

Zur Kenntnis des Eisen(III)-sulfids

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

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

Die Existenz eines Eisen(III)-sulfids, Fe_2S_3 , wurde wiederholt behauptet^[1], mindestens 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°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-thioferrate(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)-metholat 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°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 ($\text{Co-K}\alpha$ -Strahlung) können tetragonal indiziert werden mit $a_0 = 11,30 \text{ \AA}$ und $c_0 = 13,05 \text{ \AA}$. Die Auslöschungen 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}^2 . Aufgrund der pyknometrisch gemessenen Dichte $d = 3,25 \text{ g/cm}^3$ 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

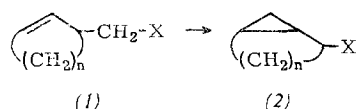
Umlagerungsreaktionen ungesättigter Verbindungen zu Cyclopropan- und Cyclobutanverbindungen

M. Hanack, Tübingen

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

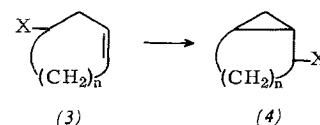
Homoallylverbindungen lagern sich bei Carboniumionen-Reaktionen leicht zu Cyclopropylmethyl- und Cyclobutyl-Derivaten um. Diese Reaktion wurde an cyclischen Verbindungen verschiedener Struktur in Abhängigkeit von der Ringgröße untersucht.

Verbindungen der Formel (1), X: -OTs, -NH₂, lagern sich zu den bicyclischen Derivaten (2), X: -OH, um, wenn $n \geq 2$.



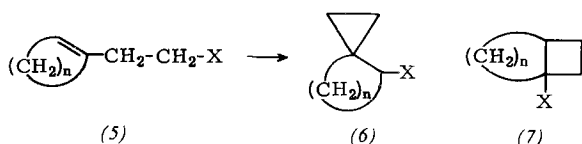
Dagegen reagiert das 2-Cyclobutenylmethyl-Derivat (1), $n=1$, X: -OTs, bei Solvolysereaktionen nicht mehr unter Cyclisierung. Auch durch kinetische Messungen ist keine Beteiligung der Doppelbindung bei der Carboniumionen-Reaktion festzustellen.

Zur Bildung von Cyclopropylmethyl-Derivaten (4), X: -OH, kommt es auch bei Systemen der Struktur (3), X: -OTs, -NH₂, wenn $n \geq 2$.

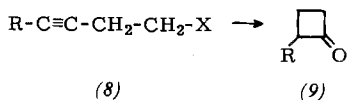


3-Cyclopentenyl-Derivate (3), $n=1$, X: -Br, -OTs, reagieren nicht mehr zu bicyclischen Verbindungen.

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



Acetylene der Struktur (8), R: Alkyl, X: m-NO₂-C₆H₄-SO₃⁻, lassen sich zu Cyclobutanonen (9), R: Alkyl, cyclisieren. Bei Verwendung von Trifluoressigsäure als ionisierendes Lösungsmittel werden die Cyclobutanone (9) praktisch quantitativ erhalten, wodurch α-Alkylcyclobutanone erstmalig leicht zugänglich gemacht wurden.



4-Phenyl-3-butinyl-Derivate reagieren überwiegend zu Phenylcyclopropylketon, das Äthoxyderivat (8), R: OC₂H₅, X: m-NO₂-C₆H₄-SO₃⁻, reagiert bei der Solvolyse zu Cyclopropanecarbonsäure-äthylester. [VB 997]

Pyrolysereaktionen zur Herstellung hochschmelzender Stoffe

E. Fitzer, Karlsruhe

GDCh-Ortsverband Freiburg-Südbaden, am 10. Juni 1966

Hochschmelzende Stoffe können durch thermische Zersetzung ihre Komponenten enthaltender Verbindungen hergestellt werden. Führt man die Pyrolyse an der Grenzfläche fluide Phase / erhitzte feste Substratoberfläche durch, so erhält man Pyrolyseprodukte in Form von Aufwuchsschichten. Bei derartigen Aufwuchsreaktionen haben Pyrolysekinetik, Transportvorgänge und Keimbildungs- oder Kristallisationsgeschwindigkeit entscheidenden Einfluß auf chemische Zusammensetzung und Habitus der abgeschiedenen Stoffe.

An der SiC-Aufwuchsreaktion durch Zersetzung von Methylchlorsilan lassen sich diese ineinandergreifenden Vorgänge zeigen. Trimethyl-monochlorsilan kann man bereits ab 1100 °C zu SiC pyrolysieren. Zwischen 1150 und 1350 °C konnten feinkristalline, glasartig erscheinende SiC-Abscheidungen mit einer Schicht-Wachstumsgeschwindigkeit von 0,2 bis 0,5 mm/h erhalten werden. Trotz überstöchiometrischem Kohlenstoffangebot eilt die SiC-Bildung immer einer Abscheidung von freiem Kohlenstoff voraus. Je nach Reaktionsbedingungen konnten heterogene SiC/C-Verbundkörper mit Lamellengefüge parallel zur Substratoberfläche und technisch interessanten Eigenschaften erhalten werden. Diese Abscheidungsform wird durch eine oszillierende Grenzflächenreaktion gedeutet.

