

Über die Einwirkung verdünnter Säuren auf Schwefeleisen

von

Alfred Lipschitz und Rudolf v. Hasslinger.

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

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Dezember 1904.)

Gelegentlich eines Demonstrationsversuches machte der eine von uns die Beobachtung, daß ein frisch hergestelltes Schwefeleisen mit Säuren in der Kälte keinen Schwefelwasserstoff entwickle. Als dieses Schwefeleisen einige Zeit nachher abermals geprüft wurde, entwickelte dasselbe ganz normal. Bei mehrmaliger Wiederholung des Versuches ergab sich folgendes: Frisch vorbereitetes Schwefeleisen entwickelt mitunter im Anfang nicht, wohl aber, wenn dasselbe einige Zeit an der Luft gelegen war. Doch wurde in einigen Fällen auch ein Schwefeleisen erhalten, welches selbst nach längerem Liegen an der Luft noch nicht mit Säuren reagierte, und es wurde sogar beobachtet, daß Bruchstücke desselben Schwefeleisens, besonders wenn sie in verschiedenen Räumen lagen, das eine nach verhältnismäßig kurzer Zeit mit Säuren schon Schwefelwasserstoff entwickelte, während das andere noch nicht reagierte.

In der Literatur konnten wir über ein derartiges Verhalten von Schwefeleisen keinerlei Angabe finden, abgesehen von einer kurzen Notiz Casamajor's,¹ der erwähnt, daß träge reagierendes Schwefeleisen bei Gegenwart von Zinkamalgam

¹ Chem. News, 44, 44 (1881).

mit Säuren lebhaft Schwefelwasserstoff entwickelt. In der Technik scheint man jedoch hierüber einige Erfahrungen zu besitzen, denn in der Chemiker-Zeitung ist öfters eine Annonce der Firma Lagemann in Erfurt zu finden, mit welcher diese »kalt entwickelndes Schwefeleisen« empfiehlt.

Durch Variieren der Versuchsbedingungen gelang es leicht, die Umstände festzustellen, unter denen bei der Vereinigung von Schwefel mit Eisen ein entwickelndes (aktives) oder ein wenigstens unmittelbar mit Säuren nicht reagierendes (passives oder inaktives) Schwefeleisen entsteht. Es zeigte sich nämlich, daß, wenn man ein Gemisch von Schwefel und Eisen in genau molekularem Verhältnisse, was bekanntlich in Folge der unvermeidlichen Schwefelverluste bei ihrer Vereinigung einem Überschuß an Eisen entspricht, oder direkt einen solchen Überschuß anwendet, immer aktives Schwefeleisen erhalten wird. Nimmt man jedoch einen beträchtlichen Schwefelüberschuß, so entsteht ebenso sicher inaktives Schwefeleisen.

Da die Beobachtung vorlag, daß inaktives Schwefeleisen sich immer dann bildet, wenn ein Überschuß von Schwefel im Reaktionsgemisch vorhanden ist, lag die Vermutung nahe, es könne sich vielleicht um eine das Reaktionsprodukt umhüllende dünne Schwefelschicht handeln, welche mechanisch das Hinzutreten von Säure und damit natürlich auch jede Reaktion verhindere. War dem so, so mußte sich durch Entfernen dieser Schwefelschicht das passive Schwefeleisen aktivieren lassen. Doch ergab die Extraktion mit Schwefelkohlenstoff weder eine nachweisbare, aus dem inaktiven Schwefeleisen in Lösung gegangene Schwefelmenge, noch erwies sich das extrahierte Schwefeleisen aktiv.

