

## Die Sulfochromite.

Von Max Gröger.

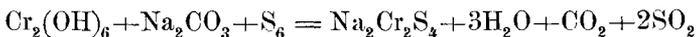
(Aus dem Laboratorium Prof. Zulkowsky's an der techn. Hochschule in Brünn.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 31. März 1881.)

In einer in den Sitzungsberichten der kais. Akademie der Wissenschaften erschienenen Abhandlung<sup>1</sup> sprach ich die Vermuthung aus, dass das Chromsulfid mit den Alkalisulfiden Doppelverbindungen einzugehen vermöge. Erhitzt man nämlich das am erwähnten Orte beschriebene Zinksulfochromit mit Natriumcarbonat in einem Kohlensäurestrome, ohne jedoch die Temperatur bis zum Schmelzen der Masse zu treiben, so erhält man eine lebhaft braunrothe Masse, welche an Salzsäure Zink abgibt; da nun das Zinksulfochromit in Salzsäure unlöslich ist, so schloss ich, dass dabei eine Umsetzung eintritt, die sich durch die Gleichung



ausdrücken lässt. Es gelang aber auf keine Weise, die vermuthete Natriumverbindung von dem Zinkoxyd zu trennen; desshalb wurde versucht, dieselbe auf analoge Weise wie das Zinksulfochromit zu erzeugen, nämlich durch Erhitzen von Natriumcarbonat mit Chromhydroxyd und Schwefel im Wasserstoffstrome. Dabei wurde in der That eine rothe Schmelze, die bei der Behandlung mit Wasser ein rothes Pulver zurückliess, erhalten. Nimmt man an, dass bei diesem Verfahren ein Process sich abspiele, der durch die Gleichung



repräsentirt wird, so müsste man auf 1 Gewichtstheil Chromhydroxyd 0.515 Gewichtstheile Natriumcarbonat und 0.932 Gewichtstheile

<sup>1</sup> Wien, Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. LXXXI. Bd., Märzheft, p. 531.

Schwefel nehmen; es zeigt sich aber, dass man dann eine sehr ungleichförmige, stellenweise schwarze Schmelze erhält; soll die Operation gut gelingen, so muss man einen grossen Überschuss an den letzteren beiden Bestandtheilen verwenden; ausserdem erwies sich die Anwendung des Wasserstoffstromes, der den Luftzutritt abhalten sollte, als überflüssig, indem der überschüssige Schwefel, der bei der Operation verdampft und verbrennt, dessen Rolle übernimmt.

Übergiesst man die erkältete Schmelze mit Wasser, so geht Natronschwefelleber in Lösung, während ein ziegelrother Niederschlag ungelöst zurückbleibt. Versucht man jedoch, denselben abzufiltriren und mit Wasser auszuwaschen, so bemerkt man, dass, sobald die Natronschwefelleberlösung zum grössten Theile weggewaschen ist, der Niederschlag durch das Filter geht und auf demselben fast gar nichts zurückbleibt, ferner dass er sich rasch schwärzt, also jedenfalls eine Zersetzung erleidet. Da die Schwärzung an der, der Einwirkung der Luft ausgesetzten Oberfläche des Filtrates beginnt, schloss ich, dass diese Zersetzung durch die oxydirende Wirkung des atmosphärischen Sauerstoffes herbeigeführt werde, und versuchte daher, den Niederschlag in einer sauerstofffreien Atmosphäre, u. zw. im Wasserstoffstrome auszuwaschen; aber einerseits ist der Niederschlag im Wasser so fein vertheilt, dass er sich weder durch Decantation auswaschen, noch durch das dichteste Filter filtriren lässt, andererseits ist die vollständige Ausschliessung des Sauerstoffes der Luft und die Herbeischaffung von luftfreiem Wasser eine so ausserordentlich schwierige, dass es mir nicht gelang, die Schwärzung des Niederschlages zu verhindern.

