

Zur Kenntnis des Eisen(III)-sulfids

Von Prof. Dr. H. P. Boehm und Dipl.-Chem. E. Flraig

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Existenz eines Eisen(III)-sulfids, Fe_2S_3 , wurde wiederholt behauptet^[1], mindstens ebenso oft aber bestritten^[2]. Die meisten Untersuchungen wurden im Zusammenhang mit der Leuchtgasreinigung mit Eisen(III)-oxidhydroxiden durchgeführt. Die Reaktionsprodukte wurden fast nie röntgenographisch, sondern nur durch Elementaranalyse und durch ihr Verhalten beim Lösen in HCl charakterisiert. Aus den Elementen lässt sich Fe_2S_3 nicht herstellen, da im System Fe–S, zum mindesten bei höherer Temperatur, nur $\text{Fe}_{0,88-1,00}\text{S}$ und FeS_2 (Pyrit) stabil sind^[3].

Bei der Umsetzung von ammoniakalischen Fe^{3+} -Lösungen, die durch Komplexbildung mit Tartraten stabilisiert sind, mit SH^- -Ionen erhielten wir ein ammoniakhaltiges pyrophores Eisen(III)-sulfid, das beim Trocknen NH_3 und H_2S verliert; nach dem Entgasen im Vakuum bei $100-130^\circ\text{C}$ entsprach es der Zusammensetzung $\text{Fe}_2\text{S}_3 \cdot 0,03 (\text{NH}_4)_2\text{S}$. Die Interferenzen der Röntgenpulveraufnahme waren etwas diffus. In Gegenwart von Alkalien entstanden stets Alkalimetall-thiosulfate(III), z. B. das altbekannte KFeS_2 .

Dasselbe, aber viel schärfere Röntgendiagramm gab Eisen(III)-sulfid, das wir durch Einleiten von reinem H_2S in eine Lösung von Eisen(III)-methylat oder -äthylat^[4] in ein Gemisch aus wasserfreiem Alkohol und Benzol (2:1 v/v) erhielten. Nach 3- bis 4-tägigem Stehen unter H_2S -Atmosphäre wurde die Fällung abzentrifugiert und im Hochvakuum bei $100-120^\circ\text{C}$ getrocknet. Die Präparate enthielten stets noch hartnäckig adsorbiert Alkohol und H_2S (0,06–0,28 mol CH_3OH und 0,16–0,20 mol H_2S pro Fe_2S_3 -Einheit). Wir untersuchten ein Sulfid der Zusammensetzung 50,7 Gew.-% Fe, 45,9 % S, 0,32% akt. H, 4,09% OCH_3 ; es war nicht pyrophor, oxidierte sich aber an der Luft innerhalb weniger Tage. In Säuren wie verdünnter HCl löst sich Eisen(III)-sulfid als Fe(II)-Salz, wobei die entsprechende Menge Schwefel zurückbleibt.

Auch das Mössbauerspektrum ist mit dem Vorliegen von Fe^{3+} -Ionen im Einklang^[5]. Die 28 Reflexe des Debyeogramms ($\text{Co}-\text{K}_\alpha$ -Strahlung) können tetragonal indiziert werden mit $a_0 = 11,30 \text{ \AA}$ und $c_0 = 13,05 \text{ \AA}$. Die Auslösungen lassen die Raumgruppen D_4^4 oder D_4^8 zu. Angesichts der

großen Elementarzelle sollte man mehr Reflexe erwarten^[*]. Deshalb suchten wir eine andere Möglichkeit der Indizierung. Die Interferenzen lassen sich ebenfalls bei Annahme einer halb so großen monoklinen Elementarzelle befriedigend indizieren: $a_0 = 7,11 \text{ \AA}$, $b_0 = 11,30 \text{ \AA}$, $c_0 = 11,30 \text{ \AA}$, $\beta = 113,4^\circ$, mögliche Raumgruppe: C_{2h}^6 . Aufgrund der pyknometrisch gemessenen Dichte $d = 3,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ergibt sich Z zu 16 bzw. 8. Eine Entscheidung über die Kristallsymmetrie ist mangels größerer Kristalle nicht möglich. Im Elektronenmikroskop erkennt man annähernd quadratische Täfelchen von maximal ca. $0,3 \mu\text{m}$ Kantenlänge.

