

Über das Vorkommen von Eisen im Schwefel

von

Dr. R. v. Hasslinger.

Aus dem k. k. chemischen Laboratorium der deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. Juni 1903.)

Es ist eine seit langem bekannte und auch des öfteren schon in der Literatur besprochene Erscheinung, daß selbst bisher als rein angesehener Schwefel bei der Destillation einen nicht flüchtigen schwarzen Rückstand hinterläßt.

Man erhält, wie bereits Biltz¹ konstatiert, diesen Rückstand nicht etwa nur bei der ersten Destillation, sondern es bildet sich, wenn man das Destillat mehrmals destilliert, jedesmal, wenn auch in stetig abnehmender Quantität dieser schwarze Körper.

Schon dieses Verhalten deutet darauf hin, daß es sich in diesem Falle nicht um eine dem Schwefel von vornherein beigemengte, nicht flüchtige Substanz handelt, sondern um einen mit den Schwefeldämpfen flüchtigen Körper, welcher aber beim Erhitzen eine allmähliche Zersetzung oder Umsetzung unter Abscheidung des erwähnten schwarzen Rückstandes erleidet. Denn enthielte der Schwefel einen nicht flüchtigen Körper, so wäre nicht einzusehen, wieso bei sorgfältiger wiederholter Destillation immer wieder ein solcher ins Destillat gelangen könnte.

Dieser schwarze Rückstand ist, wie sich leicht konstatieren ließ, spezifisch schwerer als Schwefel, in Schwefel selbst, in

¹ Zeitschrift für physik. Chemie, 39, 323 (1902).

allen Lösungsmitteln des Schwefels sowie auch in Säuren, Königswasser, Kalilauge etc. unlöslich. Wäre daher der nach dem Destillieren des Schwefels sich ergebende schwarze Rückstand in dieser Form schon von vornherein im Schwefel enthalten, so müßte er sowohl beim vorsichtigen Schmelzen des Schwefels als auch beim Lösen desselben in Schwefelkohlenstoff als Trübung sichtbar werden und sich durch Filtration oder Decantation isolieren lassen. Um dies zu untersuchen, wurde Schwefel, welcher bei der Destillation reichlich jenen Rückstand gab, etwa drei Tage in einem Xylobad geschmolzen erhalten; er zeigte sich vollständig klar und durchsichtig und auch nach dem Erstarren war nicht die geringste Spur eines schwarzen Bodensatzes bemerkbar. Ebenso ließ er sich ohne Rückstand filtrieren.

Ganz übereinstimmend damit war auch die Lösung dieses Schwefels in Schwefelkohlenstoff vollkommen klar und ließ beim Filtrieren nichts am Filter zurück.

Das Umkrystallisieren des Schwefels aus Schwefelkohlenstoff hatte auf die Menge des bei der Destillation verbleibenden schwarzen Rückstandes keinen merklichen Einfluß. Wie sich aus dem Vorhergehenden ergibt, ist es gewiß, daß der bei der wiederholten Destillation stets zur Beobachtung gelangende Rückstand ein nicht flüchtiges Umwandlungsprodukt einer anderen im Schwefel enthaltenen flüchtigen Verbindung ist.

Es war daher zu erwarten, daß es gar nicht, wie bisher angenommen, notwendig sein werde, den Schwefel wirklich zu destillieren, sondern daß vielmehr die Bildung des schwarzen Körpers lediglich unter dem Einflusse der hohen, beim Destillieren zur Anwendung gelangenden Temperatur erfolge. Die diesbezüglichen Versuche bestätigten diese Ansicht.

Bevor ich hierauf näher eingehe, möchte ich noch einiges über die zur Untersuchung gelangten Schwefelsorten sowie über die chemische Zusammensetzung des mehrfach erwähnten schwarzen Rückstandes vorausschicken.

Die im Handel erhältlichen Schwefelsorten (Stangenschwefel, Schwefelblumen und nicht krystallisierter Schwefel) scheiden alle beim Kochen diesen schwarzen Körper aus. Auch der als Sulf. puriss. cryst. Merck bezeichnete Schwefel, welcher

beim raschen Abbrennen keinen merklichen Rückstand hinterläßt, scheidet bei längerem Kochen verhältnismäßig große Mengen davon aus. Um ein Urteil darüber zu gewinnen, ob dieser stete Begleiter des Schwefels schon im natürlichen Schwefel enthalten ist oder etwa erst durch die Aufbereitungsweisen hineingelangt, wurden mehrere Proben natürlichen gediegenen Schwefels untersucht. Dieselben schieden durchwegs bei längerem Kochen denselben schwarzen Körper aus.

