

Über die Bildung von Eisenbisulfid (FeS_2) in Lösungen und die Entstehung der natürlichen Pyritlager¹⁾.

Von W. FELD.

(Eingeg. 10./12. 1910.)

Die Bildung der in der Natur so weit verbreiteten und besonders für die chemische Industrie als Rohmaterial für die Fabrikation von Schwefelsäure wichtigen Verbindung von Eisen mit Schwefel, des Pyrits, FeS_2 , konnte bis jetzt nur unzureichend hypothetisch erklärt werden. Der Umstand, daß eine einwandfreie Darstellung von künstlichem Eisenbisulfid bisher nicht gelungen war, verhinderte die Aufstellung einer auch nur annähernd wahrscheinlichen Erklärung.

Es sind allerdings von verschiedenen Forschern zahlreiche Versuche angestellt worden, um Eisenbisulfid durch Erhitzen von Eisen und Schwefel oder eines Gemisches von Verbindungen dieser Elemente darzustellen. Sofern diese Versuche überhaupt Eisenbisulfid lieferten, was indessen zu bezweifeln ist, waren die Versuchsbedingungen derart, daß sie für die Erklärung der Pyritbildung nicht in Betracht kommen können. Es wird wegen dieser Versuche auf die betreffende Literatur in den chemischen Handbüchern verwiesen.

Die Hypothesen zur Erklärung der Pyritbildung sind am eingehendsten behandelt in Bischoffs Lehrbuch der Chemischen und Physikalischen Geologie, 1847, Bd. I, S. 917ff. Nach Bischoff entsteht Eisenkies stets dort, wo in Zersetzung begriffene organische Substanzen und schwefelsaure Salze, gelöst oder suspendiert, in Wasser oder Salzlösungen mit Eisenverbindungen zusammen treffen (S. 922). Bischoff sieht besonders in den Seetangarten, welche zwischen etwa 1.25 bis 8,5% ihres Trockengewichts an Schwefelsäure aus dem Meerwasser aufnehmen, in Berührung mit eisenhaltigen Gesteinen oder Eisenwässern, eine Hauptquelle für die Kiesbildung.

Die Entstehung vieler Alaunschiefer schreibt er der gegenseitigen Einwirkung von in Fäulnis übergegangenen Seegräsern auf eisenhaltige Tone zu (S. 926). Ähnliche Entstehungsursachen, d. h. die Einwirkung von in Fäulnis übergehenden organischen Gebilden auf Wässer, welche Eisenverbindungen und Sulfate enthalten, nimmt er für die häufig beobachtete Bildung von Eisenkies in vielen Thermalwässern an. Er versetzte ein Mineralwasser welches Sulfate und Eisenverbindungen gelöst enthielt, mit Zucker und verschloß es luftdicht in Krügen, um die Ausfällung des gelösten Eisens als

Oxydulhydrat zu verhindern. Nach 3 Jahren entwickelte sich beim Öffnen der Krüge Schwefelwasserstoffgeruch. Es hatte sich ein schwarzer Niederschlag abgesetzt, welcher 4,6% mehr Schwefel enthielt, als dem Verhältnis von Schwefel zu Eisen im Eisenkies (FeS_2) entspricht. Obwohl sich ein Teil des Niederschlages als Eisenmonosulfid erwies, welches sich in Salzsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff löste, so scheint es dennoch, daß dem hauptsächlich aus Kieselsäure bestehenden, etwa 50% betragenden Rückstande etwa 13% Eisenbisulfid, FeS_2 , beigemengt waren, welche sich erst in Königswasser lösten. Überzeugend ist dieser Versuch indessen nicht.

Auch die neueren Forschungen über die Eisen- und Schwefelbakterien ergeben unzweifelhaft, daß unter dem Einfluß dieser Lebewesen aus Wässern, welche neben Sulfaten Eisenverbindungen enthalten, fortgesetzt große Mengen von Eisenverbindungen und Schwefelwasserstoff, und im Anschluß daran auch Schwefeleisen und Schwefel abgeschieden werden. (S. Lafars Handbuch der technologischen Mykologie 1904, S. 193–242.)

Es kann als feststehend betrachtet werden, daß sich noch fortgesetzt Eisenkies in Thermalwässern, Quellen, Seen und Meeren bildet, sofern die Bedingungen dazu, d. h. die Anwesenheit von faulenden organischen Substanzen oder Bakterien, neben Sulfaten und Eisenverbindungen in diesen Wässern gegeben sind. Auch die Bildung von Eisenmonosulfid aus Wässern ist außer durch Bischoffs Mitteilungen durch die bakteriologischen Untersuchungen bewiesen. Wie aber aus dem auf die eine oder andere Weise gebildeten Monosulfid Bisulfid entsteht, dafür fehlt bis jetzt jede Erklärung. Alle Beobachtungen scheinen indessen die von Bischoff gegenüber den Plutonisten so energisch vertretene Ansicht zu bestätigen, daß die Bildung der Eisenkieslager auf nassem Wege vor sich geht.

Eine nach aller Erfahrung durchaus nicht zu erwartende Schwierigkeit bei der Inbetriebsetzung eines neuen Verfahrens führte zur Entdeckung der ebenso einfachen, wie leichten Bildung von Eisenbisulfid, FeS_2 , in wässrigen Lösungen. Zum Verständnis des Vorganges bedarf es einer Schilderung dieses neuen Verfahrens.

Das genannte Verfahren dient, unter Benutzung gewisser Eisenverbindungen, zur Auswaschung von Schwefelwasserstoff allein, sowie zur gemeinsamen Auswaschung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak aus Gasen, z. B. aus Leuchtgas. Dabei wird der Schwefelwasserstoff direkt in der Reaktionsflüssigkeit, in ersterem Falle zu freiem Schwefel, in letzterem Falle zu Schwefelsäure oxydiert bzw. in schwefelsaures Ammoniak übergeführt, während die Eisenverbindung regeneriert wird.

In der Tabelle sind die hauptsächlichsten chemischen Gleichungen, welche in Betracht kommen, angeführt. Wie aus dieser Tabelle hervorgeht, neh-

¹⁾ Vortrag, geh. in der Fachgruppe für anorg. Großind. auf der Hauptversammlung zu München.

men die Thionate des Eisens (worunter sowohl Thiosulfat wie auch Polythionate zu verstehen sind) den Hauptanteil an den chemischen Vorgängen. Der einfachen Darstellung halber sind die Reaktionen nur für Tetrathionat angegeben, obwohl auch andere Polythionate gebildet werden.

