwefels handeln könne. Über die in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Schwefelarten weiß man leider noch recht wenig! Vor allem fehlt durchaus der Beweis, daß sie überhaupt Schwefel sind. Denn ihrer Darstellung nach ist vielmehr zu vermuten, daß sie geringe Beimischungen enthalten, über deren großen Einfluß man ja heute unterrichtet ist. Außerdem aber wird übereinstimmend von mehreren Autoren betont, daß die sog. unlöslichen Modifikationen des Schwefels von Alkohol zerstört und in die löslichen umgewandelt werden. Alkohol wurde ja aber benutzt, und die damit gewonnenen Zahlen unterscheiden sich nicht grundsätzlich von denen des Benzols und Schwefelkohlenstoffs.

Die Untersuchung hat unerwartet viele Faktoren ergeben, die das Wesen der Sulfide beeinflussen. Denselben im einzelnen nachzugehen, wird die reizvolle Aufgabe künftiger Untersuchungen sein.

E r g e b n i s s e .

Die Untersuchungen zeigen, daß die Sulfide keineswegs so einfache Gebilde sind, als man anzunehmen geneigt ist.

1. Eine der Formel MeS_n entsprechende Zusammensetzung haben die Sulfide nur ausnahmsweise unter besonderen Bedingungen bei Bereitung auf feurigem Wege.

2. Naß dargestellt enthalten sie, selbst bei 100° getrocknet, immer Wasser, fast immer SO_4 ; die Anwesenheit von SH-Gruppen ist wahrscheinlich. Der Gehalt an SO_4 ist nur zum Teil Folge von Oxydation. Die Oxydationspotentiale der nassen Sulfide sind sehr verschieden.

Meist enthalten sie mehr als die äquivalente Menge Schwefel.

3. Die Anschauung, daß der extrahierbare Schwefel, besonders mehrwertiger Sulfide, aus Schwefelwasserstoff entstehe, der durch die Metallstufe oxydiert werde, wobei diese in die Metallstufe übergehe, z. B. $2\text{FeS} + \text{S}$, findet in den Versuchen keine Stütze. Denn dann müßte dieser Schwefel: a) immer dem Metallgehalt äquivalent sein und b) seine Menge mit der Temperatur wachsen, weil Oxydationen bei höherer Temperatur fortschreiten, falls bei der niedrigeren die Reaktion noch nicht zu Ende gelangte. Beides ist aber nicht der Fall. Im Gegenteil, der Schwefelgehalt sinkt bei steigender Temperatur. Gerade dieser Umstand spricht gegen die alte Meinung.

4. Bei feuriger Darstellung ist das Ergebnis abhängig von Temperatur, Zeit und Druck, aber individuell verschieden für jedes Metall.

5. Erschöpft man Sulfide im Extraktionsapparat mit schwefellösenden Mitteln, so entlassen die meisten Schwefel, je nach der Darstellung und Vorgeschichte in wechselnder Menge.

Naßbereiteten Sulfiden und einigen Mineralien entzieht das höher siedende Lösungsmittel immer mehr Schwefel als das mit dem geringeren Siedepunkt. Die naßbereiteten Sulfide werden zuweilen weitgehend zerlegt.

Im Extraktionsrückstand ist das Verhältnis von Metall und Schwefel in der Regel unter das äquivalente gesunken. Das Aussehen ändert sich durch die Extraktion praktisch nicht.

6. Bei mehrwertigen Metallen ist das Sulfid der niederen Stufe beständiger als das der höheren. Doch erwies sich das Mineral Markasit, trotzdem es auf 2 Fe mehr als 3 S enthielt und nicht einmal in einem stöchiometrischen Verhältnis zu Fe, als sehr beständig. Der Grund dafür kann noch nicht angegeben werden.

7. Wirken Extraktionsmittel bei Gegenwart von Wasser ein, so lösen sie mehr Schwefel; naß bereitete Sulfide werden zuweilen quantitativ zerlegt. In diesem Falle besteht der Rückstand aus Hydroxyden, wie schon das veränderte Aussehen anzeigt. Diese Erscheinung wird aber nicht durch das Wasser an sich bewirkt, sondern durch konstitutive Besonderheiten der fraglichen Sulfide.

