

Aufklärungen zur Eisentrisulfidfrage und zur Entstehung des amorphen Eisenbisulfids.

Von V. RODT.

(Eingeg. 10./11. 1916.)

Es liegen zahlreiche Beobachtungen vor, denen zufolge Schwefelkies enthaltende Böden — meist Moorböden — auf Betonbauten zerstörend gewirkt haben¹⁾.

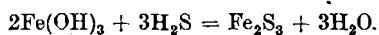
Vereinzelt wurden in solchen Böden wirkliche Pyritkristalle festgestellt, wie z. B. in dem vielbesprochenen Fall von O s n a b r ü c k²⁾. Im allgemeinen schwelt wohl auch die Krystallform jedem vor, wenn er von Schwefelkies im Boden hört; aber mit Unrecht — denn diese Art seines Auftretens in Moorböden stellt eine Ausnahme dar. Man findet ihn vielmehr gewöhnlich, worauf schon früher hingewiesen wurde³⁾, darin als äußerst feinen amorphen schwarzen Stoff gleichmäßig verteilt. Durch seine Oxydation bei Einwirkung von Luft und Feuchtigkeit bilden sich die für Betonbauten schädlichen Stoffe: Eisenoxydulsulfat und Schwefelsäure.

Die Frage nach dem Herkommen dieser Art des Schwefelkieses führte zu einem näheren Studium des Eisenbisulfids und des Eisentrisulfids.

Da von vornherein als ausgeschlossen gelten konnte, daß diese amorphe Form des Eisenbisulfids aus Mineraltrümmern von Schwefelkies entstanden sein sollte, war die Vermutung nahe gelegt, daß es sich hier um ein auf nassem Wege entstandenes Umsetzungsprodukt handeln dürfte. Diese Auffassung war um so weniger von der Hand zu weisen, als in neuester Zeit wieder G e d e l⁴⁾, F e l d⁵⁾ sowie A l l e n, C r e n s h a w und J o h n s t o n⁶⁾ Eisenbisulfid aus wässrigen Lösungen erhalten haben, nachdem schon weit früher B e r z e l i u s⁷⁾, B r e s c i u s⁸⁾ und S é n a r m o n t⁹⁾ verschiedene Bildungsweisen auf nassem Wege beschrieben hatten. Als erster hat jedoch B i s c h o f¹⁰⁾ bereits im Jahre 1831 in seinem Lehrbuch seine Beobachtungen über die Bildung von Schwefelkies an verwesenden Pflanzenteilen (Fucusarten) mitgeteilt und dabei hervorgehoben, daß er in der Nähe solcher Bildungen oft Schwefelwasserstoffgeruch wahrgenommen habe. Er sprach auch die Ansicht aus, daß sich der Schwefelkies in der Natur auf nassem Wege bilde, wie dies auch nach ihm wieder F e l d (l. c.) getan hat.

Die zur Klärung der Sachlage unternommenen ausgedehnten Versuche — über die Einzelheiten soll an anderer Stelle ausführlich berichtet werden — führten zu interessanten Beobachtungen auf dem Gebiete des noch oft bestrittenen Eisentrisulfids (Fe_2S_3) und der Bildungsweise des Eisenbisulfids, (FeS_2), welche hier in Kürze mitgeteilt werden sollen.

Läßt man Schwefelwasserstoff auf feuchtes oder in Wasser aufgeschwemmt Eisenoxydhydrat einwirken, so färbt es sich sofort schwarz, und das Reaktionsprodukt stellt sich, wie schon G e d e l (l. c.) angibt, und ich bestätigt fand, als Eisentrisulfid dar:



Dieses Eisentrisulfid ist, wie sich bei meinen weiteren Untersuchungen ergab, im feuchten Zustand ein sehr unbeständiger Körper, woraus sich die vielen widersprechenden Urteile über seine Existenz in der Literatur erklären¹¹⁾. Im feuchten Zustande (oder im Wasser)

