

#### 445. Richard Siegfried Hilpert, Karl-Heinz Maier und Alex Hoffmann (Röntgenographischer Teil von A. Hoffmann): Über Sulfomagnetite.

[Aus d. Institut f. Chem. Technologie d. Techn. Hochschule Braunschweig.]

(Eingegangen am 22. November 1938.)

Ferrite, d. h. Verbindungen von Metalloxyden mit Eisenoxyd, können im allgemeinen durch einfaches Erhitzen eines Gemisches beider Komponenten erhalten werden. Es ist bisher noch nicht bekannt, ob eine analoge Reaktion auch dann vor sich geht, wenn man Sulfide mit Eisenoxyd erhitzt. Eine solche Reaktion müßte bei Anwendung von Eisen-monosulfid zu einem Analogon des Magnetits  $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  führen, in welchem ein Sauerstoff-Atom durch Schwefel ersetzt ist.

Der Versuch hat gezeigt, daß die Umsetzung von Eisenmonosulfid mit Eisenoxyd in der beabsichtigten Weise verläuft, und daß sich ebenso wie Eisensulfid noch andere Sulfide mit Eisenoxyd unter Bildung von Spinellen verbinden. Die Bildung von Sulfomagnetit stellten wir auch beim Erhitzen von Ferrosulfat mit Wasserstoff fest.

Wir berichten zunächst über die Kombination von Eisensulfid mit Eisenoxyd. Bei ihr besteht die Schwierigkeit in der Darstellung eines reinen, der Zusammensetzung  $\text{FeS}$  entsprechenden Sulfides. Die käuflichen Präparate sind völlig unbrauchbar. Sie enthalten überschüssiges Eisen und häufig noch Carbid. Wir benutzten für die Versuche Präparate, die durch direkte Vereinigung von Eisen mit überschüssigem Schwefel und Abdestillieren des Überschusses bei  $1000^\circ$  dargestellt worden waren. Als Eisenoxyde wurden verwandt: 1) Eisenoxyd aus Oxalat (Kahlbaum), 2) Eisenoxyd, das durch Entwässern eines mit Ammoniak gefällten Hydroxyds erhalten war.

Zur Darstellung werden Gemische äquimolekularer Mengen von Oxyd und Sulfid sehr fein verrieben und unter Stickstoff erhitzt. Bei  $400^\circ$  färbt sich das zunächst rötliche Gemisch dunkel, und der Eintritt der Reaktion ist auch daran zu erkennen, daß die Substanz magnetisch wird. Das Maximum der Magnetisierbarkeit tritt nach 10—48 Stdn. ein, je nach dem Ausgangsmaterial.

Die so dargestellten Sulfomagnetite besitzen die Zusammensetzung  $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  und zeigen sehr große Ähnlichkeit mit dem Magnetit. Ebenso wie bei diesem liegt der Curie-Punkt bei  $580^\circ$  (Messung von Hrn. Forrer, Straßburg). Da die Messung bei möglichster Beschleunigung mit kleinen Substanzmengen durchgeführt wird, so ist es nicht wahrscheinlich, daß dieser Curie-Punkt auf durch Zersetzung entstandenen Magnetit zurückzuführen ist. Ferner zeigt der Sulfomagnetit nach Beobachtung von Hrn. Forrer die gleiche magnetische Anomalie bei  $-138^\circ$  bis  $-118^\circ$  wie die Magnetite, welche kein Chlor addieren<sup>1)</sup>. Im Röntgendiagramm weist er ausnahmslos die Linien des Magnetits auf, wobei sich möglicherweise bei einer genaueren Messung noch kleine Abweichungen in den Abständen der Linien ergeben werden.

Die Bestimmung der Dichte ergab den Wert von 4.9; sie liegt also zwischen der des schwefelreichen Pyrrhotins (4.5 bei 40% S.) und der des Magnetits (5.2).

<sup>1)</sup> Compt. rend. Acad. Sciences **207**, 281 [1938].

In verd. Schwefelsäure sind die Sulfomagnetite sehr schwer löslich, in konz. Salzsäure lösen sie sich in der Kälte langsam, in der Hitze rasch unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff und Abscheidung von Schwefel. Bei der Behandlung mit verd. Salzsäure in der Kälte tritt langsame Zersetzung ein, bei der vorwiegend 2-wertiges Eisen in Lösung geht. Im Rückstand fand sich auffälligerweise neben Schwefel noch  $\alpha$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Beim längeren Erhitzen unter Luftabschluß auf Temperaturen über  $500^\circ$  bildet sich langsam Schwefeldioxyd, während beim Erwärmen an der Luft unter Abscheidung von Schwefel stark magnetisches  $\gamma$ - $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entsteht. Aus diesen Feststellungen folgt, daß Eisenmonosulfid und Eisenoxyd zu einer Verbindung zusammentreten, die dem Magnetit analog ist. Die Bildung erfolgt verhältnismäßig leicht und weit unterhalb der Temperaturen, die in vielen Fällen zur Herstellung von Ferriten notwendig sind.