8. Die Erscheinungen lassen sich unter der Annahme deuten, daß der Schwefel seine Eigenschaften, namentlich seinen Dampfdruck, bei der Verbindung mit Metallen nicht ganz verliert, so daß individuell verschiedene Gleichgewichtszustände abhängig von der Temperatur, der Zeit und dem Drucke bestehen. Bei der nassen Bereitung kommen hinzu chemische Einflüsse der Lösungen und des „Wassers“, d. h. von OH- oder SH-Gruppen in den Sulfiden. Wasser wirkt auch auf erschmolzene und natürliche Sulfide nachträglich ein, doch nur in geringem Grade.

9. Die Sulfide lassen sich ihrem Verhalten nach in eine stetige Reihe ordnen, an deren einem Ende sehr leicht zersetzbare, am anderen äußerst beständige stehen.

10. Wenn Sulfide durch Schwefelwasserstoff peptisiert werden, so enthält das Hydrosol mehr Schwefel, als das feste Sulfid.

11. Bei Untersuchungen über das Gleichgewicht

der Fällung von Schwermetallsalzen mit Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium muß die wirkliche Zusammensetzung der Niederschläge (Nr. 1 und 2) beachtet werden. Die hier eingehaltene Methode der Extraktion scheint dabei brauchbar zu sein; auch zur Untersuchung des Dampfdruckes von Schwefel in schwefelhaltigen Stoffen läßt sie sich ausgestalten.

12. Für die Entstehung und das Verhalten natürlicher Sulfide ergeben sich Anhaltspunkte, die zu weiteren Untersuchungen einladen.

Chemisches Institut der Universität Erlangen.

Feinkies-Ofenbetrieb in Sulfitzellstoff-Fabriken.

Von L. J. DORENFELDT.

Vortrag gehalten auf der Versammlung der Zellstoff- und Papierchemiker am 27./11. 1909 in Berlin.

(Eingeg. d. 15./12. 1909.)

Die folgenden Mitteilungen sind mehr als ein Beitrag zur Diskussion über das von Herrn Prof. Klaso^{n 1)} Mitgeteilte als eine erschöpfende Abhandlung über den Feinkiesofenbetrieb in Sulfitzellstofffabriken aufzufassen.

Bevor ich auf den Herreshoffofen selbst und die mit ihm zusammenwirkenden Einrichtungen eingehe, möchte ich der Kiesfrage vom mehr kaufmännischen Standpunkte aus ein paar Worte widmen, indem der Rohstoff, wie fast immer, so auch hier der Vater des Gedankens, d. h. der Erfundung der verschiedenen Feinkiesöfen war.

Schwefelkiesvorkommen mit viel mürbem Material und das durch das Zurichten der Kiese für Stückkiesöfen entstandene Erzklein veranlaßten schon früh Ofenkonstruktionen für Abröstung von Feinkiesen. So die Etagenöfen, worunter der Maltraofen den bekanntesten Platz einnimmt. Von den mechanischen Feinkiesöfen, womit während dieser früheren Periode mit mehr oder weniger Erfolg experimentiert wurde, interessiert uns hier nur der MacDougallofen insofern, als aus ihm der Herreshoffofen mit seinen Nachahmungen hervorgegangen ist. Der MacDougallofen hatte keine Kühlung der arbeitenden Teile und der Verschleiß und die Betriebsstörungen wurden deshalb zu empfindlich. Dieser Ofentypus lag deshalb brach, bis die amerikanischen Kupferhütten sich nach geeigneten Öfen für die Abröstung ihrer durch Aufbereitung gewonnenen großen Mengen kupferhaltiger Feinkiese umzusehen gezwungen waren. Dem mit der Kupferindustrie eng verknüpften Mr. Herreshoff gelang es, einen Ofen zu bauen, der den amerikanischen Ansprüchen auf große Leistung, Betriebssicherheit und automatische Arbeitsweise genügte. Der Herreshoffofen wurde bald auch in Europa gerade eine Notwendigkeit. Der Kiesbedarf Europas wird zu etwa zwei Dritteln aus Spanien und Portugal gedeckt. In früheren Jahren, bevor der Kiesverbrauch auf die heutige Höhe von etwa 3 Mill. Tonnen heranwuchs, bestand der spa-

