

Das System Schwefel, schwefelsaure Salze

von

Kamillo Brückner.

Aus dem chemischen Laboratorium des Hofrates Prof. Richard Přibram an der k. k. Universität in Czernowitz.

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. Dezember 1905.)

Wiewohl sich in der Literatur mehrfache Angaben über Einzelversuche vorfinden, welche die Einwirkung des Schwefels auf Sulfate zum Gegenstande haben, fehlt es doch an einer systematischen umfassenderen Arbeit und es schien deshalb nicht überflüssig, unter Zugrundelegung einer größeren Anzahl von Versuchen, die sich auf verschiedene Sulfate erstrecken, der Klarlegung des Reaktionsverlaufes näherzutreten.

Von älteren Angaben liegen, so viel mir bekannt ist, folgende vor: Gay-Lussac¹ beschreibt die Überführung von Zinksulfat in Zinksulfid mittels Schwefel. Stolba² hat vor allem die Beziehung des Schwefels zu Eisensulfat bei höheren Temperaturen untersucht und war bestrebt, die hier stattfindende Wechselwirkung zur Schwefeldioxydentwicklung zu verwenden. Sestini³ macht Angaben über das Verhalten des Schwefels zu Kalziumsulfat, während Violi⁴ die Ansicht ausspricht, die Überführbarkeit der Sulfate mit Hilfe des Schwefels in Sulfide wäre eine allgemeine Reaktion.

Wiewohl diese Auffassung auf den ersten Blick annehmbar erscheint, haben meine Versuche doch ergeben, daß nicht alle

¹ Gay-Lussac, Ann. chem., 63, 432.

² Stolba, Journal für prakt. Chemie, 1866, Journal für prakt. Chemie, 1867.

³ Sestini, Berl. Ber., 7, 1295.

⁴ Violi, Berl. Ber., 10, 293, 1877.

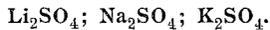
Sulfate sich in gleicher Weise verhalten und sich auch bei ein und demselben Sulfate, je nach den gewählten Versuchsbedingungen, ein verschiedener Reaktionsverlauf zeigen kann. Es scheint daher nicht überflüssig, im folgenden die befolgte Arbeitsweise kurz anzudeuten.

Das Verfahren mußte je nach der Natur des betreffenden Sulfates variiert werden. Von Bedeutung war es, wasserfreie Sulfate zu benutzen und den Schwefel durch Umschmelzen bei Luftabschluß von anhaftendem Schwefeldioxyd und Feuchtigkeit zu befreien, im Exsikkator aufzubewahren und erst knapp vor dem Versuch mit dem entwässerten Sulfat zu verreiben. Der Schwefel wurde in mehr als zureichender Menge verwendet, weil sich ein Teil verflüchtigt, bevor er zur Reaktion kommt. Die Untersuchungen wurden teils im Porzellantiegel, und zwar mit und ohne Luftabschluß, teils in einem schwer schmelzbaren Glasrohr durchgeführt.

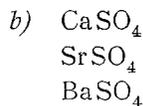
Im Tiegel sind nur jene Wechselwirkungen von Schwefel und Sulfaten zu erzielen, welche glatt und höchstens bei jener Temperatur verlaufen, bei welcher der Schwefel zu verdampfen beginnt. Hierbei ist es ratsam, den Tiegel mit einem Deckel zu versehen. Entzündet sich etwas entweichender Schwefeldampf, so schadet dies nicht, ja man kann diesen Umstand sogar dazu benutzen, um das Ende der Reaktion daran zu erkennen, daß die Schwefelflamme erlischt. Man läßt erkalten und hebt dann erst den Deckel ab, um ein sekundäres Verrösten des entstandenen Sulfides zu verhüten. Unterläßt man es, einen Deckel zu benutzen, so entzündet sich der Schwefeldampf oberhalb des Gemisches und die entstehende Flammenschicht bewirkt unter allen Umständen eine Rückoxydation der während der Reaktion gebildeten Produkte. In jenen Fällen, wo die Reaktion bei der Siedetemperatur des Schwefels noch nicht vor sich geht, benutzt man ein einseitig geschlossenes Glasrohr von etwa 2 dm Länge, welches gegen das geschlossene Ende zu, stumpfwinkelig gebogen und an dem offenen horizontal eingeklemmt wird. In den geschlossenen Schenkel bringt man eine ausreichende Schwefelmenge und in den horizontalen Teil des Rohres das Gemisch des gepulverten Sulfates mit Schwefel. Der Schwefel wird durch eine kleine Flamme im Sieden erhalten,

während das Gemisch zur Rotglut erhitzt, mit den Dämpfen des Schwefels in Wechselwirkung tritt. Immer wurden die Versuche im Stickstoffstrom zur Kontrolle wiederholt, um den Einfluß der Atmosphäre vollkommen auszuschalten. Hierbei ist es speziell bei den Alkali- und Erdalkalisulfaten geraten, die Reaktion in einem Porzellanrohr vorzunehmen, um durch stärkere Erhitzung größere Mengen der Umsetzungsprodukte für die Beurteilung zu erhalten. Um den Stickstoff möglichst sauerstofffrei zu machen, wurde er durch Ferrohydroxyd, glühendes Kupfer und hernach durch Trockenmittel geleitet. Das austretende Schwefeldioxyd wurde in Wasser aufgefangen und in diesem nach der Oxydation mit Jodlösung als Schwefelsäure nachgewiesen.