Gemeinsame Einwirkung von Schwefelwasserstoff und Ammoniak auf Eisenthionate, sowie Rückbildung der letzteren.

- 1) $\text{FeSO}_4 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{NH}_3 = \text{FeS} + (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.
- 2) $2\text{FeS} + 3\text{SO}_2 = 2\text{FeS}_2\text{O}_3 + \text{S}$.
- 3) $\text{FeS} + 3\text{SO}_2 = \text{FeS}_4\text{O}_6$.
- 4) $\text{FeS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{NH}_3 = \text{FeS} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- 5) $\text{FeS}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{S} + 2\text{NH}_3 = \text{FeS}_2\text{O}_3 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + \text{S}$.
- 6) $2\text{FeS}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 = \text{FeS}_4\text{O}_6 + \text{FeS}_3\text{O}_6$.
- 7) $2(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 = (\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6 + (\text{NH}_4)_2\text{S}_3\text{O}_6$.
- 8) FeS_4O_6 (erhitzt) $= \text{FeSO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{S}$.
- 9) $(\text{NH}_4)_2\text{S}_4\text{O}_6$ (erhitzt) $= (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 + \text{SO}_2 + 2\text{S}$.

Einwirkung von Schwefelwasserstoff allein auf Eisenthionate, sowie Rückbildung der letzteren.

- 10) $\text{FeS}_4\text{O}_6 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{FeS}_2\text{O}_3 + 5\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$.
- 11) $\text{FeS}_4\text{O}_6 + \text{H}_2\text{S} = \text{FeS}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$.
- 12) $\text{FeS}_2\text{O}_3 + 3\text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + 4\text{S} + 3\text{H}_2\text{O}$.
- 13) $\text{FeS}_4\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{S} = \text{FeS} + 9\text{S} + 6\text{H}_2\text{O}$.
- 14) $2\text{FeS} + 3\text{SO}_2 = 2\text{FeS}_2\text{O}_3 + \text{S}$.
- 15) $\text{FeS} + 3\text{SO}_2 = \text{FeS}_4\text{O}_6$.
- 16) $\text{FeS}_4\text{O}_6 + \text{FeS} = 2\text{FeS}_2\text{O}_3 + \text{S}$.
- 17) $2\text{FeS}_2\text{O}_3 + 3\text{SO}_2 = \text{FeS}_4\text{O}_6 + \text{FeS}_3\text{O}_6$.

Zur Einleitung des Verfahrens benutzt man eine Lösung von Eisensulfat, welche mit dem zu reinigenden Gas behandelt wird. Unter der Einwirkung von Ammoniak und Schwefelwasserstoff entsteht eine Suspension von Eisenmonosulfid, FeS, in einer Lösung von schwefelsaurem Ammoniak (Reaktion 1). Diese Suspension von Monosulfid wird mit verd. gasförmiger schwefliger Säure behandelt. Es entstehen, je nachdem man neutral oder sauer arbeitet, mehr oder weniger Eisenthiosulfat (Reaktion 2) und Eisenpolythionate (Reaktion 3), während sich eine entsprechende Menge Schwefel ausscheidet. Die resultierende Lösung von Eisenthionaten wird wiederum zum Auswaschen von Ammoniak und Schwefelwasserstoff aus den Gasen benutzt. Jetzt bilden sich jedoch die entsprechenden Thionate des Ammoniaks neben Eisenmonosulfid (Reaktion 4 und 5). Die Wiederauflösung des Monosulfids mit schwefliger Säure verläuft, wie vorher angegeben. Die Lauge wird so lange wechselweise der Behandlung mit Gas und schwefliger Säure unterworfen, bis die erwünschte Konzentration an Ammoniaksalzen (etwa 1 Mol. Eisensalz auf 6 Mol. Ammoniaksalz) erreicht ist.

Die Lauge enthält jetzt neben Eisenthionaten vorwiegend Ammoniumthionate neben wenig Ammoniumsulfat. Die Lauge wird nun mit schwefliger Säure behandelt und dann gekocht. Die Thionate des Eisens und Ammoniaks zerfallen dabei schließlich in Sulfate unter Ausscheidung von Schwefel (Reaktion 6, 7, 8 und 9). Der ausgeschiedene körnige Schwefel wird von der Lauge getrennt und zu schwefliger Säure verbrannt. Aus der Lauge wird durch nochmalige Behandlung mit ungereinigtem Gas nach Reaktion 1 Eisenmono-

sulfid ausgefällt, dieses von der Lauge getrennt, und letzteres dann auf Ammoniumsulfat verarbeitet.

Wesentlich vielfältiger sind die Vorgänge, wenn mehr Schwefelwasserstoff im Gas ist, als zur Bindung des Ammoniaks nötig ist, oder falls

Schwefelwasserstoff allein ausgewaschen werden soll. Es finden dann mehrere Reaktionen neben- und nacheinander statt. Die bei der Behandlung von Monosulfid mit schwefliger Säure gebildeten Polythionate werden durch den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung zu Thiosulfat (Reaktion 10 und 11) und letzteres ebenfalls unter Schwefelabscheidung schließlich zu Monosulfid reduziert (Reaktion 12). (Setzt man zu einer neutralen Eisenoxydul-

salzlösung Natriumthiosulfat im Überschuß und leitet Schwefelwasserstoff ein, so läßt sich das Eisen quantitativ als Monosulfid ausfällen. Mangansalze werden nicht gefällt. Sind Eisenoxydsalze zugegen, so findet die Ausfällung von FeS erst statt, nachdem die durch Reduktion des Eisenoxydsalzes gebildete freie unterschweflige Säure vollständig durch den Schwefelwasserstoff unter Schwefelabscheidung zersetzt ist.) Auch bei Behandlung neutraler, Polythionat enthaltender Eisenthiosulfatlauge entsteht zunächst freie Säure, wahrscheinlich nach Reaktion 11. Aber schon, ehe alles Tetrathionat nach Reaktion 10 zersetzt ist, beginnt Reaktion 12, welche bei genügendem Gehalt an Thiosulfat so lange anhält, bis alles Eisensalz in Monosulfid übergeführt ist.