Behandelt man jedoch die Schmelze mit absolutem Alkohol, so gehen Polysulfide des Natriums in Lösung, und es bleibt ein rother Niederschlag zurück, der sich ganz gut abfiltriren, mit absolutem Alkohol auswaschen und dann trocknen lässt, ohne seine Färbung zu verändern, allein der Niederschlag ist, wie man schon mit freiem Auge erkennen kann, nicht homogen, sondern enthält krystallinische Blättchen von Natriumthiosulfat und Natriumsulfat beigemengt; da für letztere ausser Wasser kein Lösungsmittel bekannt ist, so war ich auch auf diese Weise nicht im Stande, das vermeintliche Natriumsulfochromit zu isoliren,

aber es war aus diesen Versuchen ersichtlich, dass die fragliche Verbindung, sobald sie sich im trockenen Zustande befindet, an der Luft haltbar sei.

Man hat nun längst die Erfahrung gemacht, dass manche in sehr feiner Vertheilung befindliche Niederschläge sich nicht in reinem Wasser, wohl aber in concentrirten Salzlösungen absetzen (z. B. durch Fällung erhaltener Schwefel). Diese Erfahrung suchte ich nun auszunützen. Es musste dabei aber die Lösung einer Verbindung benützt werden, welche erstens auf das vermuthete Natriumsulfochromit nicht chemisch einwirken konnte (am Besten also eine Natriumverbindung), zweitens, sich in Alkohol löst, da man sonst nicht im Stande wäre, den mit derselben ausgewaschenen Niederschlag für sich allein im trockenen Zustande zu erhalten.

Eine solche in Alkohol lösliche Natriumverbindung ist das Ätznatron. Die damit angestellten Versuche gelangen in überraschender Weise; nicht allein setzt sich der Niederschlag in Natronlauge rasch ab, sondern er lässt sich auch an der Luft filtriren und mit derselben auswaschen, ohne die geringste Schwärzung zu erleiden. Die Methode, welche ich einschlug, um diese Verbindung, die sich in der That als

#### **Natriumsulfochromit** ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ )

erwies, darzustellen, ist nun folgende:

„Man verreibt 1 Grm. bei niederer Temperatur getrocknetes Chromhydroxyd mit 9 Grm. wasserfreiem Natriumcarbonat und 11 Grm. Schwefel zu einem homogenen feinen Pulver und füllt mit diesem einen Porzellantiegel bis zu ungefähr  $\frac{4}{5}$  seines Inhaltes an, bedeckt denselben mit einem Porzellandeckel und erhitzt auf eine so hohe Temperatur, dass der Schwefel zu verdampfen und sich am Tiegelrande zu entzünden beginnt, und setzt von diesem Momente an die Erhitzung circa  $\frac{1}{4}$  Stunde lang fort. Man hört mit dem Erhitzen schon auf, bevor noch aller überschüssige Schwefel verdampft ist, damit zur Schmelze, so lange sie sich in erhitztem Zustande befindet, der Sauerstoff der Luft nicht hinzutreten könne.

Die erkaltete Schmelze übergiesst man mit so viel Wasser, als zur Auflösung der in der Schmelze befindlichen löslichen

Schwefelverbindungen des Natriums nöthig ist, lässt den ungelöst gebliebenen Niederschlag sich absetzen und wäscht mit einer Ätznatronlösung, die in 1 Liter 15 Grm. Ätznatron enthält, durch Decantation so lange aus, bis sich in der decantirten Flüssigkeit weder Schwefelnatrium, noch Natriumthiosulfat nachweisen lässt. Sodann wäscht man die Ätznatronlösung, mit welcher der Niederschlag durchtränkt ist, mit starkem Weingeist (96% Tr.) weg, so lange bis die Waschflüssigkeit Curcumapapier nicht mehr bräunt, verdrängt diese schliesslich durch absoluten Alkohol, bringt den Niederschlag aufs Filter, lässt abtropfen und trocknet dann rasch“.