Man konnte eventuell noch daran denken, daß der Schwefel etwa in einer in Schwefelkohlenstoff unlöslichen Modifikation vorhanden sei. Daß dies aber nicht der Fall ist, beweist folgende Beobachtung: Man erhält aktives Schwefeleisen selbst bei Anwendung eines Überschusses von Schwefel, wenn es gelingt, nach beendeter Reaktion den Luftzutritt auszuschließen, d. h. wenn das Reagierglas, in welchem operiert wurde, unversehrt bleibt; wenn aber die Eprouvette springt, wie es gewöhnlich geschieht, wodurch der Luft, so lange die

Reaktionsmasse noch glüht, ein wenn auch beschränkter Zutritt gestattet wird, oder wenn man das Schwefeleisen noch recht heiß aus der Eprouvette nimmt, so erweist es sich immer passiv. Da unter den angegebenen Verhältnissen eine das Schwefeleisen bedeckende Schwefelschicht verbrennen müßte, so stünde zu erwarten, daß, wenn ein derartiger Überzug die Ursache der Erscheinung wäre, gerade das Gegenteil von dem auftreten müßte, was man tatsächlich beobachten kann. Auch eine oberflächliche Oxydation des Schwefeleisens kann nicht als Ursache der beobachteten Inaktivität angesehen werden, da aktives Schwefeleisen, durch Erhitzen an der Luft oberflächlich mit einer Schicht von Oxyduloxyd bedeckt, seine Aktivität nicht verliert.

Dagegen schien eine andere Beobachtung geeignet, etwas Licht in diese Sache zu bringen. Wir konnten nämlich feststellen, daß inaktives Schwefeleisen ausnahmslos aktiviert werden konnte, wenn man es bei Gegenwart einer verdünnten Säure mit metallischem Eisen berührt. Da diese Erscheinung unbedingt auf einem elektrischen Vorgange beruht, wie aus vielfachen Analogien zu schließen ist, so konnte man von der Untersuchung des elektromotorischen Verhaltens der hier in Betracht kommenden verschiedenen Körper eine Aufklärung dieser eigentümlichen Erscheinungen erwarten.

In dieser Erwartung wurden die elektromotorischen Kräfte von Eisen, aktivem und passivem Schwefeleisen, Magnetkies, Pyrit und Markasit in geeigneten Elektrolyten gemessen und verglichen. Das Resultat dieser Messungen war ein sehr überraschendes. Es ergab sich nämlich, daß die elektromotorischen Kräfte von Eisen und aktivem Schwefeleisen um weniger als 0·01 Volt voneinander differierten, wogegen die an inaktivem Schwefeleisen gemessenen Werte einer ganz anderen Größenordnung angehörten und mit den an Pyrit, Markasit und Magnetkies beobachteten, wenn auch nicht vollständig übereinstimmten, so doch diesen Werten beträchtlich näher standen wie jenem des aktiven Schwefeleisens. Dazu ist zu bemerken, daß auch verschiedene Pyrite untereinander zwar nicht sehr große, aber doch bemerkenswerte Differenzen aufweisen, wie man es ja an Elektroden, die im Elektrolyten unlöslich sind

und daher durch die an ihrer Oberfläche zufällig okkludierten Gase wesentlich beeinflusst werden, nicht anders erwarten kann. Die hiergehörigen Werte sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

Werte in Volt gegen den Elektrolyten, gemessen gegen die Normalkalomelektrode.

Elektrolyt	Fe	FeS aktiv	FeS inaktiv	Pyrit	Markasit	Magnet- kies
H ₂ SO ₄			+ 0·84	+ 0·99	+ 0·91	+ 0·80
H ₂ SO ₄ + Ferrosalz	- 0·03		+ 0·90	+ 0·89	+ 0·89	+ 0·71
H ₂ SO ₄ + Ferrosalz + H ₂ S	- 0·03	- 0·03				
H ₂ SO ₄ + Ferrisalz			+ 0·98	+ 1·08	+ 0·96	+ 0·98

Die Werte von Fe und FeS aktiv in reiner Säure zu bestimmen ist unmöglich, da Metall in Lösung geht, bzw. sich auch noch H₂S bildet.