Der gesamte Verlauf wird durch die Reaktion 13 dargestellt, d. h., während 1 Mol. Eisenthiosulfat 3 Mol. Schwefelwasserstoff zu oxydieren vermag, werden durch 1 Mol. Eisenpolythionat 6 Mol. Schwefelwasserstoff oxydiert.

Die Rückbildung der Eisenthionate aus dem Monosulfid vollzieht sich, je nach dem Verhältnis von FeS zu SO₂ nach Reaktion 14 oder 15, wobei nebenher auch die Reaktionen 16 oder 17 eintreten können.

Sobald alles Monosulfid, teils durch die schweflige Säure, teils durch das Polythionat aufgelöst ist, beginnt unter der Einwirkung der in der Flüssigkeit enthaltenen überschüssigen schwefligen Säure eine weitere Reaktion (17). Behandelt man die Lösung irgendeines Thiosulfates mit verd. schwefliger Säure, bis die Lösung nach letzterer riecht, und läßt sie verschlossen stehen, so ist nach 24 Stunden der Geruch nach schwefliger Säure verschwunden. Der Gehalt an Thiosulfat hat ab-, und der Gehalt an Polythionat zugenommen. Thiosulfat wird zu Polythionat, wahrscheinlich neben Tetrathionat (17) hauptsächlich zu Trithionat oxydiert, wobei sich Schwefel ausscheidet. Für die Endwirkung ist es gleichgültig, ob Trithionat oder Tetrathionat entsteht, wahrscheinlich entstehen beide, je nach den Arbeitsbedingungen. Das Endresultat ist eine Lösung, welche Eisenpolythionate neben Thiosulfat in wechselnden Mengen, je nach den Arbeitsbedingungen, gelöst- und freien Schwefel suspendiert enthält. Der Vorgang ist praktisch

durchaus einfach, da es für die Absorption des Schwefelwasserstoffs gleichgültig ist, welche Zwischenverbindungen entstehen. Vorgehend wird noch besonders betont, daß alle diese Reaktionen bei Temperaturen von 40–80° in steigendem Maße schneller verlaufen, als bei niedrigeren Temperaturen. z. B. bei etwa 20–25°. Bei 70–80° ist die Reaktionsgeschwindigkeit etwa fünf- bis sechsmal so groß als bei 20°. Steigert man die Temperatur während der Behandlung mit Schwefelwasserstoff wesentlich über 80° hinaus, so kommt schließlich ein Punkt, wo die Lauge sauer wird. Es entstehen freie Thiosäuren und SO_2 , welche auf Schwefelwasserstoff langsamer einwirken, als die neutralen Eisenthionate. (Eine Steigerung der Temperatur über 75° bei der Behandlung von Leuchtgas usw. ist indessen aus physikalischen Gründen unmöglich.)

Die ersten Versuche mit diesem Verfahren wurden während mehrerer Monate mit wechselnden Mengen von Leuchtgas, und zwar mit 1000 bis 50 000 ccm in 24 Stunden durchgeführt. Die Auflösung des Eisenmonosulfids erfolgte der Einfachheit halber durch konz. schweflige Säure, welche aus flüssiger Säure entwickelt wurde. Einzelne Auflösungsversuche mit nur 30%iger schwefeliger Säure ergaben gleich gute Resultate, wie die Auflösung mit konz. Gas. In Anbetracht dieser Reaktionsfähigkeit des Monosulfids gegen schweflige Säure und bei den bisher bekannten Eigenschaften desselben konnte man praktische Schwierigkeiten kaum mehr erwarten, besonders nicht, nachdem die Absorption des Schwefelwasserstoffs so gut verlief. Man schritt zum Bau einer größeren Versuchsanlage, zur Behandlung von etwa 60 000 ccm Koksofengas täglich. Die erste Betriebszeit verlief ohne Störung. Während zunächst der gewonnene Schwefel nur Bruchteile eines Prozentes an Asche enthielt, stieg der Aschengehalt allmählich auf ca. 35%. Die Asche bestand aus Eisenoxyd. Der Schwefel war schwarz gefärbt und setzte sich als schwere Masse fest auf dem Boden der Rührgefäße ab und wurde durch die Rührarme nicht in Bewegung gehalten. Trotz des hohen, aus Eisenoxyd bestehenden Aschengehaltes löste Salzsäure aus dem mit Wasser ausgewaschenen schweren Niederschlag kein Eisen auf. Zur Analyse wurde der Niederschlag nacheinander mit Wasser, mit Kalilauge (zur Entfernung der Cyanverbindungen) und konz. Salzsäure ausgekocht; mit heißem Wasser ausgewaschen und bei 70° getrocknet. Das Trocknen mußte sehr vorsichtig geschehen, da die Masse sehr pyrophorisch war und wiederholt unter Entwicklung von schwefeliger Säure zu zartem, rotem Eisenoxyd verglimmte. Das getrocknete Pulver ergab bei der Extraktion mit Schwefelkohlenstoff 42,7% S und ließ einen Rückstand von 57,4%. Dieser Rückstand wurde mit Wasser ausgekocht, bis der Geruch nach Schwefelkohlenstoff verschwunden war, dann nacheinander mit Kalilauge und konz. Salzsäure und wieder mit heißem Wasser ausgekocht, ausgewaschen, darauf mit Alkohol aufgeköcht¹⁾, filtriert

¹⁾ Wenn man direkt nach dem Auswaschen mit heißem Wasser auf der Nutsche mit Alkohol und Äther nachwäscht, wird das Wasser nicht völlig verdrängt. Die Masse ist dann infolge der Feuch-

und mit kaltem, absolutem Alkohol und dann bis zum völligen Verdrängen des Alkohols mit Äther ausgewaschen und an der Luft getrocknet. Es wurde so ein sehr feines, amorphes Pulver von dunkel metallbrauner Farbe erhalten, aus welchem beim Erhitzen im Glasrohr Schwefel abdestillierte, der sich im kälteren Teile des Rohres ansetzt. Die Substanz ist in konz. Salzsäure in Schwefelsäure, Kalilauge und Schwefelalkalien unlöslich. Auch kalte verd. Salpetersäure greift sie nicht an. Durch konz. Salpetersäure wird sie unter Schwefelabscheidung, besonders beim Erwärmen stürmisch gelöst. Mit konz. Salzsäure und chloressaurem Kali erhitzt, löst sie sich vollständig ohne Schwefelabscheidung auf. Die Analyse ergab 44,5% Fe, 51,7% S. Das Verhältnis von Fe zu S war demnach 46,2 zu 53,8. FeS_2 verlangt Fe zu S wie 46,6 zu 53,4. Es liegt demnach unzweifelhaft Eisenbisulfid vor.