Was die für die schwarze Substanz charakteristischen physikalischen und chemischen Eigenschaften betrifft, so wurde schon früher erwähnt, daß derselbe spezifisch schwerer als Schwefel, undurchsichtig und schwarz gefärbt erscheint. Eine krystallinische Struktur nachzuweisen gelang nicht. In chemischer Beziehung wurde seine große Widerstandsfähigkeit gegen alle Reagentien hervorgehoben. Unter Luftabschluß erhitzt, erhält er sich bis zu etwa 1500° unverändert. Unter Luftzutritt erhitzt, verglimmt er hingegen sehr leicht ohne merkliche Volumänderung unter Hinterlassung eines rot gefärbten Rückstandes der in Säuren leicht löslich ist und dessen Lösung alle bekannten Eisenreaktionen gibt. Dieser rote Rückstand selbst ist somit als Eisenoxyd (Fe_2O_3) anzusehen.

Dieses Ergebnis war jedenfalls sehr überraschend. Aus der Art der Entstehung dieses schwarzen eisenhaltigen Körpers mußte man aber weiter schließen, daß im Schwefel eine in ihm selbst und in allen für ihn bekannten Lösungsmitteln lösliche, mit ihm auch teilweise flüchtige Eisenverbindung vorkomme. Allerdings war noch die Möglichkeit auszuschließen, daß das Eisen etwa aus dem Eisengehalt der Glasgefäße stamme, in welchen der Schwefel gekocht wurde. Um über die Richtigkeit einer solchen Annahme eine Entscheidung zu treffen, wurde der Schwefel in ganz sicher eisenfreiem Materiale, nämlich in einem Quarzkölbchen längere Zeit gekocht; auch hier gab er genau denselben schwarzen eisenhaltigen Körper.

Betreffs der Zusammensetzung dieses Körpers lag wohl die Annahme am nächsten, es handle sich um ein bei der verhältnismäßig hohen Siedetemperatur des Schwefels aus einer unbeständigen Eisenverbindung unter Einwirkung des

überschüssigen Schwefels entstandenes Schwefeleisen. Freilich stimmt diese Annahme schon nicht mit der Unlöslichkeit des Körpers in Säuren überein.

Nun ergibt aber weiterhin die genauere Untersuchung, daß der verbrennende Anteil des schwarzen Körpers Kohlenstoff ist und daß die Substanz nichts anderes als Eisen und Kohlenstoff, insbesondere aber sicher keinen Schwefel enthält.

Die meisten Schwefelsorten geben schon beim einfachen Kochen mit Säuren beträchtliche Mengen von Eisenverbindungen und oft auch Kalkverbindungen an dieselben ab. In welcher Form diese im rohen Schwefel vorhanden sind, wurde nicht näher untersucht. Solche Schwefelsorten zeigen beim Schmelzen und in Lösungen deutliche Trübung und die eben erwähnten Verunreinigungen lassen sich selbst, wenn sie in größerer Menge anwesend sind, schon durch einmalige Destillation vollkommen aus dem Destillat entfernen im Gegensatz zu der hier betrachteten eisenhaltigen schwarzen Substanz, welche selbst nach mehrmaligem Destillieren oder Umkrystallisieren durch anhaltendes Kochen immer wieder zur Abscheidung gebracht werden kann.

Die Gewichtsmengen dieser Substanz, welche selbst bei tagelangem oft wiederholten Kochen von Schwefel, der von anderen Verunreinigungen gereinigt war, zur Abscheidung kommen, betragen kaum $\frac{1}{100}\frac{0}{00}$ der angewandten Schwefelmasse. Eine genaue quantitative Analyse war bei den kleinen verfügbaren Mengen daher nicht möglich; mit ziemlicher Annäherung ergab sich jedoch für die Zusammensetzung der Substanz das Verhältnis von drei Atomen Kohlenstoff auf ein Atom Eisen.¹ Aber auch schon deshalb dürfte man hier wohl genötigt sein, eine chemische Verbindung von Eisen und Kohlenstoff anzunehmen, weil sich ein mechanisches Gemenge in chemischer Hinsicht ganz anders verhalten müßte als die vorliegende Substanz. Ausgeschlossen ist allerdings nicht, daß ein Gemenge von Kohlenstoff mit einem Eisencarbid vorliegen könnte.