Aus diesen Werten ergibt sich also das Resultat, daß inaktives Schwefeleisen eine in Säuren unlösliche Elektrode darstellt. Das aktive Schwefeleisen müßte dagegen, wenn bei seiner Auflösung, wie man anzunehmen pflegt, tatsächlich eine doppelte Umsetzung mit der Säure zu Ferrosalz und Schwefelwasserstoff stattfindet, eine von der des reinen Eisens wesentlich verschiedene Lösungstension geben. Da nun die Werte für Eisen und aktives Schwefeleisen so gut übereinstimmen, ist die Annahme gerechtfertigt, daß die zwischen dem Schwefeleisen und der Säure erfolgende Reaktion keine einfache sei, sondern daß am aktiven Schwefeleisen primär Eisen in Lösung gehe und man daher die der Lösungstension des Eisens entsprechenden elektromotorischen Kräfte am aktiven Schwefeleisen beobachtet. Der bei der Lösung des Eisens frei werdende Wasserstoff würde dann sekundär auf das Schwefeleisen einwirken, indem er dasselbe zu Eisen und Schwefelwasserstoff reduziert.

Zur näheren Erklärung der Tatsache, daß an einer Elektrode, welche aus »aktivem« Schwefeleisen besteht, die elektromotorische Kraft des Eisens zur Beobachtung gelangt, obwohl diese Elektrode im wesentlichen aus Schwefeleisen besteht, diene folgende Betrachtung: Taucht etwa in verdünnte Schwefelsäure ein Zink- und ein Platinstab, die außerhalb der Flüssigkeit durch den Widerstand w_1 leitend verbunden sind, und sei w_2 der innere Widerstand, e die elektromotorische Kraft zwischen Zink und Platin in diesem Elektrolyten, so wird sich diese Spannungsdifferenz zwischen dem äußeren und inneren Schließungskreise im Verhältnisse der zugehörigen Widerstände verteilen, es wird also die Proportion $e_1 : e_2 = w_1 : w_2$ bestehen, wenn e_1 und e_2 den Spannungsabfall im inneren und äußeren Kreise bedeutet.

Daraus folgt, daß e_2 , die sogenannte Klemmenspannung des Elementes, gegen Null konvergiert, wenn sich der äußere Widerstand dem Werte Null nähert. Befindet sich daher an einer in dem Elektrolyten löslichen Elektrode ein weniger negativer Körper, der mit dieser in unmittelbarem, also so gut wie widerstandslosem Kontakt steht, so wird man, an welcher Stelle der Elektrode man auch die elektromotorische Kraft messen möge, immer nur den Wert der löslichen Elektrode finden. Mithin ist der Schluß aus dem elektromotorischen Verhalten auf den bei der Lösung des Schwefeleisens sich abspielenden Vorgang gerechtfertigt.

Dadurch ist natürlich erst die Berechtigung der Annahme, daß an aktivem Schwefeleisen nur Eisen in Lösung geht, erwiesen. Der zweite Teil der Annahme, daß nämlich der Wasserstoff das Schwefeleisen zu Eisen und Schwefelwasserstoff reduziert, kann sehr einfach in der Weise gezeigt werden, daß man eine aus passivem Schwefeleisen bestehende Elektrode als Kathode in verdünnte Schwefelsäure taucht, wobei der naszierende Wasserstoff das Schwefeleisen sofort unter Schwefelwasserstoffentwicklung reduziert.

Ist die von uns vertretene Ansicht über den Vorgang bei der Entwicklung von Schwefelwasserstoff aus Schwefeleisen und Säure richtig, dann mußte sich inaktives Schwefeleisen auch durch Berührung mit metallischem Eisen in Gegenwart

einer Säure aktivieren lassen, was ja die anfangs dieser Abhandlung erwähnten Versuche tatsächlich ergeben haben. Denn das Eisen bildet in Berührung mit dem passiven Schwefeleisen und der Säure eine Kette und es wird, wie aus der früher angeführten Tabelle über die elektromotorischen Kräfte ersichtlich ist, das Schwefeleisen zur Kathode; unter diesen Umständen wird aber das Schwefeleisen, wie schon erörtert wurde, zu Wasserstoff und Eisen reduziert.