Eine Nachprüfung der oben angeführten Reaktionen im Laboratorium unter möglichst genauer Anlehnung an die Betriebsbedingungen ergab zunächst keine Bildungen von Bisulfid. Die Arbeitsweise bei dem beschriebenen Verfahren wurde im Betrieb derart durchgeführt, daß der Monosulfid enthaltende Schlamm stets mit einer zur völligen Auflösung des Monosulfids ungenügenden Menge schwefeliger Säure behandelt wurde. Dies geschah, um jede Möglichkeit, schweflige Säure zu verlieren, auszuschalten. Infolgedessen enthielt die Ammonium-Eisenthionatlösung, welche durch Kochen oxydiert wurde, fast stets noch suspendiertes Monosulfid. Da dieses sich in der Kälte schnell und leicht in schwefeliger Säure auflöst, so war man zur Annahme berechtigt, daß auch die beim Kochen eingeleitete schweflige Säure schnell lösend wirken würde. Dies war aber nicht der Fall. Es lag nun der Gedanke nahe, daß sich bei der Zersetzung der Thionate durch Kochen, in Gegenwart von Monosulfid, Bisulfid bilden könne. Kocht man Eisenthiosulfat und Eisenpolythionat enthaltende Lauge mit Monosulfid und freiem Schwefel, so entsteht in der Tat Eisenbisulfid.

Zunächst wurde angenommen, daß der aus den Polythionaten beim Kochen sich abscheidende Schwefel, gewissermaßen in statu nascendi, die Bildung von Bisulfid bewirke. Dies trifft nicht zu. Führt man nämlich das Eisenthiosulfat durch Behandlung mit schwefeliger Säure in Polythionat über, ehe man mit FeS kocht, so entsteht kein Eisenbisulfid.

Eine Reihe von Versuchen, von denen hier nur die wesentlichsten angeführt seien, ergab, daß Eisenbisulfid auf verschiedene Weise leicht erhalten wird. Die Bildung erfolgt in der Tat so leicht, daß man sich nicht genug darüber wundern kann, daß sie nicht schon lange entdeckt ist.

Versetzt man eine Eisensalzlösung mit einer zur völligen Fällung des Eisens unzureichenden Menge von Alkalipolysulfid, so erhält man unter Schwefelwasserstoffentwicklung einen aus Eisenmonosulfid und Schwefel bestehenden, sehr voluminösen, schwarzen Niederschlag. Bei Behandlung

tigkeit derart pyrophorisch, daß sie sogar beim Stehen an der Luft verglimmt, deshalb muß mit Alkohol aufgeköcht werden.

mit verd. Salzsäure löst sich das Monosulfid vollständig auf. Kocht man indessen die neutrale, Eisenmonosulfid und Schwefel enthaltende Flüssigkeit, so ändert der Niederschlag in kurzer Zeit seine Beschaffenheit. Er wird metallisch braun, setzt sich schnell und schwer zu Boden und ist nun in Salzsäure unlöslich. Das Monosulfid ist in amorphes Bisulfid übergegangen.

Versetzt man dagegen die Eisensalzlösung mit einem Überschuß von Alkalipolysulfid, so entsteht, selbst bei sehr langem Kochen kein Eisenbisulfid. Hat man aber zur Fällung Ammoniumpolysulfid verwendet, so geht nach längerem Kochen ziemlich plötzlich die Umwandlung vor sich, nämlich in dem Augenblick, in welchem das überschüssige Ammoniak abgedampft ist, d. h., sobald die Lauge nicht mehr alkalisch reagiert.

Fällt man die Eisensalzlösung mit Kaliumpolysulfid im Überschuß und fügt während des Kochens einen Überschuß eines Magnesiasalzes zu, um das überschüssige Alkali zu neutralisieren, so entsteht, auch bei längerem Kochen, kein Bisulfid. Demnach wird die Bisulfidbildung selbst durch eine so schwache Base, wie Magnesia, verhindert. Setzt man indessen zu einer mit ungenügendem Alkalipolysulfid gefällten Eisenlösung vor dem Kochen Eisenhydroxydul oder Eisenhydroxyd, so bildet sich Eisenbisulfid, und zwar langsamer im ersteren Falle als im zweiten.

Versetzt man eine Eisensulfatlösung mit einer ungenügenden Menge eines Alkalis und leitet Schwefelwasserstoff ein, bis alles Eisenhydroxydul in Monosulfid übergeführt ist, setzt dann Schwefelblume zu und kocht, so entsteht ebenfalls Bisulfid. Es ist demnach nicht einmal nötig, gefällten Schwefel zur Bisulfidbildung zu verwenden.

Aus diesen Versuchen kann man den Schluß ziehen:

Eisenbisulfid entsteht stets und schnell, wenn Eisenmonosulfid bei Gegenwart von überschüssigem Schwefel oder Schwefel abgebenden Substanzen in schwach-sauren oder neutralen Lösungen erhitzt wird.

Basische Substanzen, selbst so schwache Basen wie Magnesia, verhindern dabei die Bildung von Eisenbisulfid, während sie durch Gegenwart von Eisenhydroxydul nur verlangsamt, durch Eisenoxyd nicht beeinflusst wird.

War auch somit die leichte Bildung von Eisenbisulfid erwiesen, so konnte doch in dieser Bildungsweise, die nur beim Kochen vor sich zu gehen schien, keine ausreichende Erklärung für die allmählich steigende und schließlich so reichliche Bildung von Bisulfid bei dem oben beschriebenen Verfahren gefunden werden. Auch für die Bildung von Eisenkies in der Natur konnte doch nur in wenig Fällen die Entstehung bei Siedehitze angenommen werden. Es mußte deshalb noch eine Bedingung hinzutreten, welche die Bildung von Eisenbisulfid zu beschleunigen und selbst bei gewöhnlicher Temperatur zu fördern vermag.