Die so erhaltene Verbindung ist ein dunkel ziegelrothes amorphes Pulver. Im trockenen Zustande erleidet sie beim Liegen an der Luft keine Veränderung. Erhitzt man sie auf höhere Temperatur, so erglüht sie unter Entwicklung von Schwefeldioxyd und Zurücklassung eines Gemenges von Chromsesquioxyd und Natriumsulfat. Dieses Verhalten wurde gleich zur Analyse der Verbindung benützt, und zwar in folgender Weise: Die Substanz wurde bei 100°C. bis zur Gewichtconstanz getrocknet und dann im Sauerstoffstrome erhitzt. Der dabei in Form von Schwefeldioxyd entweichende Schwefel wurde nach der von Zulkowsky für die Bestimmung des Schwefelgehaltes der Kiese angegebenen Methode <sup>1</sup> bestimmt und als BaSO<sub>4</sub> gewogen. Der aus Chromoxyd und Natriumsulfat bestehende Glührückstand wurde gewogen, dann mit Wasser ausgezogen und die gebildete Lösung von Natriumsulfat von dem ungelöst gebliebenen Chromoxyd abfiltrirt; letzteres wurde gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Man findet dann die Menge des Natriumsulfates durch Subtraction. Die Lösung des Natriumsulfates wurde mit Chlorbarium versetzt und das gefällte BaSO<sub>4</sub> auf gewöhnliche Weise zur Wägung gebracht, woraus sich die Menge des Schwefels berechnet, welche als Sulfat in dem Glührückstande enthalten ist.

0.2445 Grm. Substanz gaben:

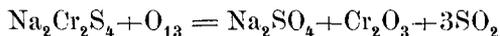
0.1244	Grm.	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
0.1345	„	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	
0.6086	„	BaSO <sub>4</sub>	(beim Rösten im O als SO <sub>2</sub> entwichen).
0.2105	„	BaSO <sub>4</sub>	(als Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> zurückgeblieben).

<sup>1</sup> Zulkowsky, Ber. d. öst. Ges. z. Förderung d. chem. Industrie, 1881.

Daraus berechnet sich:

	Die Formel $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{S}_4$ verlangt
Na . . . . . 16·48 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	16·49 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>
Cr . . . . . 37·75	37·63
S (abröstbar) . . . . . 34·19	34·41
S (nicht abröstbar) . 11·82	11·47
100·24 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	100·00 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>

Diese Verbindung ist also in der That Natriumsulfochromit. Zu gleicher Zeit ergibt sich daraus, dass beim Erhitzen derselben im Sauerstoffstrome der durch die Gleichung



ausdrückbare Process vor sich geht.

Diese Verbindung ist in Wasser unlöslich; rührt man sie in demselben auf, so geräth sie in einen Zustand ausserordentlich feiner Vertheilung, so dass sie sich, wie schon erwähnt, nicht abfiltriren lässt und beginnt sich dabei zu schwärzen. Da auch noch bei der Behandlung des Niederschlages mit Wasser, welches durch Auskochen vermeintlich von Luft befreit war, immer Bräunung desselben eintrat, so glaubte ich anfangs, dass die Verbindung durch Wasser selbst zersetzbar sei. Diese Bräunung rührt aber nur davon her, dass man durch blosses Auskochen nicht vollkommen sauerstoffreies Wasser herstellen kann. Um mir ein solches zu verschaffen, versetzte ich ausgekochtes Wasser mit Eisenvitriollösung und Kalilauge und liess das Ganze in einem Wasserstoffstrome, der durch Eisenhydroxydul ebenfalls von etwas beigemengtem Sauerstoffe befreit wurde, einige Zeit stehen. Sodann wurde das auf diese Art seines Sauerstoffes beraubte Wasser im Wasserstoffstrome in eine ebenfalls von Wasserstoff durchströmte Vorlage, welche das Natriumsulfochromit enthielt, überdestillirt. Die Vorlage wurde dann luftdicht verschlossen. Der Niederschlag erlitt nicht die geringste Farbenveränderung, setzte sich aber erst nach monatelangem, ruhigem Stehen vollkommen ab.