Spezielle Untersuchungen.

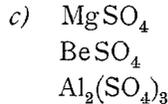


Die Resultate sind bei diesen drei Sulfaten übereinstimmend. Eine Wechselwirkung tritt erst bei Rotglut ein. Nur an jenen Stellen des Rohres, die der höchsten Temperatur ausgesetzt sind, kommt es zur Umbildung. Man erkennt diese an der rotgelben Färbung der betreffenden Stellen. Das Reaktionsprodukt, isoliert und in Wasser gelöst, verleiht diesem alkalischen Charakter. Die Lösung scheidet mit Salzsäure unter gleichzeitiger Entwicklung von Schwefelwasserstoff Schwefel ab. Zinksulfat nimmt aus dem ursprünglichen Reaktionsprodukt Thiosulfat auf, welches mit Silbernitrat nachgewiesen werden kann. Diesem Thiosulfat verdankt das Polysulfid seine Entstehung. Während der Reaktion selbst wurde die Entwicklung von Schwefeldioxyd beobachtet.

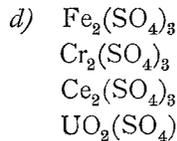


Bei den Erdalkalisulfaten geht die Reaktion schwieriger als bei den Alkalisulfaten vor sich. Der Schwefeldampf muß ungefähr eine halbe Stunde über das starkglühende Sulfat streichen, um faßbare Quantitäten des Umsetzungsproduktes zu

erhalten. Die Versuchsanordnung war dieselbe wie bei den Alkalimetallsulfaten. Es erwies sich das jeweilige isolierte Reaktionsprodukt aus Sulfid, Polysulfid und geringen Mengen von Thiosulfat bestehend. Von diesen war in manchen Partien nur Sulfid auffindbar. Das Innere des Rohres war mit Schwefeldioxyd erfüllt.



Im Gegensatz zu Violi¹ konnte ich selbst bei Rotglut nur eine spurenweise Einwirkung des Schwefels auf diese Sulfate bemerken. Doch ist es immerhin möglich, daß bei noch höheren Temperaturen eine Wechselwirkung stattfindet.



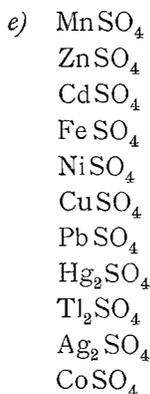
Ferrisulfat liefert dieselben zwei Sulfide wie Ferrosulfat (siehe unten).

Chromsulfat geht in ein schwarzes Pulver über, das selbst in konzentrierter heißer Salzsäure unlöslich ist, während es sich in Salpetersäure unter Reduktion derselben vollständig auflöst. Die Salpetersäurelösung enthält Schwefelsäure und Chromoxyd. Das Reaktionsprodukt ist ein Chromsulfid. Seine Isolierung von den vorhandenen Stoffen erfolgt durch Auskochen mit konzentrierter Salzsäure, Nachwaschen mit Wasser und darauffolgendes mehrmaliges Dekantieren. Uranylsulfat liefert ein schwarzbraunes Pulver. Dasselbe ist nicht einheitlich und besteht aus einem zimtbraunen und einem schwarzen Körper. Dieses Gemisch entwickelt mit kochender konzentrierter Salzsäure nur Spuren von Schwefelwasserstoff. Der Salzsäureauszug enthält etwas Uranosalz. (Mit Ammoniak, schwarzbrauner Niederschlag.) Das mit Salzsäure ausgekochte schwarzbraune Pulver reduzierte Silbernitratlösung unter Aus-

¹ L. c.

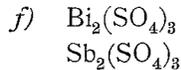
scheidung von metallischem Silber und löste sich glatt in Salpetersäure unter Reduktion derselben. In der Lösung ist nachher keine Spur von Schwefelsäure nachzuweisen; man hat es somit hier mit keinem Sulfid zu tun, sondern der zimtbraune Körper ist Uranoxydul, während das schwarze Pulver ein kombiniertes Uranoxyd darstellt (Uranoxyduloxyd).

Cerosulfat gibt zwar im Tiegel kein Sulfid, aber im Schwefeldampf längere Zeit geglüht, geht es in rotbraunes Cerosulfid über. Dieses wird in Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung gelöst.