¹ Ein Eisencarbid FeC_3 ist von Friedrich C. G. Müller (Eisen und Stahl, 8, 291) in allen schmiedbaren Eisensorten nachgewiesen worden.

Über den Einfluß von Temperatur und Druck auf die Ausscheidung dieses Körpers wurde schon früher erwähnt, daß die Abscheidung desselben erst bei höherer Temperatur, insbesondere bei länger anhaltendem Kochen erfolgt. Von besonderer Wichtigkeit für die Beurteilung der Natur der im Schwefel allem Anscheine nach enthaltenen flüchtigen eisenhaltigen Verbindung erweist sich der Einfluß des Druckes auf ihre Entstehung; so erfolgt diese beim Sieden des Schwefels im Vakuum trotz der niederen Temperatur rascher als unter gewöhnlichem Luftdruck. Schmilzt man hingegen den Schwefel in ein Bombenrohr ein und erhitzt ihn, so erfolgt selbst bei anhaltender Rotglut keine oder nur eine kaum merkliche Ausscheidung des schwarzen Körpers. Dieses Verhalten deutet darauf hin, daß die flüchtige Eisenverbindung außer der sichtbaren, aus Fe und C bestehenden festen Substanz noch ein gasförmiges Zersetzungsprodukt liefert.

Obzwar die vorliegenden Daten nicht genügen, über die Natur dieser flüchtigen, im Schwefel vorkommenden eisenhaltigen Verbindung einen auch nur einigermaßen bündigen Schluß zu ziehen, so sei doch auf die Möglichkeit hingewiesen, daß es sich hier vielleicht um eine den bekannten Eisen-carbonylen analoge Schwefelverbindung handeln könnte.

Bei der Durchsicht der Literatur¹ fanden sich zahlreiche Stellen, wo von einem bei der Destillation des Schwefels sich abscheidenden schwarzen Körper die Rede ist. Daß sich derselbe schon beim Kochen abscheidet und eine Destillation gar nicht erforderlich ist, fand ich aber nirgends verzeichnet. Nähere Angaben über die Beschaffenheit des Körpers fehlen teils gänzlich, teils wird derselbe einfach als »kohligter Rückstand« bezeichnet; vielfach wurde auch ein unter ähnlichen Bedingungen auftretender schwarzer Körper für eine neue Modifikation des Schwefels, nämlich für »schwarzen Schwefel« gehalten. Da nun der hier beschriebene Körper, wie schon früher erwähnt, überhaupt keinen Schwefel enthält, so kann

¹ Osan, Kastn. Arch., 4, 344; Wurz, Dict. de Chem., vol. 2, p. 1452 suppl. prem.; Knapp, Journal für prakt. Chemie, 38, 48; 43, 305; Biltz, Zeitschrift für physik. Chemie, 39, 323, (1902).

er gewiß keine Modifikation des Schwefels sein. Nichtsdestoweniger glaube ich, daß wohl einige Forscher diesen Körper, vielleicht noch mit einigen Verunreinigungen, für »schwarzen Schwefel« gehalten haben. Mit Sicherheit läßt sich aber dies wohl nicht entscheiden, da die meisten Angaben hierüber zu ungenau gehalten sind. Ganz sicher nicht identisch ist aber der im voranstehenden beschriebene schwarze eisenhaltige Körper mit dem von Knapp¹ dargestellten »schwarzen Schwefel«, von welchem der genannte Autor den Nachweis erbringt, daß er das färbende Prinzip des Ultramarins ist. Denn einerseits zeigt der schwarze eisenhaltige Körper die von Knapp an seinem »schwarzen Schwefel« nachgewiesene färbende Wirkung nicht, andererseits sind auch das Verhalten und die Bildungsweisen der beiden Substanzen trotz gewisser Ähnlichkeiten so verschieden, daß eine Identität ausgeschlossen erscheint. So hebt Knapp in seinen Arbeiten insbesondere wiederholt hervor, daß eine plötzliche Erhitzung auf hohe Temperaturen auf die Entstehung des schwarzen Schwefels günstig wirke. Von dem hier beschriebenen schwarzen eisenhaltigen Körper aber erhält man, wenn man den Schwefel nach der Knapp'schen Anweisung in einen glühenden Tiegel einbringt nichts oder nur minimale Spuren, jedenfalls aber viel weniger, als man schon durch nur einige Minuten langes Kochen erhält. Wendet man aber, wie es von Knapp gemacht wurde, geölten Schwefel an, so erhält man den von Knapp beschriebenen »schwarzen Schwefel«.