Eisenmonosulfid, welches aus überschüssiger Eisensulfatlösung gefällt war, wurde unter Zusatz

von fein gemahlenem Schwefel bei Gegenwart von Natriumthiosulfat gekocht. Es trat eine wesentliche Beschleunigung der Bisulfidbildung ein. Das Gleiche ist der Fall, wenn man beim Kochen Schwefelwasserstoff einleitet. Die Gegenwart von reduzierenden Substanzen beschleunigt demnach die Bildung von Eisenbisulfid aus Monosulfid und Schwefel beim Kochen. Es war daher anzunehmen, daß eine zeitlich lange Einwirkung in der Kälte dieselbe Wirkung haben würde, welche beim Kochen in kurzer Zeit eintrat. Ein Dauerversuch bestätigte auch diese Vermutung. Eisensulfatlösung wurde mit einer ungenügenden Menge Ammoniak gefällt und ohne Erwärmen Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Nachdem alles Eisenhydroxydul in Schwefeleisen übergegangen war, wurde fein gemahlener Schwefel zugesetzt und das Einleiten von Schwefelwasserstoff ohne Erwärmen fortgesetzt. Nach 24 Stunden war das FeS noch in Salzsäure löslich, der zurückbleibende Schwefel hatte indessen eine graue Farbe. Nach weiteren 48 Stunden Behandlung mit H_2S war der Niederschlag völlig unlöslich in Salzsäure geworden. Bei Behandlung mit Salzsäure trat überhaupt keine Gasentwicklung mehr ein, auch nicht beim Kochen. Das FeS war in der Kälte vollständig in FeS_2 übergegangen. D. h., es bildet sich aus Monosulfid und freiem Schwefel auch in der Kälte Bisulfid, wenn man die Suspension mehrere Tage mit Schwefelwasserstoff behandelt.

Um festzustellen, ob die Gegenwart schwacher Basen die Bildung von Bisulfid verhindert, wurde eine Eisenoxydulsulfatlösung mit einer zur völligen Ausfällung des Eisens ungenügenden Menge Kaliumpolysulfid versetzt. Darauf wurde ein Überschuß von gefälltem, kohlensaurem Kalk zugesetzt, bis bei weiterem Zusatz kein Aufschäumen mehr stattfand. Durch die schlammartige Masse wurde 14 Tage lang in der Kälte langsam Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Der Niederschlag war noch vollständig in Salzsäure löslich. Es hatte sich demnach kein Bisulfid gebildet, während bei einem Parallelversuch ohne Zusatz von kohlensaurem Kalk schon nach zwei Tagen alles Schwefeleisen in Bisulfid übergeführt war und sich als schwere Masse auf dem Boden abgelagert hatte.

Nach diesen Versuchen war die Bildung von Eisenbisulfid ausreichend erklärt, und es war anzunehmen, daß auch bei der Behandlung von Eisen-thiosulfatlaugen mit Schwefelwasserstoff nach Reaktion 11, durch Einwirkung des freien Schwefels auf Monosulfid, wenn auch langsam, Eisenbisulfid entstehen mußte. Versuche bestätigten diese Vermutung vollauf.

Leitet man in eine kalte oder warme Lösung von Eisensulfat und Natriumthiosulfat Schwefelwasserstoff ein, so fällt, falls kein Eisenoxydsalz zugegen ist, sofort Eisenmonosulfid, gemischt mit Schwefel aus (Reaktion 11). Versuche mit abgemessenen Mengen Schwefelwasserstoff, dessen Gehalt bestimmt war, und mit gemessenen Mengen von Eisenthiosulfatlösung von bekanntem Gehalt, lassen den Schluß zu, daß die Reaktion nach 11, verläuft. Diese Ausfällung von Monosulfid und Schwefel aus Eisenthiosulfatlösungen durch Schwefelwasserstoff findet sowohl bei Überschuß von

Natriumthiosulfat, wie bei Überschuß von Eisensalz statt, und zwar sowohl in der Kälte wie in der Wärme. Nach 24stündigem Durchleiten von Schwefelwasserstoff in der Kälte ist das ausgeschiedene FeS noch völlig in FeS löslich. Nach weiteren 24 Stunden ist es schon schwer löslich. 24 Stunden darauf ist schon ein großer Teil des Monosulfids in Bisulfid übergegangen. Wie bei der oben mitgeteilten Bildungsweise des Bisulfids aus Eisensalz und Alkalipolysulfid steigt auch im vorliegenden Falle die Reaktionsgeschwindigkeit mit der Temperatur. Bei einem Versuch wurde eine Eisensulfatlösung mit dem doppelten Äquivalent Natriumthiosulfat versetzt, und die Lösung unter Einleiten von Schwefelwasserstoff eine Stunde lang auf etwa 60° erwärmt. Es waren über 90% des Eisens in Bisulfid übergeführt, welches nach Auskochen und Auswaschen mit Wasser und Salzsäure durch Glühen in Eisenoxyd übergeführt und als solches bestimmt wurde. Versetzt man eine neutrale oxydfreie Eisenoxydulsalzlösung mit nur einigen Tropfen Natriumthiosulfatlösung, leitet Schwefelwasserstoff ein und kocht, nachdem sich eine gewisse Menge Monosulfid gebildet hat, so geht dieses in kurzer Zeit in metallbraunes amorphes Bisulfid über. Die beim Kochen entstehende freie Säure wirkt nicht störend. Auch bei mehrtägiger Behandlung von Eisenthiosulfatlauge in der Kälte mit Schwefelwasserstoff entsteht, wie oben schon gesagt ist, Eisenbisulfid. Leitet man 3—5 Tage lang einen langsamen Strom von Schwefelwasserstoff durch eine Thiosulfat enthaltende Eisenlösung, so wird die Bildung von Eisenbisulfid so reichlich, daß sie sich schon durch das physikalische Verhalten des Niederschlags kund gibt. Während der Niederschlag anfangs voluminös und schwarz ist und sich selbst nach 24 Stunden noch in verd. Salzsäure löst, setzt er sich bald in einer von der Flüssigkeit trotz des Gasdurchganges scharf getrennten Schicht fest zu Boden. Gleichzeitig geht die Farbe von Schwarz in Metallbraun über. Die Wand der Glasflasche belegt sich mit einem metallischbraunen Spiegel, der in Säuren unlöslich ist und die Flasche undurchsichtig macht. Der Niederschlag ist nach einigen Tagen in Salzsäure fast ganz unlöslich, besonders wenn Eisensalz gegenüber dem Thiosulfat im Überschuß ist.