Der Sulfomagnetit ist prinzipiell verschieden von den analog zusammengesetzten Eisensulfiden. W. F. de Jong und H. W. V. Willems<sup>2)</sup> haben vergeblich versucht, künstliches  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  darzustellen. Immer bestand das erhaltene Produkt aus FeS mit einem Überschuß von gelöstem Schwefel. Die Pyrrhotine, welche dem Sulfomagnetit  $\text{Fe}_3\text{S}_4$  in der Zusammensetzung am nächsten kommen, krystallisieren rhombisch oder hexagonal, der Sulfomagnetit  $\text{FeS} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  regulär wie der Magnetit. Der Curie-Punkt des Pyrrhotins liegt bei etwa  $320^\circ$ , also viel niedriger als der des Magnetits und Sulfomagnetits. Die Pyrrhotine sind hell und metallähnlich, der Sulfomagnetit dunkel wie der Magnetit. Es handelt sich also um ganz verschiedene Verbindungsreihen. Wir halten es daher nicht für richtig, daß die Verbindungen  $\text{Fe}_x \cdot \text{S}_y$  ( $y > x$ ) als Sulfomagnetite bezeichnet werden und schlagen vor, diese Bezeichnung nur noch für die Oxyulfide zu verwenden, die tatsächlich Magnetitcharakter besitzen.

Wie oben erwähnt, stellten wir die Bildung von Sulfomagnetiten auch bei der Reduktion von Ferrosulfat mit Wasserstoff fest. Diese Reaktion soll nach mehrfachen Angaben der Literatur zu Eisenmonosulfid führen. Es ist in der Tat eine alte Erfahrung, daß durch Reduktion von Sulfaten Sulfide entstehen. Nur wird der Reaktionsverlauf dadurch kompliziert, daß gleichzeitig die thermische Zersetzung des Sulfats stattfindet, die im trocknen Luftstrom bei etwa  $500$ — $550^\circ$  beginnt. Auch unter Wasserstoff bleibt entwässertes Ferrosulfat bis etwa  $530^\circ$  unverändert, bis plötzlich die Zersetzung beginnt und häufig so heftig verläuft, daß unter gleichzeitiger Einwirkung des Wasserstoffs die Masse aufglüht. Die Abspaltung von Schwefeldioxyd macht es natürlich unmöglich, von Ferrosulfat ausgehend, zu Eisenmonosulfid zu kommen. Infolge der starken Reaktionswärme hat man den Verlauf der Reaktion auch nicht in der Hand.

Bei Beginn der Reaktion wird nur Schwefeldioxyd und nur wenig Wasser gebildet, während gegen Ende Wasser als einziges Reaktionsprodukt auftritt. Wird die Reaktion nach Beendigung der ersten Phase abgebrochen, so besteht der Rückstand zum großen Teil aus Sulfomagnetit, der nur langsam weiter reduziert wird. Die Zusammensetzung der Rückstände bei verschiedenen Versuchen ist in der Tafel angegeben.

<sup>2)</sup> Ztschr. anorgan. allgem. Chem. **161**, 314 [1927].

% Fe	% S	Atomverhältnis Fe:S:O	Curie-Punkte	Gitter
65.95	17.2	12:5.5:10.6	582°	Magnetit
67.2	9.9	12:3.1:14	580°	Magnetit
68.0	9.1	12:2.84:14	—	—
70.4	12.3	12:3.7:10.3	580°	Magnetit
84.45	15.44	3:1	{770° 580°	Fe + FeS
92.7	—	8:1	{770° 580°	Fe + FeS

Die in der ersten Gruppe aufgeführten Produkte enthalten wechselnde Mengen von Sauerstoff und Schwefel, deren Summe zu Eisen etwa im Verhältnis  $3\text{Fe} + 4(\text{O} + \text{S})$  steht, so daß sich beide Elemente in weitem Rahmen gegenseitig ersetzen können, ohne daß der Charakter als Sulfomagnetit verloren geht. Er zeigt sich nicht nur im Curie-Punkt und im Gitter, sondern auch in dem Verhalten gegen verd. Säuren, das dem des synthetischen Sulfomagnetits gleich ist.

Das Verhältnis der 2- zur 3-wertigen Stufe weicht bei den einzelnen Produkten, wenn auch unwesentlich, von der Zusammensetzung  $\text{Fe}_3\text{R}_4$  ( $\text{R} = (\text{O} + \text{S})$ ) ab. Von den Ferriten ist bekannt, daß ihre Zusammensetzung von der des Metaferrits weit abweichen kann, ohne daß die Magnetitstruktur verloren geht.