bei Ausschluß von Luft oder bei Gegenwart von überschüssigem Schwefelwasserstoff aufbewahrt, lagert er sich in einer Woche fast vollständig nach der Formel: $Fe_2S_3 \rightarrow FeS_2 + FeS$ in Eisenbisulfid und Einfachschweifeisen um. Beim Behandeln mit Salzsäure ist das Umlagerungsprodukt daher dann unter Schwefelwasserstoffentwicklung nur zum Teil löslich (während das ursprüngliche Trisulfid unter Schwefelabscheidung in ganz verdünnter kalter Salzsäure äußerst leicht löslich ist), und der unlösliche schwarze s c h w e r e Rückstand ergibt bei der Analyse die dem FeS_2 zukommende Zusammensetzung. In der Hitze ist die Umlagerung bei 60° schon in wenigen Stunden bereits fast vollständig. Im Vakuum über Phosphorpentoxid getrocknet, stellt das Trisulfid dagegen, der Luft ausgesetzt, einen recht beständigen Körper dar, der auch nach vielen Wochen keine wesentliche Veränderung aufweist. Bemerkenswert ist, daß diese Umlagerung des Trisulfids nicht eintritt, wenn in der Flüssigkeit auch nur die geringste Alkalität vorhanden ist — sogar kohlensaure Magnesia stört, und auch kohlensaurer Kalk behindert die Umlagerung noch. Freie Kohlensäure übt dagegen keinen Einfluß aus.

Völlig anders verhält sich das schwarze Eisentrisulfid, wenn es in feuchtem Zustand, bei Abwesenheit alkalischer Stoffe, der Einwirkung der Luft ausgesetzt wird. Es färbt sich dann bereits im Verlaufe von etwa einer halben Stunde an der Oberfläche hellgelb, und im Verlaufe längerer Zeit nimmt die ganze Masse diese Färbung an. Diese schon von W a g n e r¹²⁾, S c h i l l i n g¹³⁾ und B u h e¹⁴⁾ beobachtete Erscheinung beruht auf einer Zersetzung, die darin besteht, daß sich Schwefel elementar ausscheidet, und gleichzeitig ein hellgelbes, dem natürlichen Limonit ($2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$) und Goethit ($Fe_2O_3 \cdot H_2O$) ähnliches, wasserhaltiges Eisenoxyd entsteht; dieses unterscheidet sich wesentlich von dem gewöhnlichen Eisenhydroxyd, $Fe(OH)_3$, dadurch, daß es beim Trocknen nicht zusammenbackt wie jenes, sondern ein feines, gelbes Pulver gibt, das einem niedrigeren Wassergehalt, als er dem gewöhnlichen Eisenoxydhydrate zukommt, besitzt, und daß bei ihm der Wassergehalt beim Trocknen eine k o n - s t a n t e Größe erreicht. Ähnliche gelbe Eisenoxydhydrate wurden schon früher — besonders eingehend von T o m m a s i¹⁵⁾ und v a n B e m m e l e n¹⁶⁾ und K l o b b i e¹⁷⁾ — studiert. Zum Unterschiede von vorliegendem gelben Produkt wurden jedoch von diesen Forschern meist kolloidale gelbe Eisenoxyde von inkonstantem Wassergehalt erhalten. Eine Bildung von Eisenoxydulsulfat tritt bei dieser Einwirkung von Luft auf das feuchte Eisentrisulfid nur in äußerst geringem Maße ein, wie auch bereits W a g n e r, S c h i l l i n g und B u h e (l. c.) beobachtet haben.

Aus diesen leicht eintretenden Umwandlungen des Eisentrisulfids lassen sich die irrtümlichen Angaben in der Literatur leicht erklären. Diejenigen, welche die Existenz dieses Körpers bestritten¹⁸⁾, gründeten dies hauptsächlich auf den Befund freien Schwefels. Dieser wird aber gemäß den oben gemachten Ausführungen durch gelegentlichen Luftzutritt leicht erklärt. Nur die Angabe A l l e n¹⁹⁾, es verbleibe nach der Behandlung des Einwirkungsproduktes von $Fe(OH)_3$ und H_2S mit Schwefelammon — und der so erfolgten Befreiung von freiem Schwefel — ein Körper, welcher sich in Salzsäure

Techn. Bd. I₂, 216. — H a r c o u r t, De l'éclairage au gaz, 2. éd. [1863], S. 315. — S c h i l l i n g, Handb. d. Steinkohlengasbel. 3. Aufl., S. 131. — G r a h a m - O t t o, Lehrb. d. Chem. 4. Aufl. [1867], S. 1088. — F e h l i n g, Handb. d. Chem. [1875], 2. B., S. 1132 — In neuerer Zeit: W r i g h t, J. Chem. Soc. 1883, 156. — S t o k e s, J. Amer. Chem. Soc. 29 [1907]. — G e d e l, J. f. Gasbel. 48, 428ff. [1905]. — Bestritten wird die Existenz von Fe_2S_3 von: Kommission der Gasfachmänner, J. f. Gasbel. 1868, 254 desgl. — W a g n e r, Handb. der Techn. 5. B., S. 284. — S c h w a r z, Die Chem. u. Ind. unserer Zeit 1857, 85. — C l a g g, Pract. Treatise on the Manuf. of Coalgas III. Ed., S. 200. — In neuerer Zeit: A l l e n, J o h n s o n u. C r e n s h a w, Z. anorg. Chem. 76, 215 [1912]. — O s t w a l d, Grundlinien d. anorg. Chem. 3. Aufl. [1912], S. 627.