Das Ergebnis dieser Untersuchungen erschien nun für das eingangs erwähnte Verfahren sehr ungünstig, denn wenn die Bildung von Eisenbisulfid so leicht vor sich ging, so schien eine praktisch einfache Regeneration der Eisenlösung ziemlich ausgeschlossen und damit das Verfahren in Frage gestellt.

Es mußte indessen auffallen, daß die Bildung von Bisulfid nicht gleich bei den ersten Versuchen aufgetreten war, und daß während des mehrwöchentlichen Betriebes, bei welchem etwa 16 000 Kilo Ammoniumsulfat mittels des Verfahrens fabriziert wurden, der Verlust an Eisensulfat, $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, nur etwa 14% auf das Ammoniumsulfat betragen hatte. Wenn alle Verluste an Eisen nur von der Bildung von Bisulfid herrührten, so waren demnach nur etwa 12% der theoretisch möglichen Menge dieser unlöslichen Verbindung entstanden. Wie bei der Bildungsweise durch Polysulfide die Gegenwart von Basen als eine die Bildung von Bi-

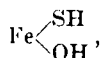
sulfid verhindernde Ursache erkannt wurde, so mußte hier eine andere hindernde Ursache vorliegen. Eine Nachprüfung der täglichen Betriebsanalysen zeigte auch hier den Weg, der zur Aufklärung, wenn auch noch nicht zur völligen Erklärung der Vorgänge führte.

Bei den ersten Versuchen und während der ersten Betriebszeit überstieg in der Waschlauge der Gehalt an Polythionaten den an Thiosulfat wesentlich. Im Verlauf des Dauerbetriebes hatte sich dieses Verhältnis allmählich so verändert, daß schließlich nur noch Thiosulfat in der Lauge vorhanden war, neben dem hier nicht in Betracht kommenden Sulfat. Dieser Umstand wird dadurch erklärt, daß bei der Regeneration der Eisensalzlösung aus dem Monosulfid durch schweflige Säure absichtlich stets mit einem Überschuß von Monosulfid gearbeitet wurde. Infolgedessen ging die Regeneration vorwiegend nach Reaktion 2 vor sich, d. h., es bildete sich wenig Polythionat. Da aber außerdem noch die Reaktionen 10 und 16 auf die Zersetzung von Polythionaten gerichtet sind, so mußte der gekennzeichnete Zustand, d. h. das ausschließliche Auftreten von Thiosulfat im Dauerbetrieb nach kurzer Zeit eintreten. Dieses fiel zeitlich zusammen mit der ersten Beobachtung von Eisenbisulfid. Daraus mußte geschlossen werden, daß die Gegenwart von Polythionaten der Bildung von Bisulfid entgegenwirkt. In der Tat wird diese Annahme durch den Versuch bestätigt. Behandelt man Eisenpolythionatlösung mit Schwefelwasserstoff, so findet, nach Reaktion 10 und 11, wie vorher schon gesagt ist, zunächst nur Schwefelausscheidung statt, und zwar so lange, bis ein großer Teil des Polythionates in Thiosulfat übergeführt ist. Erst dann tritt Reaktion 12 auf unter Ausscheidung von Eisenmonosulfid. Bei keinem der vielen Versuche konnte die Ausscheidung von Monosulfid früher beobachtet werden, als nachdem mindestens 60% der Eisenpolythionate zu Thiosulfat reduziert waren. Bei Gegenwart von Polythionat bildet sich, selbst wenn die Lauge während des Einleitens von Schwefelwasserstoff bis auf 80° erhitzt wird, kein Bisulfid. Das bei Anwesenheit von Polythionaten bei 80° und darunter ausgeschiedene Schwefeleisen ist völlig löslich in verd. Säuren, und es hinterbleibt bei der Behandlung des Niederschlags mit schwefliger Säure stets eisenfreier Schwefel. Erhitzt man indessen die Lauge höher, z. B. über 90° , so entsteht freie Polythionsäure und SO_2 , und die Schutzwirkung des Polythionats hört auf. Es bildet sich Bisulfid. (Wie aber oben schon gesagt, kommen bei der Gasbehandlung Temperaturen über 75° aus physikalischen Gründen überhaupt nicht in Frage.)

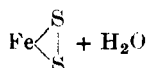
Hernach waren die Bedingungen gegeben, unter denen man die Bildung von Eisenbisulfid bei dem oben erwähnten Verfahren völlig vermeiden kann. Die Regeneration der Eisenthionate aus dem Monosulfid muß derart vorgenommen werden, daß letzteres stets in eine durch schweflige Säure, wenn auch noch so schwach sauer gehaltene Lösung einläuft. Es wird dadurch nicht nur die Bildung von Polythionat nach Reaktion 15 begünstigt, sondern auch ein Teil des entstandenen Thiosulfats wird nach Reaktion 17 zu Polythionat oxydiert. Zudem geht aus den oben angeführten Versuchen hervor, daß

die Bildung von Eisenbisulfid aus Monosulfid bei Gegenwart von Thiosulfat und Schwefelwasserstoff nur langsam verläuft. Dadurch, daß man Sorge trägt, das ausgefällte Monosulfid bald nach Entstehung wieder aufzulösen, wird die Möglichkeit der Bisulfidbildung sehr eingeschränkt. Diese durch die Eigenschaften der Eisenthiionate und des Monosulfids bedingte Arbeitsweise, in der Regeneration stets sauer zu arbeiten, läßt sich ohne irgendwelche Schwierigkeit durchführen. In der Tat ist, seitdem die Arbeitsbedingungen den Versuchsergebnissen entsprechend eingerichtet sind, die Bildung von Eisenbisulfid nicht mehr beobachtet worden. Der nunmehr monatelang durchgeführte Großbetrieb liefert gelben, körnigen Schwefel, welcher kein Eisenbisulfid enthält.