Vertheilt man jedoch das Natriumsulfochromit in einer Lösung von Ätznatron von oben angegebener Concentration, so setzt es sich ziemlich rasch ab und erleidet auch bei wochen-

langem Stehen an der Luft, sowie auch beim Durchsaugen eines Luftstromes durch die Flüssigkeit keine Schwärzung. Um die Wirkung des Ätznatron zu erklären, glaubte ich annehmen zu dürfen, dass diese durch eine Schwärzung sich kundgebende Zersetzung von der Einwirkung der Kohlensäure der Luft herführe, dass die Kohlensäure zuerst vom Ätznatron absorbiert werde, und letzteres so das Natriumsulfochromit vor der Zersetzung schütze. Allein diese Schwärzung tritt auch auf, wenn man durch das Wasser, in welchem das Natriumsulfochromit vertheilt ist, einen vollkommen kohlenstofffreien Luftstrom leitet. Der dabei entstehende schwarze Niederschlag befindet sich ebenfalls in sehr feiner Vertheilung und lässt sich erst abfiltriren, wenn die Flüssigkeit, in welcher er suspendirt ist, durch Eindampfen stark concentrirt wird; er erwies sich als Chromsesquisulfid. Im Filtrat liessen sich Polysulfide des Natriums, Natriumthiosulfat und Natriumhydroxyd, also die Oxydationsproducte des Natriummonosulfides nachweisen, woraus ersichtlich ist, dass die eintretende Zersetzung eine Oxydationserscheinung ist. Die Ursache, warum die Ätznatronlösung diese Oxydation verhindert, ist mir vollständig unerklärlich; man müsste nur annehmen, dass erst die äusserst feine Vertheilung des Natriumsulfochromites im Wasser diese leichte Oxydirbarkeit hervorrufe, und dass die Natronlauge diese feine Vertheilung (wie dies ja auch aus der raschen Absetzbarkeit des Niederschlages in derselben hervorgeht) verhindere. (Ein ähnliches Verhalten zeigt der Eisenkies, der sich in feuchtem Zustande nur in sehr feiner Vertheilung an der Luft von selbst oxydirt, so dass ein Thonschiefer, der Eisenkiestheilchen von solcher Grösse enthält, dass sie schon mit freiem Auge wahrgenommen werden können, sich zur Alaungewinnung, oder zur Darstellung von Vitriolstein sehr schlecht oder gar nicht eignet.)

Concentrirte Salzsäure greift das Natriumsulfochromit nicht, verdünnte Salzsäure, sowie verdünnte Schwefelsäure beim Erhitzen etwas an, wobei eine geringe Schwefelwasserstoffentwicklung bemerkbar ist; wahrscheinlich sind es aber eigentlich nur die durch den Gehalt der Säuren an freiem Sauerstoff erzeugten Zersetzungsproducte desselben, welche von der Säure gelöst werden. In concentrirter Salpetersäure und Königswasser hingegen ist es schon in der Kälte, in verdünnter Salpetersäure

beim Erwärmen unter Bildung der Sulfate des Chroms und Natriums leicht löslich. Concentrirte Schwefelsäure hat in der Kälte fast keine Einwirkung, beim Erhitzen jedoch tritt zuerst eine Schwärzung, sodann unter Schwefeldioxydentwicklung und Schwefelabscheidung eine vollständige Lösung der Verbindung ein, es entsteht dabei eine Natriumsulfat und Chromsulfat enthaltende grüne Lösung.