Beim Erhitzen im Vakuum gibt das Eisen(III)-sulfid bei ca. 150°C Schwefel ab und geht in ferrimagnetisches Fe_3S_4 über, das sich in verdünnter HCl nur sehr langsam löst. Das Röntgendiagramm des kubisch kristallisierenden Fe_3S_4 entspricht dem des Magnetits; die Gitterkonstante bestimmten wir zu $9,810 \pm 0,006 \text{ \AA}$. Dieser Eisenthiospinell wurde bereits früher erwähnt^[6] und vor kurzem als Mineral Greigit neu gefunden^[7]. Bei der Umsetzung von amorphen und kristallinen (α - und γ)-Eisen(III)-oxidhydroxiden in wässriger Suspension mit H_2S erhielten wir überwiegend Pyrit und Fe_3S_4 .

Eingegangen am 1. August 1966, ergänzt am 5. September 1966 [Z 318]

[1] Z. B.: L. Gedel, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe, 1905; W. Mecklenburg u. V. Rodt, Z. anorg. allg. Chem. 102, 130 (1918).

[2] H. Malfatti, Z. analyt. Chem. 47, 133 (1908); E. Jordis u. E. Schweizer, Z. angew. Chem. 23, 577 (1910); E. T. Allen, J. L. Crenshaw, J. Johnston u. E. S. Larsen, Z. anorg. allg. Chem. 76, 201 (1912); A. Simon u. D. Reichelt, ibid. 319, 24 (1962).

[3] Vgl. z. B. R. Juza u. W. Biltz, Z. anorg. allg. Chem. 205, 273 (1932); G. Kullerud, Fortschr. Mineralog. 41, 221 (1964).

[4] Dargestellt nach P. A. Thiessen u. O. Koerner, Z. anorg. allg. Chem. 180, 65 (1929).

[5] Für die Aufnahme und Diskussion der ^{57}Fe -Mössbauerspektren danken wir den Herren Dr. E. Fluck und Dipl.-Physiker P. Kuhn.

[*] Es wurden Interferenzen beobachtet mit:

$d = 5,2 \text{ \AA}$ (Int. 10), 4,12 (2), 3,49 (2), 3,25 (1), 2,98 (8), 2,82 (1), 2,568 (1), 2,458 (7), 2,334 (2), 1,992 (2), 1,885 (3), 1,837 (6), 1,733 (9), 1,622 (1), 1,566 (2), 1,502 (1), 1,452 (1), 1,420 (1), 1,314 (1), 1,287 (1), 1,262 (1), 1,233 (1), 1,129 (1), 1,097 (2), 1,031 (1), 1,001 (3), 0,9603 (2), 0,9383 (1).

[6] S. Yamaguchi u. T. Katsurai, Kolloid-Z. 170, 147 (1960).

[7] B. J. Skinner, R. C. Erd u. F. S. Grimaldi, Amer. Mineralogist 49, 543 (1964).

VERSAMMLUNGSBERICHTE

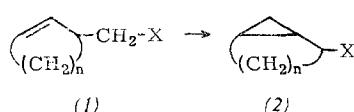
Umlagerungsreaktionen ungesättigter Verbindungen zu Cyclopropan- und Cyclobutanverbindungen

M. Hanack, Tübingen

GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg,
am 13. Mai 1966 in Tübingen

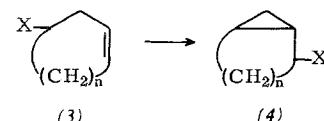
Homoallylverbindungen lagern sich bei Carboniumionen-Reaktionen leicht zu Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Derivaten um. Diese Reaktion wurde an cyclischen Verbindungen verschiedener Struktur in Abhängigkeit von der Ringgröße untersucht.

Verbindungen der Formel (1), X: $-\text{OTs}$, $-\text{NH}_2$, lagern sich zu den bicyclischen Derivaten (2), X: $-\text{OH}$, um, wenn $n \geq 2$.



Dagegen reagiert das 2-Cyclobutenylmethyl-Derivat (1), $n=1$, X: $-\text{OTs}$, bei Solvolysereaktionen nicht mehr unter Cyclisierung. Auch durch kinetische Messungen ist keine Beteiligung der Doppelbindung bei der Carboniumionen-Reaktion festzustellen.

Zur Bildung von Cyclopropylmethyl-Derivaten (4), X: $-\text{OH}$, kommt es auch bei Systemen der Struktur (3), X: $-\text{OTs}$, $-\text{NH}_2$, wenn $n \geq 2$.



3-Cyclopentenyl-Derivate (3), $n=1$, X: $-\text{Br}$, $-\text{OTs}$, reagieren nicht mehr zu bicyclischen Verbindungen.

Systeme der Struktur (5), $n=3$ und größer, lagern sich zu den Spiroverbindungen (6), X: $-\text{OH}$, und zu kondensierten Cyclobutanverbindungen (7), X: $-\text{OH}$, um, wodurch diese leicht zugänglich geworden sind.