nische Export fast ausschließlich aus kupferhaltigen Stückkiesen, während man in Spanien selbst größere Mengen in offenen Halden abröstete, um das Kupfer nachher zu gewinnen. Dieser Betrieb, der große Gegenden zu kahlen Wüsten verwandelte, wurde aber vom Staate untersagt; man erfand nunmehr ein Verfahren zur Gewinnung des Kupfers ohne vorheriges Abrösten. Dieses Verfahren besteht im jahrelangen Befeuchten und Lüften der kupferhaltigen Kieshalden. Das Kupfersulfid wird durch diesen Verwitterungsprozeß zu Kupfersulfat oxydiert, und die ursprünglich etwa 2—2,5% Kupfer enthaltenden Kiese werden auf diese Weise bis auf 0,3% entkupfert, während das Eisensulfid unverändert zurückblieb. Der Verwitterungsprozeß hat aber eine stark lockernde Wirkung auf die so behandelten Schwefelkiese und ein bedeutender Teil zerfällt in kleine Stücke und Staub.

Für diese ebenso plötzliche, wie enorme Vermehrung der Produktion von Fein- oder Staubkiesen, die mit dem Emporschneilen der europäischen Superphosphatindustrie zusammenfiel, kam der Herreshoffofen mit seinen großen Vorzügen vor dem Maltraofen gerade recht. Auch in Skandinavien wurde zur gleichen Zeit dem mechanischen Feinkiesofen der Weg insofern geebnet, als man in Norwegen mit der Aufbereitung auf nassem Wege von relativ armen Schwefelkiesvorkommen angefangen hatte. Die so erzeugten norwegischen Feinkiese zeichnen sich meistens alle durch Gutartigkeit beim Abrösten und durch relative Staubfreiheit aus, dagegen kommen sie mit wenigen Ausnahmen nicht so hoch im Schwefelgehalt als die spanischen Feinkiese, die mit 51% Schwefel aufweisen.

Die Abbrände von den gelauften spanischen Kiesen gehen direkt an die Eisenhütten, während die Abbrände von den kupferhaltigen norwegischen Kiesen erst in Extraktionswerken entkupfert werden müssen, bevor das „purple-ore“, das Eisenoxyd, verhüttet werden kann.

Das ist gerade das Angenehme bei dem heutigen Kiesofenbetrieb, das alles ausgenutzt wird, und daß die Fabriken nicht, wie in früheren Zeiten, mit Abbrandbergen belästigt werden.

Die vollständige Verwertung des Schwefels, des Kupfers und des Eisens gestattet deshalb auch heute die Verwendung von Schwefelkies in vielen Fabriken, die vor wenigen Jahren gar nicht daran denken konnten.

Ich möchte zuerst daran erinnern, daß die Sulfitzellstoffindustrie sich in den ersten 20 Jahren ihres Bestehens ziemlich lokal entwickelte. Die Geheimnis- und Wichtigerei sowohl der Erfinder, wie der mehr oder weniger prosperierenden Fabrikanten in Verbindung mit lokalen und geschäftlichen Rücksichten wies der jungen Sulfitzellstoffindustrie in Deutschland, in Skandinavien und in den Vereinigten Staaten recht abweichende Bahnen an. So großes Interesse der nähere Nachweis dieser zum Teil auffallenden Unterschiede haben würde, muß ich mich heute mit der kurzen Erwähnung der Tatsachen begnügen und nur hervorheben, daß diese große lokal gefärbte Unterschiedlichkeit sich auf dem Gebiete der Laugenherstellung besonders stark geltend machte. Während der mit der deutschen chemischen Großindustrie vertraute Prof. Mitscherlich auf dem Kontinent von allem

¹⁾ Siehe den kurzen Bericht in dieser Z. 23, 117 (1910).