Nun versuchte ich auf ganz dieselbe Weise das Kaliumsulfochromit darzustellen, indem ich das Natriumcarbonat durch eine äquivalente Menge Kaliumcarbonat ersetzte. Merkwürdigerweise verhält sich aber das Kaliumcarbonat ganz anders; man erhält, selbst wenn man einen noch viel grösseren Überschuss an Kaliumcarbonat und Schwefel nimmt, als dies bei der Darstellung des Natriumsulfochromites geschehen, eine schwarze Schmelze, welche an Wasser die Polysulfide des Kaliums und Kaliumthiosulfat unter Zurücklassung eines schwarzen Niederschlages von krystallinischem Aussehen, der sich sehr gut abfiltriren und auswaschen lässt, abgibt. Der bei 100° C. getrocknete Niederschlag erwies sich bei der Analyse als Chromsesquisulfid, welches nur geringe Mengen von Kalium (0.6%) enthielt. In der Meinung, dass beim Auswaschen des Niederschlages mit Wasser ein analoger Vorgang stattfindet, wie beim Natriumsulfochromit, versuchte ich auf dieselbe Weise, wie dies bei letzterem geschehen, die vermuthete Zersetzung durch Auswaschen des Niederschlages mit Kalilauge und Verdrängen dieser Waschlöslichkeit durch Alkohol die vermeintliche Kaliumverbindung zu isoliren, allein auch auf diese Weise erhielt ich ein Product, das nur 1.3% Kalium enthielt, im Übrigen aber die Zusammensetzung des Chromsesquisulfides zeigte. Auch auf andere Art, wie z. B. durch Ersatz des Kaliumcarbonates durch Kaliumhydroxyd oder durch Eintragen von Chromsesquisulfid in schmelzende Kalischwefelleber konnte ich eine der Formel  $K_2Cr_2S_4$  entsprechende Verbindung nicht erhalten. Die Bildung eines solchen kalihaltigen Chromsulfides aber beobachtete schon Schafarik<sup>1</sup> beim Schmelzen von Kaliumchromat mit Schwefelleber.

---

<sup>1</sup> Schafarik, Wien, Ber. d. k. Akad. d. Wissensch. 47, 2, p. 253.

Da das Natriumsulfochromit mit Metallsalzlösungen behandelt die entsprechenden Metallsulfochromite liefert, so konnte es als Ausgangspunkt für die Darstellung derselben benützt werden. Zu diesem Zwecke wurde in folgender Weise verfahren: „Aus der concentrirten Lösung des entsprechenden Metalchlorides (bei der Darstellung der Silber- und Bleiverbindung wurden die Nitrats verwendet) wurde zuerst durch anhaltendes Kochen die Luft so gut wie möglich ausgetrieben, um die Oxydation des Natriumsulfochromites, welches darauf in einen Überschuss derselben eingetragen wurde, und dadurch die Bildung secundärer Producte zu verhindern; nach etwa einstündigem Erhitzen wurde der Niederschlag abfiltrirt, mit heissem Wasser gewaschen und getrocknet. Ich erhielt auf diese Weise die Sulfochromite des Silbers, Bleies, Kupfers, Kadmiums, Zinns, Kobalts, Nickels, Eisens, Mangans und Zinks.

Die Eigenschaften dieser verschiedenen Sulfochromite weichen so wenig von einander ab, dass es angezeigt erscheint, dieselben in Einem zu beschreiben. (Die auf nassem Wege erzeugten Sulfochromite des Eisens, Mangans und Zinks zeigen mit Ausnahme der dunkleren Farbe dieselben Eigenschaften, wie die früher von mir auf trockenem Wege dargestellten und in oben citirter Abhandlung beschriebenen Verbindungen.)

Die übrigen Sulfochromite sind sämmtlich schwarze, oder grauschwarze, pulverförmige, in Wasser unlösliche Substanzen. Von Salzsäure werden dieselben nicht angegriffen, hingegen lösen sie sich in Salpetersäure unter Oxydation leicht auf, die entsprechenden Metallsalze bildend. Das Stannosulfochromit hinterlässt dabei Metazinnsäure, das Bleisulfochromit Bleisulfat. Auch in Königswasser sind alle leicht löslich, das Silbersulfochromit natürlich unter Zurücklassung von Chlorsilber.