Es sei nicht unterlassen, darauf hinzuweisen, daß durch die Berührung des aktiven Schwefeleisens mit Eisen bei Gegenwart einer Säure gewissermaßen eine kleine Menge Eisen in das Schwefeleisen hineingebracht wird, die dann gleichsam als Katalysator wirkt. Denn bei der Berührung mit Eisen wird zunächst für das von dem berührenden Stück in Lösung gegangene Eisen Schwefeleisen zu Schwefelwasserstoff und Eisen reduziert; das so gebildete Eisen bleibt dann als Eisenüberschuß bestehen und sorgt für das Fortschreiten der Reaktion. Daher verläuft dieselbe, wenn die Berührung nur einen Moment gedauert hat, nach Aufhören der Berührung nur sehr langsam; hat aber die Berührung doch einige, wenn auch nur kurze Zeit gedauert, so geht die Auflösung des Schwefeleisens nachher stürmisch vonstatten.

Auch durch die Analyse von aktivem und inaktivem Schwefeleisen ließ sich leicht der Nachweis erbringen, daß mit Säuren schon bei gewöhnlicher Temperatur reagierendes Schwefeleisen beträchtliche Mengen metallischen Eisens enthält, während das passive Schwefeleisen frei davon ist.

So ergab beispielsweise das im hiesigen Institute zur Schwefelwasserstoffdarstellung verwendete käufliche Schwefeleisen folgende Werte:

0·2835 g Substanz gaben 0·2993 g Fe_2O_3
 0·2953 g » » 0·5443 g BaSO_4

In 100 Teilen entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für FeS
Fe	73·90	63·64
S	25·26	36·36

Hingegen lieferte Schwefeleisen, bei dessen Herstellung wir einen erheblichen Schwefelüberschuß angewendet hatten, einen bisweilen um mehrere Prozente zu niedrigen Eisengehalt, trotzdem kein freier Schwefel darin nachzuweisen war.

So gaben z. B. 0·2986 g eines derartigen Schwefeleisens 0·2648 g Fe_2O_3 und 0·1850 g derselben Substanz 0·5115 g BaSO_4 ,

in 100 Teilen entsprechend:

	Gefunden	Berechnet für FeS
Fe	61·66	63·64
S	37·89	36·36

Man muß daher die gleichzeitige Bildung höherer Schwefelungsstufen des Eisens annehmen.

Das Vorhandensein freien Eisens in aktivem Schwefeleisen bestätigt auch nachstehender Versuch:

Bringt man aktives Schwefeleisen, also solches, welches nach unseren Erfahrungen metallisches Eisen enthält, in die Lösung eines Metalles von geringerer Lösungstension, so wird das Eisen durch dieses Metall ersetzt werden, und es muß daher auf diese Weise gelingen, wenn jenes Metall mit Säure bei gewöhnlicher Temperatur keinen Wasserstoff entwickelt, aktives Schwefeleisen zu passivieren. Ein Stückchen des gewöhnlichen käuflichen, also aktiven Schwefeleisens in eine Kupfersulfatlösung gelegt, läßt schon nach kurzer Zeit auf seiner Oberfläche warzenförmige Abscheidungen von Kupfer erkennen. Dies ist natürlich ein unmittelbarer Beweis für das Vorhandensein metallischen Eisens in aktivem Schwefeleisen. Denn selbst wenn Schwefeleisen mit Kupfersulfat reagieren würde, müßte schwarzes Kupfersulfid und nicht, wie es tatsächlich der Fall ist, schön glänzend rotes Kupfer ausgeschieden werden.¹ Aus den für inaktives Schwefeleisen gefundenen und den analogen bekannten Werten der elektromoto-

¹ Bekanntlich fällt auch Troilit, der die Zusammensetzung des Einfachschwefeleisens besitzt und in Meteoreisen gefunden wurde, aus Kupfersalzlösungen metallisches Kupfer, was gleichfalls auf einen Gehalt an freiem Eisen zurückzuführen sein dürfte. Er löst sich daher auch leicht in verdünnten Säuren.