Es darf wohl hiernach gestattet sein, mit einigen Worten vom Tatsächlichen zum Hypothetischen überzugehen. Die angeführten Beobachtungen ergeben unzweifelhaft, daß selbst schwache basische Verbindungen, wie Magnesiahydrat und selbst schwach oxydierende Verbindungen, wie Polythionate, die Bildung von Eisenbisulfid hindern. Nun ist aber die Bildung desselben nichts weiter als das Endglied einer Reihe von Reduktionen, als deren Anfangsglied Reaktion 10 und als Mittellglied Reaktion 12 angesehen werden muß. Nimmt man nun an, daß das aus Lösungen ausgefällte Schwefeleisen gewissermaßen Eisenhydroxysulfid ist, etwa nach der Zusammensetzung



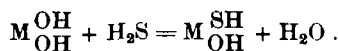
so wäre die Einwirkung des S darauf derart zu denken, daß eine Wasserabspaltung eintritt, indem



entstehen. Die Reaktion verliefte demnach nach: $\text{FeSHOH} + \text{S} = \text{FeS}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Die auffallende Änderung im physikalischen Verhalten des Niederschlages vor und nach der Bildung von Bisulfid scheint diese Annahme zu bestätigen. Der Einfluß der Basen wäre demnach hauptsächlich darin zu sehen, daß sie dem Zerfall des Eisenhydroxysulfids, d. h. der Abspaltung von Wasser, entgegenwirken. Auch daß die Bildung des Bisulfids durch Kochen in neutraler Lösung wesentlich beschleunigt wird, erklärt sich auf diese Weise ungezwungen. Der hindernde Einfluß der Polythionate in der Kälte läßt sich durch ihre Oxydationswirkung erklären. Der Umstand, daß die Gegenwart der Polythionate, ungleich den Basen, die Bildung von Bisulfid beim Kochen nicht hindert, unterstützt diese Hypothese eher, als daß sie ihr entgegen wäre. Beim Kochen entsteht stets, wie anfangs schon erwähnt, eine geringe Menge freier Säure, wahrscheinlich unterschweflige Säure, Polythionsäure, schweflige Säure und Schwefelsäure, so daß die Bedingungen zur Wasserabspaltung aus dem Hydroxysulfid gegeben sind.

Diese Erklärung steht im Einklang mit Thomsons Anschauung, der aus seinen thermochemischen Untersuchungen über H_2S -Verbindungen folgert, daß die Sulfide als Hydroxysulfide aufzufassen seien. Nach ihm ist H_2S einbasisch.



Auch die neuerdings veröffentlichten Untersuchungen von Jordis und Schweizer (diese Z. 23, 583 [1910] „Einwirkung schwefelösender Flüssigkeit auf Metallsulfide“), lassen es wahrscheinlich erscheinen, daß das aus Lösungen gefällte Eisenbisulfid OH- und SH-Gruppen enthält²⁾. Erwähnenswert ist noch, daß bei der Bildung des Bisulfids aus Eisenthiosulfatlösungen durch Schwefelwasserstoff eine Zwischenverbindung zwischen Monosulfid und Bisulfid zu entstehen scheint. Behandelt man nämlich den nach 6stündiger Einwirkung des Schwefelwasserstoffs erhaltenen Niederschlag mit SO_2 , so löst sich das Monosulfid sehr leicht auf. Nach 24 Stunden bedarf es schon sehr langer Einwirkung von SO_2 , ehe alles Sulfid gelöst ist, nach einigen Tagen ist dagegen das Sulfid in schweflicher Säure völlig unlöslich. Das gleiche Verhalten zeigt der Niederschlag gegen Jodlösung, auch bei Gegenwart von verd. Salzsäure. Ob hier wirklich eine besondere Eisenschwefelverbindung, etwa ein Bihydrosulfid vorliegt, konnte noch nicht ermittelt werden.

Die Entdeckung der schnell und leicht und unter so verschiedenen Bedingungen eintretenden Bildung von Eisenbisulfid aus Monosulfid und Schwefel ist wahrscheinlich imstande, die Bildung der natürlichen Pyritlager ungezwungen zu erklären.

Zunächst sei darauf hingewiesen, daß der festgestellte hindernde Einfluß basischer Verbindungen auch eine schon von Bischoff mitgeteilte Beobachtung erklärt. Er erwähnt ausdrücklich, daß Verkiesungen an Versteinerungen in den Übergangskalken überhaupt nicht vorkommen, wohl aber in den Tonsehiefen und in den Steinkohlenformationen. Er sagt wörtlich: „Aus diesen Bemerkungen ergibt sich, daß Ton die Eisenkiesbildung sehr begünstigt, der Kalk hingegen ihr hinderlich ist. Der Grund hiervon ist sehr schwer einzusehen“ (l. c. 920 und 921). Der durch die mitgeteilten Versuche festgestellte Einfluß basischer Substanzen gibt eine ungezwungene Erklärung für diese Beobachtung Bischoffs.

Man wird selbstverständlich kaum annehmen dürfen, daß alle Pyrit- und Alaunschieferlager auf dieselbe Weise entstanden sind. Es dürften sowohl rein anorganische Vorgänge, wie auch organische und bakteriologische Entstehungsursachen in Frage kommen. Auf alle diese möglichen Entstehungsursachen ist die aufgestellte Hypothese anwendbar, sofern die Vorgänge durch die Bildung von Eisenmonosulfid und freiem Schwefel oder Schwefel abgebenden Substanzen oder Thiosulfat bildenden Substanzen eingeleitet werden. Bei keinem der hier mitgeteilten Versuche konnte die direkte Bildung von Eisenbisulfid festgestellt werden. Es schien stets die Bildung von Monosulfid

²⁾ Nach Binder und Picton, Chem. News 61, 200 (1890) sind frisch gefällte Metallsulfide Hydrosulfide. Nach Clermont und Frommel (Compt. r. d. Acad. d. sciences 86, 828; 87, 330) sind frisch gefällte Metallsulfide Hydrate, die unter Abgabe von H_2S dissoziieren, FeS soll z. B. bei 56° in Hydroxydul übergehen und H_2S abgeben.

vorauszugehen. Es soll dadurch nicht von der Hand gewiesen werden, daß auch eine direkte Bildung von Bisulfid in wässrigen Lösungen möglich ist, weitere Untersuchungen mögen dies vielleicht noch ergeben. Jedenfalls aber scheinen die mitgeteilten Untersuchungsergebnisse Bischoffs Ansicht zu bestätigen, die er wie folgt zusammenfaßt: „Nach allen diesen Betrachtungen können wir nicht umhin, jeden Eisenkies, er mag vorkommen, wo er will, für eine sekundäre, und zwar für eine Bildung auf nassem Wege zu halten“ (l. c. S. 936).