Beim Erhitzen an der Luft verglimmen die Sulfochromite unter Entwicklung von Schwefeldioxyd. Der Glührückstand besteht bei den Sulfochromiten vom Silber, Kupfer, Cadmium, Kobalt, Nickel und Mangan aus Chromoxyd und den Sulfaten der entsprechenden Metalle, bei dem Eisen- und Stannosulfochromit aus Chromoxyd und Eisenoxyd, respective Zinnoxid; Blei- und Zinksulfochromit hinterlassen die Chromite diese Metalle.

Dieses Verhalten wurde zur Analyse der Verbindungen benützt, indem sie heftig und anhaltend geglüht wurden, um dadurch das Chromoxyd in die in Salzsäure unlösliche Modification überzuführen. Der Glührückstand wurde mit verdünnter Salzsäure ausgekocht (bei der Silberverbindung wurde Salpetersäure genommen), das ungelöst gebliebene Chromoxyd abfiltrirt und im Filtrat das Metall bestimmt. Es wurde das Silber als AgCl gefällt und gewogen, das Kupfer als CuS gefällt und in Form von Cu<sub>2</sub>S gewogen, das Cadmium als CdCO<sub>3</sub> gefällt und als CdO gewogen. Die Kobaltlösung wurde mit Schwefelsäure eingedampft, das gebildete CoSO<sub>4</sub> als solches zur Wägung gebracht. Das Nickel endlich wurde als Ni(OH)<sub>2</sub> gefällt, in NiO übergeführt und gewogen. Die Blei- und Zinnverbindung mussten in etwas anderer Weise analysirt werden, und zwar wurde das Bleisulfchromit mit concentrirter Salpetersäure behandelt, die entstandene Lösung sammt dem ausgeschiedenen Bleisulfat mit verdünnter Schwefelsäure eingedampft und das abgeschiedene PbSO<sub>4</sub> auf gewöhnliche Weise zur Wägung gebracht. Das Stannosulfchromit wurde mit Salpetersäure oxydirt, die abgeschiedene Metazinsäure abfiltrirt, gewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen.

Es ergaben:

	Berechnet nach der Formel	
„ 0·5500 Silber-Sulfchromit . . . . 0·3544 AgCl entsprechend 48·50% Ag	48·11 <sup>0</sup> / <sub>0</sub>	Ag <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
„ 0·5015 Kupfer- „ . . . . 0·1318 Cu <sub>2</sub> S	21·02	CuCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
„ 0·6400 Blei- „ . . . . 0·4365 PbSO <sub>4</sub>	46·59	PbCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
„ 0·4985 Cadmium- „ . . . . 0·1825 CdO	32·03	CdCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
„ 0·5450 Stanno- „ . . . . 0·2327 SnO <sub>2</sub>	33·59	SnCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
„ 0·6016 Cobalt- „ . . . . 0·3160 CoSO <sub>4</sub>	19·99	CoCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub>
„ 0·5800 Nickel- „ . . . . 0·1517 NiO	20·57	NiCr <sub>2</sub> S <sub>4</sub> <sup>u</sup>

Die Sulfochromite des Bariums, Stronziums und Calciums lassen sich aus dem Natriumsulfochromit durch doppelte Zersetzung nicht darstellen, indem diese Umsetzung nur sehr unvollständig und langsam erfolgt, aus welchem Grunde auch das Natriumsulfochromit Gelegenheit findet, sich zu oxydiren und die früher beschriebenen Zersetzungsproducte zu liefern.

Die Existenz der beschriebenen Sulfochromite zeigt, dass das Chromsesquisulfid den Sulfiden vieler Metalle gegenüber sich gerade so verhält, wie das Chromoxyd zu den Oxyden derselben. Da nun das Aluminiumoxyd dem Chromoxyd in vielen Stücken sich ähnlich verhält, so liegt die Frage nahe, ob diese Analogie auch zwischen dem Aluminiumsulfid und dem Chromsulfid bestehe, eine Frage, mit deren Lösung ich noch beschäftigt bin, und über welche ich nächstens berichten zu können hoffe.

---