¹²⁾ W a g n e r, Dingl. pol. Journ. 192, 131; auch J. f. Gasbel. 1869, 180.

¹³⁾ S c h i l l i n g, J. f. Gasbel. 1867, 330.

¹⁴⁾ B u h e, J. f. Gasbel. 1868, 336.

¹⁵⁾ T o m m a s i, Ricerche sulle formule di constituzione dei composti ferrici (Firenze 1879).

¹⁶⁾ v a n B e m m e l e n, Recueil trav. chim. Pays-Bas 7, 106ff. [1888].

¹⁷⁾ v a n B e m m e l e n und K l o b b i e, J. f. prakt. Chem. 46, 497 [1892].

¹⁸⁾ Siehe Fußnote 11.

¹⁹⁾ A l l e n, C r e n s h a w und J o h n s t o n, Z. anorg. Chem. 76, 215 [1912].

¹⁾ Zusammenstellung von Literatur: V. R o d t, Zement 3, 482 [1914].

²⁾ L e h m a n n, Deutsche Bauztg. 1908, 466, 473, 511, 522.

³⁾ T i l l m a n s, Gesundh.-Ing. 34, 161 [1911]; V. R o d t, desgl. 38, 10 [1915].

⁴⁾ G e d e l, Dissertation Karlsruhe 1905, ref. in J. f. Gasbel. 48, 400 u. 428 [1905].

⁵⁾ F e l d, Angew. Chem. 24, 99 u. 291 [1911].

⁶⁾ A l l e n, Z. anorg. Chem. 76, 90, 107, 201 [1910].

⁷⁾ B e r z e l i u s, Lehrb. d. Chemie (Übersetzung v. F. K ö h l e r) V. Aufl., II. B. 722, 732.

⁸⁾ B r e s c i u s, J. f. Gasbel. 21, 62 [1869].

⁹⁾ S é n a r m o n t, Ann. chim. phys. [3] 30 139 [1850].

¹⁰⁾ B i s c h o f, Lehrb. der chem. u. physik. Geologie Bd. I, S. 357 u. 917ff.

¹¹⁾ Angenommen wird die Existenz von Fe_2S_3 von: B e r z e l i u s, Lehrb. d. Chemie [1834], Bd. 3, S. 438, 441, 444; B r e s c i u s, Dingl. pol. Journ. 192, 125; Journ. f. Gasbel. 1869, 62; C o x, Journ. f. Gasbel. 1868, 254. 1869, 62; — K n a p p, Lehrb. d. chem. Techn. 3. Aufl. [1868], S. 599. — B o l l e y, Lehrb. d. chem.

ohne Schwefelausscheidung leicht löse, und der daher Einfachschwefeleisen sein müsse — woraus er den Schluß zog, daß das ursprüngliche Einwirkungsprodukt ein Gemisch von Einfachschwefeleisen und Schwefel wäre —, ist weniger leicht erklärliech; sie kann ihre Deutung nur darin finden, daß der nach der Extraktion des freien Schwefels mit Schwefelammon, bei der Zersetzung mit Salzsäure ausgeschiedene kolloidale Schwefel übersehen wurde. In der Tat überzeugte ich mich, daß die Menge ausgeschiedenen Schwefels bei kleiner Einwage so gering erscheint, daß man sie leicht übersehen kann, bis die quantitative Analyse dann eines besseren belehrt. Denn eine quantitative Bestimmung ergibt, daß diese Menge doch dem theoretisch aus dem Trisulfid ausgeschiedenen Schwefel entspricht. Nebenbei muß bemerkt werden, daß diese Art der Extraktion des freien Schwefels mit Schwefelalkali, wie sie von Allen angewendet wurde, statt mit Schwefelkohlenstoff, nicht einwandfrei ist. Denn, wie ich andernorts zeigen werde, ist Schwefelalkali nicht ohne Einwirkung auf das Trisulfid, sondern bildet mit ihm stark dissozierte Sulfosalze von der Formel $\text{Na}_2\text{S} \cdot \text{Fe}_2\text{S}_3$ ²⁰⁾.