Die Existenz einer im Schwefel vorkommenden flüchtigen Eisen und Kohlenstoff enthaltenden Verbindung scheint durch die beschriebenen Versuche wohl erwiesen zu sein. Die Isolierung dieser flüchtigen Verbindung ist bisher infolge der außerordentlich geringen prozentischen Menge sowie wegen der Schwierigkeit der Trennung vom Schwefel nicht gelungen. Dagegen war es möglich, in einen durch oftmaliges Kochen und Filtrieren, beziehungsweise Destillieren von der Substanz möglichst befreiten Schwefel diese Substanz wieder einzuführen und zwar dadurch, daß der Schwefel mit eisenhaltigem Asphalt

¹ Journal für prakt. Chemie, 38, 48 (1889); 43, 305 (1891).

zusammen destilliert wurde. Das so erhaltene Destillat ergab bei längerem Kochen, beziehungsweise abermaligem Destillieren wieder sehr beträchtliche Mengen eines mit der früher beschriebenen eisenhaltigen Substanz identischen Körpers. Es war also offenbar mit den Schwefeldämpfen eine eisenhaltige Verbindung mit übergegangen. Vor dem Kochen erwies sich aber das so erhaltene Destillat vollkommen klar und enthielt keine mechanisch mitgerissenen Partikel. Ebenso erhält man beim Destillieren eines möglichst reinen, mit Paraffin und Schwefel-eisen gemischten Schwefels ein Destillat, das beim Kochen wiederum den eisenhaltigen schwarzen Körper gibt.

Destilliert man aber eisenhaltigen Asphalt für sich allein, so erhält man ein eisenfreies Produkt. Ebenso erhält man ein eisenfreies Destillat, wenn man reinen Schwefel mit Schwefel-eisen zusammen destilliert. Es ist also zur Bildung einer mit den Schwefeldämpfen übergehenden Eisenverbindung die gleichzeitige Anwesenheit von Schwefel, Eisen und Kohlenwasserstoffen erforderlich.

Da der natürliche Schwefel wohl immer bituminöse Bestandteile enthält und es an Eisenverbindungen auch nicht fehlt, ist es nicht unwahrscheinlich, daß auf diese Art das Eisen in alle technischen Schwefelsorten gelangt. Da weder durch Destillation noch durch Umkrystallisieren eine vollständige Reinigung gelingt, ist es selbstverständlich, daß man die Substanz auch in allen raffinierten Schwefelsorten findet.

Schließlich sei noch erwähnt, daß die einzige Methode, nach welcher es mir gelungen ist, vollständig eisenfreien Schwefel herzustellen, in seiner Abscheidung durch vorsichtige Oxydation von sorgfältig gereinigtem Schwefelwasserstoff besteht.

Die Resultate der vorliegenden Arbeit lassen sich etwa folgendermaßen zusammenfassen:

1. Alle im Handel erhältlichen, selbst die durch Destillation oder Umkrystallisieren gereinigten Schwefelsorten, sowie natürlicher, gediegener Schwefel scheiden schon beim Kochen einen schwarzen, nur Eisen und Kohlenstoff enthaltenden Körper aus. Dieser ist in Schwefel selbst und in allen für Schwefel bekannten Lösungsmitteln vollständig unlöslich. Er

ist mit den als »schwarzer Schwefel« bezeichneten Produkten, insbesondere dem als färbendes Prinzip des Ultramarins erkannten, nicht identisch.

2. Der schwarze Körper ist ein Zersetzungsprodukt einer im Schwefel vorkommenden, noch nicht näher bestimmbar flüchtigen Eisenverbindung.

3. In möglichst reinen Schwefel läßt sich die flüchtige Eisenverbindung durch Destillation des Schwefels bei gleichzeitiger Gegenwart von Eisen und Kohlenwasserstoffen wieder einführen.

4. Absolut eisenfreier Schwefel läßt sich durch vorsichtige Oxydation von Schwefelwasserstoff gewinnen.