Der Reaktionsablauf im Wirbelschichtreaktor sowie die Aufwuchsreaktionen zu B₄C und TiC wurden vergleichend diskutiert. Bei der B₄C-Bildung eilt z. B. die C-Abscheidung der Carbidbildung voraus. Bei der CH₄-Pyrolyse (1 atm, 1200 bis 1500 °C) zu Pyrokohlenstoff konnten Spiral- und Whiskerwachstum unter stationären inhomogenen Reaktionsbedingungen erhalten werden.

Die Pyrolyse von raumvernetzten Polymeren in fester Phase, z. B. von Furanharzen, führt zu impermeablen „Kohlenstoffkörpern“ mit einer Heliumdichte von 1,55 g/cm³. Durch Kleinwinkelbeugung konnten einheitliche Porengrößen von 20–30 Å im Durchmesser nachgewiesen werden.

Cellulose kann thermisch zu flexiblen Graphitfasern abgebaut werden. Es konnte durch Röntgenbeugung im Weit- und Kleinwinkelbereich nachgewiesen werden, daß der Fibrillaufbau der Cellulose auch im Kohlenstoffrückstand erhalten

bleibt. Vorbedingung für flexible Produkte ist die Vermeidung teerartiger Nebenprodukte durch laufendes Abführen der Pyrolysegase. [VB 6]

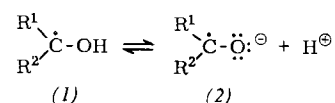
Untersuchung schneller chemischer Reaktionen von Elektronen und Radikalen mit Hilfe der Pulsradiolyse

A. Henglein, Berlin

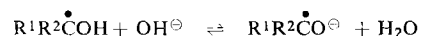
GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden, am 21. Juli 1966

Wenn eine wäßrige Lösung mit einem kurzen Impuls (1–10 μsec) energiereicher Elektronen bestrahlt wird, bilden sich OH-Radikale und hydratisierte Elektronen. Die Reaktionen dieser Zwischenprodukte der Radiolyse lassen sich verfolgen, indem man das Abklingen ihrer optischen Absorption nach dem Strahlpuls bzw. den Aufbau der Absorption der entstehenden Produkte als Funktion der Zeit registriert.

Das OH-Radikal reagiert mit primären und sekundären Alkoholen R¹R²CHOH unter H-Entzug und Bildung eines α-Alkohol-Radikals (1) (Radikalstelle am α-C-Atom). Die UV-Spektren einiger Alkohol-Radikale wurden aufgenommen. In alkalischer Lösung entsteht aus OH und Alkohol ein stärker im UV absorbierendes Teilchen (2), das mit dem α-Alkohol-Radikal im Gleichgewicht steht.

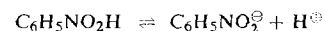


Diese Formen (1) bzw. (2) der Alkohol-Radikale entstehen auch, wenn sich das hydratisierte Elektron an einen gelösten Aldehyd bzw. an ein Keton anlagert. Der p_K-Wert eines Alkohol-Radikals ist um so größer, je größer der Taftsche σ*-Wert für den induktiven Effekt der am α-C-Atom stehenden organischen Gruppen ist. Das Gleichgewicht stellt sich unter Beteiligung des OH[⊖]-Ions ein:



Die basische Form (2) der Alkohol-Radikale überträgt ein Elektron an Nitrobenzol mit k = 3·10⁹ mol⁻¹ l sec⁻¹, unabhängig von der Struktur des Alkohols. Die saure Form (1) vermag ebenfalls ein Elektron zu übertragen, jedoch ist die Geschwindigkeit ca. 10mal kleiner und hängt von der Struktur ab: Das Elektron wird um so leichter übertragen, je größer der Taftsche σ*-Wert ist.

Nitrobenzol lagert ein hydratisiertes Elektron an unter Bildung des Anions C₆H₅NO₂[⊖] (ε_{max} bei 2850 Å: 1,4·10⁴ mol⁻¹ l cm⁻¹). In saurer Lösung liegt hauptsächlich das Teilchen C₆H₅NO₂H vor. Der p_K-Wert des Gleichgewichts



beträgt 3,2. C₆H₅NO₂[⊖] ist sehr stabil. Zwei C₆H₅NO₂H-Teilchen disproportionieren zu C₆H₅N(OH)₂ und C₆H₅NO₂ mit k = 6·10⁸ mol⁻¹ l sec⁻¹. C₆H₅N(OH)₂ zerfällt anschließend unter Wasserabspaltung zu Nitrosobenzol. Die Geschwindigkeitskonstante dieses unimolekularen Zerfalls hängt von der H[⊖]-Ionen-Konzentration ab. C₆H₅NO₂[⊖] vermag ein Elektron an Nitrosobenzol mit k = 4,1·10⁷ mol⁻¹ l sec⁻¹ zu übertragen. Das freie H-Atom greift die NO₂-Gruppe des Nitrosobenzols nicht an, sondern lagert sich an den aromatischen Kern unter Bildung des Nitrocyclohexadienyl-Radikals an. Das OH-Radikal reagiert entsprechend zum Nitro-hydroxy-cyclohexadienyl-Radikal. [VB 17]