Die Angabe von Berzelius (l. c.), daß bei der Zersetzung des Trisulfids mit Salzsäure Eisenbisulfid nach der Gleichung: $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 2\text{HCl} = \text{FeS}_2 + \text{FeCl}_2 + \text{H}_2\text{S}$ entstehe, muß wohl darauf zurückgeführt werden, daß dieser ein gealtertes und daher durch Umlagerung schon Eisenbisulfid enthaltendes Produkt in den Händen hatte, während Brescious (l. c.) eine völlige Zersetzung mit Salzsäure nach der Gleichung $\text{Fe}_2\text{S}_3 + 4\text{HCl} = 2\text{FeCl}_2 + 2\text{H}_2\text{S} + \text{S}$, wie sie auch tatsächlich verläuft, beobachtete. Er hatte offenbar ein frisch hergestelltes Eisentrifluorid untersucht oder ein solches, welches in einer alkalischen Flüssigkeit aufbewahrt gewesen war und daher keine Möglichkeit zur Umlagerung gehabt hatte.

Auch die gelegentliche Beobachtung der Bildung größerer Mengen von Eisenoxydulsulfat bei der Einwirkung der Luft auf feuchtes Eisentrifluorid ist nur auf einen gelegentlichen Gehalt an Bisulfid, der einer Oxydation dabei anheim fiel, zurückzuführen, da, wie schon erwähnt, reines Eisentrifluorid bei dieser Einwirkung nur Spuren Eisenoxydulsulfat bildet.

Eine zweite, recht auffallende Bildungsweise des Eisenbisulfids besteht in der Vereinigung von Einfachschwefeleisen mit fein verteilt Schweiß. Field (l. c.) machte in seiner Arbeit bereits darauf aufmerksam, daß sich beim Kochen von gefälltem Einfachschwefeleisen mit Schwefelblumen in wässriger Aufschwemmung reichlich Eisenbisulfid bildet. Meine Versuche bestätigten dies vollauf. Ich erhielt auf diese Weise sogar bei Zimmertemperatur im Verlaufe einer Woche (bei Luftabschluß) einen reichlichen Umsatz in Eisenbisulfid. In der Kochhitze ergab auch ein feines Pulver von gewöhnlichem, geschmolzenem Stangenschwefeleisen mit feingepulverten Schwefelkristallen nach längerem Kochen in einer wässrigen Aufschwemmung in reicher Menge einen in Salzsäure unlöslichen schweren, schwarzen Rückstand, der sich nach dem Trocknen im Vakuum (über Phosphorpentoxyd) und nach Extraktion mit Schwefelkohlenstoff analytisch als FeS_2 charakterisierte ließ.

Durch diese leichte Bildungsweise ermuntert, ließ ich Natriumpolysulfide auf Eisenoxydulsalze einwirken, um die Bedingungen zur Bildung möglichst günstig zu gestalten. Ließ ich Natriumtrisulfid langsam zu der kochenden Eisenoxydulsulfatlösung aus einer Bürette zutropfen, so bildete sich ein flockiger, schwarzer Niederschlag, der sich nach einiger Zeit sichtlich verdichtete und am Boden als schwerer Körper absetzte, ohne dann beim Kochen von der Flüssigkeit weiter aufgewirbelt zu werden. Wurde mit dem Zusatz auf diese Weise langsam fortgefahrene, so daß aber zu keinem Zeitpunkt ein Überschuß von Alkalipolysulfid vorhanden war, und auf diese Weise die Flüssigkeit nie alkalisch wurde, so fiel das Eisen der Lösung beim Verbrauch der fast theoretischen Menge an Alkalitrisulfid gemäß $\text{FeSO}_4 + \text{Na}_2\text{S}_3 = \text{FeS}_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{S}$ quantitativ als in Salzsäure unlösliches Eisenbisulfid aus. Ein Zusatz eines Überschusses an Alkalipolysulfid zu irgendeinem Zeitpunkt verhindert die weitere FeS_2 -Bildung vollständig; nimmt man aber den Alkalipolysulfidüberschuß durch Säure weg, so geht nach weiterem Zusatz von Polysulfid die Bisulfidbildung wieder weiter vor sich. Es verhindert demnach auch in diesem Falle das Vorhandensein freien Alkalis die Bisulfidbildung völlig.

²⁰⁾ Solche Salze sind im Schmelzfluß bereits von R. Schneider (Pogg. Ann. 136, 460 [1869]) dargestellt worden und entsprechen den von Schaffgotsch (Pogg. Ann. 43, 117 [1838]) und van Bemmelen (J. f. prakt. Chem. 46, 497ff.) beschriebenen Sauerstoffverbindungen $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$.

Zusammenfassung.