rischen Kraft des Kupfers geht hervor, daß die zwischen Kupfer und Schwefeleisen vorhandene Spannung unter der Zersetzungsspannung des Wassers bleibt. Es wird daher, wenn man ein solches Stück früher aktiven Schwefeleisens, in dem das freie Eisen durch Kupfer ersetzt wurde, in eine Säure bringt, zu keiner Wasserzersetzung, daher auch zu keiner Wasserstoffentwicklung kommen können und das früher aktive Schwefeleisen muß sich nunmehr passiv erweisen. Diesbezügliche Versuche standen vollkommen im Einklange mit dieser Annahme.¹ Selbstverständlich läßt sich auf diese Weise inaktiv gemachtes Schwefeleisen durch die früher angegebenen Mittel, z. B. Berührung mit Eisen bei Gegenwart von Säure, wieder aktivieren, wodurch der Beweis erbracht ist, daß die Passivität nicht eine Folge mechanischen Schutzes des Schwefeleisens durch eine Kupferhülle ist.

Inaktives Schwefeleisen fällt selbst nach stundenlangem Liegen in Kupfersulfatlösung nicht die geringste Spur Kupfer aus, was die Abwesenheit freien Eisens im passiven Schwefeleisen zur Genüge beweist.

Die nun gewonnene Erkenntnis über die Art der Reaktion von Schwefeleisen und Säuren ermöglicht eine plausible Erklärung einiger im Anfange dieser Arbeit erwähnten Erscheinungen.

Es wurde dort mitgeteilt, daß ein Reaktionsgemisch, welches sonst passives Schwefeleisen ergab, aktives Schwefeleisen lieferte, wenn die Abkühlung ohne Luftzutritt erfolgte. Solches Schwefeleisen scheidet in Kupfersulfatlösung, an etwa vorhandenen Bruchflächen, nicht die geringste Spur Kupfer aus, während an den bei der Reaktion dem Glase unmittelbar anliegenden Stellen Kupfer gefällt wird. An diesen Stellen ist offenbar durch die von dem Glase bewirkte Abkühlung eine Spur unverbundenen Eisens aus dem Reaktionsgemisch übrig geblieben; dies genügt schon, um die Schwefelwasserstoffentwicklung in Säuren einzuleiten. In ähnlicher Weise kann

¹ Das auf diese Weise gewonnene passive Schwefeleisen gibt natürlich — entsprechend den früheren Ausführungen — denselben Wert der elektromotorischen Kraft wie Kupfer selbst.

man ja auch bei kleineren Quantitäten Thermits nach der Reaktion kleine Mengen Aluminium an den Tiegelwandungen finden.

Zusammenfassung.

1. Auf physikalischem wie auf rein chemischem Wege wurde der Nachweis erbracht, daß reines Schwefeleisen (FeS) ein in verdünnten Säuren in der Kälte unlöslicher Körper ist, richtiger, sich mit unmeßbar kleiner Geschwindigkeit darin löst.

2. Wenn Schwefeleisen mit verdünnten Säuren schon in der Kälte Schwefelwasserstoff entwickelt, so enthält es metallisches Eisen, welches primär in Lösung geht und dabei Wasserstoff ausscheidet; dieser reduziert das Schwefeleisen zu Schwefelwasserstoff und Eisen, welches die Reaktion dann im Gange erhält, so daß eine ursprünglich vorhandene Spur freien Eisens gleichsam als Katalysator wirkt.

Wir beabsichtigen, diese Untersuchung auch auf Eisensulfid, das aus Eisensalzlösungen durch Fällung mit Schwefelammonium erhalten wird, auszudehnen und haben bereits diesbezügliche Vorversuche angestellt. Desgleichen sind wir mit der Prüfung anderer Schwefelverbindungen (Zink, Kobalt, Nickel, Mangan) beschäftigt.