In Anbetracht der überraschend leichten Bildungsweise des Eisenbisulfids aus Lösungen kann man diesen Satz Bischoffs wie folgt erweitern: „Überall, wo eisenhaltige Wässer mit nicht basischen reduzierenden und Schwefel abgebenden Mitteln, oder eisenhaltige, nicht basische Gesteine, mit Wässern zusammenkommen, welche reduzierende und Schwefel abgebende Substanzen enthalten, muß Eisenbisulfid entstehen, d. h., alle Bedingungen zur Bildung von Pyritlagern sind damit gegeben.

Den Chemiker interessiert nun noch die Frage, ob und wie weit die mitgeteilten Eigenschaften der Eisenthionate und Sulfide analytisch verwertbar sind. Die Metalle der Eisengruppe Nickel, Kobalt und Eisen und ebenso Zink, welche mit Thiosulfat allein weder in der Kälte noch in der Wärme Schwefelmetall bilden, werden auch in neutralen Lösungen zu Monosulfiden reduziert, sobald man ihre Lösungen in Gegenwart von Thiosulfat mit Schwefelwasserstoff behandelt. Manganoxydulsalze machen eine Ausnahme. Aus ihren Lösungen wird durch Thiosulfat und Schwefelwasserstoff kein Schwefelmangan gefällt. Durch Alkalipolysulfide wird aus überschüssigen Mangansalzlösungen auch bei längerem Kochen kein Manganbisulfid, sondern nur Monosulfid gefällt. Das ausgefallene Manganmonosulfid bleibt auch nach stundenlangem Kochen in Salzsäure löslich und verändert seine physikalische Beschaffenheit nicht. Ob und wie weit dieses verschiedene Verhalten der Eisen- und Mangansalzlösungen zur Bestimmung des Eisens und zu dessen Trennung von Mangan verwendbar ist, sollen weitere Untersuchungen ergeben, die bereits eingeleitet sind.

Bemerkt mag noch werden, daß die Gegenwart von Zinksalzen die Ausfällung von Eisen durch Thiosulfat und Schwefelwasserstoff verhindert. Infolge des Umstandes, daß Zinksulfid in schwachen Säuren unlöslich ist, bildet sich sofort beim Einleiten von Schwefelwasserstoff in Zinkthionatlösungen freie Säure neben Schwefelzink. Diese freie Säure verhindert die Ausfällung des Eisens als Monosulfid. [A. 264.]

Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit des Bodens.

Von Dr. J. KÖNIG, Dr. J. HASENBÄUMER
und Dr. H. MEYERING.

(Eingeg. 21. 12. 1910.)

Im vorigen Jahrgang dieser Z. S. 1009 teilten wir ein Verfahren zur Bestimmung des osmotischen

Druckes mit, das auch mit gutem Erfolge bei Ackerboden angewendet werden konnte, um den Löslichkeitsgrad seiner Bestandteile festzustellen. Es war hiernach zu erwarten, daß die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit des Bodens zu denselben Ergebnissen führen mußte; und das hat sich in der Tat als richtig erwiesen.

Die Bestimmung der elektrolytischen Leitfähigkeit bietet nach der Ausbildung des Verfahrens, besonders durch Kohlrausch und W. Ostwald¹⁾ für lösliche Salze keine Schwierigkeiten mehr; für den Boden mußte jedoch eine andere Versuchsanordnung gewählt werden. Denn da aus dem Boden nur verhältnismäßig wenig Salz gelöst werden, die vorhandenen Kolloide aber auch die elektrolytische Leitfähigkeit beeinflussen, so mußte der Boden von gleicher Feinkörnigkeit direkt verwendet werden, und zwar im wassergesättigten Zustande, in welchem die Löslichkeitsverhältnisse am ersten miteinander vergleichbar sind²⁾.

Zur Herstellung des wassergesättigten Zustandes des Bodens benutzen wir Ebonitkästen (Fig. 1A)³⁾ von 11,3 cm Länge, 5,5 cm Höhe und 2,5 cm Breite im Außenmaß; in den vier Ecken bei C befinden sich bis in die untere Platte B

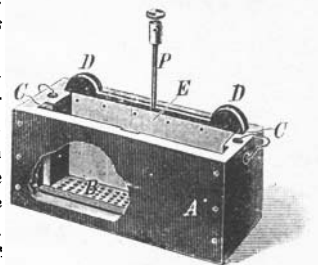


Fig. 1.

hinein Ausschnitte für die Einschiebung der Elektroden E; letztere bestehen aus einer Ebonitwandung, auf der Platinbleche fest aufgenietet sind; die Hervorragungen D an der Ebonitwandung dienen zum Anfassen behufs Einsetzens und Herausnehmens der Elektroden; an dem Platinblech sind ferner Platindrähte P mit Polschrauben angenietet. Die untere Platte B des Kastens ist fein durchlöchert und, um ein Durchtreten von Ackererde ganz zu vermeiden, mit Papier bedeckt. Die Maßverhältnisse im Innern des Kastens sind so gewählt, daß nach Einschieben der Elektroden, die fest anschließen, ihr Abstand überall genau 1 cm, die Höhe 5 cm und die Länge 10 cm beträgt, so daß der Innenraum zwischen den beiden Elektroden 50 ccm (etwa 70 bis 80 g Boden entsprechend) faßt. Die Platinelektroden sind, um bei den Messungen gute Minima zu liefern, vorher elektrolytisch mit Platinschwarz überzogen, wozu die übliche Platinierungsflüssigkeit (3 g Platinchlorid und 0,02—0,03 g Bleiacetat in 100 ccm Wasser) verwendet wurde (vgl. Ostwald und Luther l. c. S. 399). Nachdem die Elektroden wie auch der Ebonitkasten sorgfältigst gereinigt und getrocknet sind, wird der Kasten nach Einsetzung der Elektroden unter fortwähren-

¹⁾ W. Ostwald und B. Luther, Hand- und Hilfsbuch d. physikochem. Messungen 1092, 395.

²⁾ Es scheint uns vor, daß Versuche dieser Art schon früher angestellt sind, indes haben wir die Quelle für eine Mitteilung hierüber bis jetzt nicht finden können.

³⁾ Diese und die anderen Vorrichtungen sind von der Firma Franz Huguershoff, Leipzig, Karolinenstraße 13, angefertigt.