1. Die Existenz des Eisentrifluorids wurde bestätigt gefunden; die sich widersprechenden Angaben in der Literatur finden ihre Erklärung in der Unbeständigkeit des feuchten Körpers.

2. Als einfache Bildungsweisen für das Eisenbisulfid kommen in Betracht:

- a) die Umlangerung des Eisentrifluorids;
- b) die Anlagerung freien Schwefels an Einfachschwefeleisen.

3. Die Beobachtungen Bischofs über die Bildung des Schwefelkieses in der Natur stehen mit der Tatsache, daß das Endprodukt der Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf Eisenoxydhydrat bei Abwesenheit alkalischer Stoffe Eisenbisulfid ist, in vollem Einklang.

[A. 174.]

Über die Verwendbarkeit des „Shukoffapparates“ für Molekulargewichtsbestimmungen.

Von GEORG VON KOZICKI und ST. VON PILAT.

(Eingeg. 26./10. 1916.)

Gelegentlich wiederholter Molekulargewichtsbestimmungen an festen Erdölparaffinen wurde die Beobachtung gemacht, daß der in der Mineralölindustrie für exakte Feststellung des Erstarrungspunktes fester Kohlenwasserstoffe übliche Shukoffapparat¹⁾ in manchen Fällen auch für Bestimmung des Molekulargewichtes recht brauchbar sein kann. Die Verwendbarkeit des Shukoffapparates, der eine passende

	Menge des Lösungsmittels	Substanz	Erstarrungspunkt des reinen Lösungsmittels	Erstarrungspunkt der Lösung	Erhöhung	Mol. gefunden	Mol. berechnet
Nitrobenzol . . .	23,965	0,2433	79,38	78,81	0,57	122,89	123,1
	23,965	0,4866	79,38	78,25	1,13	123,98	123,1
	23,965	0,7269	79,38	77,68	1,70	123,11	123,1
Anilin	23,35	0,2245	79,38	78,66	0,72	92,14	93,1
	23,35	0,3401	79,38	78,30	1,08	93,05	93,1
	23,35	0,9407	79,38	76,39	2,99	92,96	93,1
Dimethylanilin .	22,75	0,190	79,38	78,91	0,47	122,60	121,1
	22,75	0,378	79,38	78,43	0,95	120,68	121,1
	22,75	0,575	79,38	77,96	1,42	122,81	121,1
Chlorbenzol . . .	26,09	0,2224	79,38	78,85	0,53	110,97	112,5
	26,09	0,3336	79,38	78,57	0,81	108,92	112,5
	26,09	0,5560	79,38	78,09	1,29	113,98	112,5
Amylalkohol . . .	24,37	0,1624	79,38	78,83	0,55	83,60	88,1
	24,37	0,40615	79,38	78,09	1,29	89,14	88,1
	24,37	0,5686	79,38	77,53	1,85	87,02	88,1
Amylacetat	24,03	0,1654	79,38	79,01	0,37	128,35	130,1
	24,03	0,3308	79,38	78,66	0,72	131,92	130,1
	24,03	0,4962	79,38	78,30	1,08	131,92	130,1
p-Dioxybenzol . .	23,74	0,2031	79,38	78,84	0,54	109,31	110,1
	23,74	0,3132	79,38	78,54	0,84	108,37	110,1
	23,74	0,674	79,38	Teilweise unlöslich			
m-Dioxybenzol . .	27,32	0,1120	79,39	79,14	0,25	113,15	110,1
	27,32	0,2341	79,39	78,86	0,53	111,55	110,1
	27,32	0,4375	79,39	78,37	1,02	108,33	110,1
Isatin	28,12	0,1122	79,39	79,21	0,18	152,95	147,0
	28,12	0,2068	79,39	79,04	0,35	144,98	147,0
	28,12	0,3374	79,38	78,55	0,83	120,02	122,1
Benzoesäure	23,37	0,4880	79,38	78,23	1,15	125,28	122,1
	23,37	0,6993	79,38	77,69	1,69	122,17	122,1

handliche Form des Dewarischen Gefäßes darstellt, ist zwar auf Lösungsmittel mit einem verhältnismäßig hohen Erstarrungspunkt wie z. B. Naphthalin beschränkt, andererseits aber gestattet derselbe ein Arbeiten ohne Kühlbad und ermöglicht wenigstens, orientierende

¹⁾ Holde, Untersuchung der Kohlenwasserstofföle und Fette S. 352. — Engler-Höfer, Das Erdöl. IV. S. 172 u. ff. — Shukoffapparate sind in den meisten Handlungen chemischer Geräte in ziemlich gleichmäßiger Qualität zum Preis von 3—4 M erhältlich.