In der zweiten Gruppe der Tafel sind zwei Produkte angeführt, die durch vollständige Reduktion erhalten wurden. Trotz ihrer ganz verschiedenen Zusammensetzung haben beide zwei klar ausgeprägte Curie-Punkte, von denen der eine dem des Eisens, der andere dem des Magnetits entspricht. Neben Eisen muß also eine ferromagnetische Substanz, vielleicht eine Verbindung von Eisen und Schwefel vorhanden sein, welche den Curie-Punkt des Magnetits besitzt, während sonst Eisenmonosulfid nicht ferromagnetisch ist. Diese Frage soll noch untersucht werden. Über Monosulfoferrite mit anderen Metallen werden wir demnächst berichten. Die verhältnismäßig leicht eintretende Bildung der Sulfomagnetite macht es wahrscheinlich, daß sie auch bei technischen Prozessen häufig als Zwischenprodukte da auftreten, wo heiße Sulfide mit Eisenoxyd in Berührung kommen. Daß sie bisher noch nicht beobachtet worden sind, liegt vor allem daran, daß man der Veränderung in der Gasphase eine viel größere Aufmerksamkeit zugewandt hat als dem Bodenkörper.

### Beschreibung der Versuche.

#### Darstellung von $\text{FeS}$ .

Da bei der Vereinigung von Eisen mit Schwefel nach Eintritt der Reaktion höhere Temperaturen auftreten, ist es kaum vermeidbar, daß sich auch bei Anwendung eines Überschusses an Eisen Anteile des Schwefels verflüchtigen und der Reaktion entziehen. Es ist daher unbedingt notwendig, einen Überschuß von Schwefel zu verwenden, der nach unseren Erfahrungen nicht höher

als 1% zu sein braucht. Man erhält dann Produkte, deren Schwefelgehalt nicht mehr als 0.3% von dem für FeS berechneten Wert abweicht.

Zur Darstellung ganz reiner Eisenmonosulfide wurden gleiche Teile Eisen und Schwefel im Schießrohr erwärmt, bis die Vereinigung eingetreten war. Das Reaktionsprodukt wurde in einem Quarzrohr unter Überleiten reinsten Stickstoffs bei 1050° in 6 Stdn. von überschüss. Schwefel befreit. Die Reaktionsprodukte hatten metallisches Aussehen und fein-krystallinisches Gefüge.

Die Schwefelbestimmungen wurden, wie auch bei den Sulfomagnetiten, stets nach Carius unter Zugabe von Bariumchlorid durchgeführt. Wurde nachher genügend verdünnt, waren die Niederschläge stets eisenfrei.

Ber. Fe 63.52, S 36.48. Gef. Fe 63.7, 63.65, S 36.4, 36.2.

Zur Darstellung der Sulfomagnetite ist noch hinzuzufügen, daß wir im allgemeinen in zugeschmolzenen Glasrohren gearbeitet haben, die mit Stickstoff gefüllt waren.

Zusammensetzung des Reaktionsproduktes.

FeS.Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Ber. Fe 67.66, S 12.95. Gef. Fe 67.8, S 12.75.

Die Bestimmung des spezif. Gewichts wurde im Pyknometer nach Regnault unter Toluol ausgeführt.

Sulfomagnetit aus Eisensulfat in strömendem Wasserstoff: Als Ausgangsmaterial wurde krystallisiertes Ferrosulfat benutzt, das fein gepulvert zunächst im Vak. und zuletzt durch Erhitzen im CO<sub>2</sub>-Strom vollständig entwässert wurde. Die Reduktion wurde in einem elektrisch erhitzten Röhrenofen mit 80 cm beheizter Länge durchgeführt. Ein Drittel des Rohres wurde mit Tonscherben gefüllt, um den Wasserstoff vorzuwärmen. Ferrosulfat wurde in lockerer Schicht, in einem beiderseits offenen Glasrohr in den Ofen gebracht, so daß der Gasstrom leicht durch die Masse hindurchstreichen konnte. Ferner war noch eine Zuleitung für Kohlendioxyd vorgesehen, um vor der Abkühlung alle Gase aus dem Ofen zu spülen. Während des Erhitzens wurde rasch Wasserstoff durchgeleitet (60 Blasen in der Minute). Bei etwa 550° zeigte sich der Beginn der Reaktion durch Dunkelfärbung des Pulvers an der Stelle, wo es vom Gasstrom zuerst getroffen wurde. Trat Aufglühen ein, so pflanzte sich das Glühen längs des Reaktionsrohres fort. Man erhielt dann schwefelhaltiges Metall. Die einzelnen Stufen des Reaktionsverlaufes sind oben schon geschildert. Trat das Aufglühen nicht ein, so konnten nach etwa 1/2 Stde. und länger die Zwischenstufen der Reaktion erhalten werden. Die Reaktion wurde für die Darstellung der Sulfomagnetite nach Beendigung der Schwefeldioxyd-Entwicklung abgebrochen. Die Reaktionsprodukte wurden zunächst mit Wasser und, wenn die Gegenwart von Schwefel festgestellt wurde, auch mit Schwefelkohlenstoff extrahiert.

Eisenbestimmung nach Zimmermann-Reinhardt nach vorheriger Entfernung des Schwefels. Schwefelbestimmung wie oben.