Diese Sulfate werden sämtlich unter Schwefeldioxydentwicklung in die entsprechenden Sulfide überführt. Die Umsetzung ist im allgemeinen glatt, doch zeigen sich im Verlaufe der Reaktion insofern Unterschiede, als das Endprodukt nicht bei allen Sulfaten einheitlich ist. So z. B. gibt Ferrosulfat ein Gemisch von zwei Sulfiden, von denen das eine in konzentrierter Salzsäure unter Schwefelwasserstoffentwicklung löslich ist, während das andere selbst von kochender Salzsäure nicht angegriffen wird. Wird nun durch längeres Auskochen mit Salzsäure das eine Sulfid vollkommen zerstört und der Rückstand gewaschen, so daß keine Spur des löslichen Sulfides zurückbleibt, so kann man nachweisen, daß dann das zurückbleibende Sulfid bei der Oxydation mit Salpetersäure Schwefelsäure liefert. Daß es ein höheres Eisensulfid ist, weist man in der Form nach, daß man es mit Eisenpulver zusammenschmilzt. Es entsteht hiebei das niedere Sulfid, welches mit

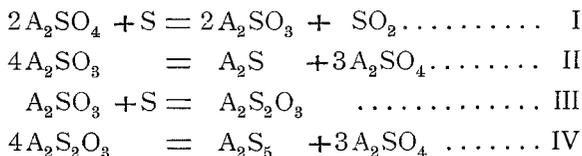
Salzsäure sofort Schwefelwasserstoff entwickelt. Das System Eisenoxyd (Fe_2O_3) und Schwefel führt zu denselben zwei Sulfiden. Das Nickelsulfat liefert direkt ein einheitliches Sulfid; für Kobaltsulfat gilt dasselbe. Kupfersulfat gibt schwarzes Kupfersulfür, das rot und weiß angelauten ist, wenn bei offenem Tiegel gearbeitet wurde. Die übrigen Sulfate gehen in die normalen Sulfide über, welche leicht durch konzentrierte Salpetersäure oder durch Königswasser aufgeschlossen werden. Silbersulfid löst sich schon in heißer konzentrierter Salzsäure.



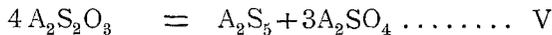
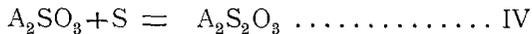
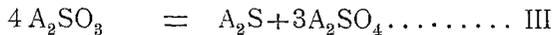
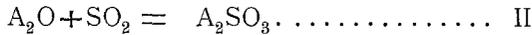
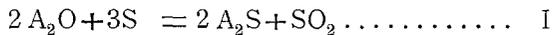
Diese beiden Sulfate bilden die betreffenden Sulfide, wenn sie mit einem Überschuß von Schwefel im geschlossenen Tiegel behandelt werden. Ist die Schwefelmenge nicht hinreichend, dann entsteht besonders leicht bei Wismutsulfat auch freies Metall. Dasselbe kann auch erhalten werden, wenn Wismutsulfid mit Wismutoxyd zusammengeschmolzen wird. Das endlich hervorgehende Produkt enthält aber noch Wismutsulfid und Oxyd. Beide Sulfide sind bleigrau und metallisch glänzend. Arsensulfat wurde in seiner Beziehung zu Schwefel nicht untersucht.

Rückblick.

Aus den angeführten Versuchen geht hervor, daß der Schwefel die Sulfate bei entsprechenden Temperaturen in größerem oder geringerem Maße umbildet. Es kommt zwar immer zur Sulfidbildung, aber man kann für die Entstehung des Sulfides mehr als eine Quelle angeben. Auf Grund des Umstandes, daß bei den Alkalisulfaten Sulfid, Polysulfid und Thiosulfat auftreten, könnte man sich den Reaktionsverlauf in folgender Weise vorstellen:



Der Vorgang dürfte in mehreren Phasen verlaufen. Primär könnte sich das Sulfat neben Schwefeldioxyd bilden (I); das erstere zerfällt aber sofort in Sulfid und Sulfat (II), weil es sich bei der hohen Temperatur nicht erhalten kann. Das intermediär auftretende Sulfit gibt aber auch Veranlassung zur Thiosulfatbildung, da Schwefel gleichzeitig anwesend ist (III); da das Thiosulfat nur bis zu einer Temperatur von 200° bis 225° beständig ist und die Einwirkungstemperatur des Schwefels auf Alkalimetallsulfate viel höher liegt, wird man an dessen Stelle seine Zersetzungsprodukte, Polysulfid und Sulfat, zu erwarten haben (IV). Aber schon die bloße Wechselwirkung von Alkalimetalloxyd und Schwefel führt (von Schwefeldioxyd abgesehen) zu gleichen Reaktionsprodukten.

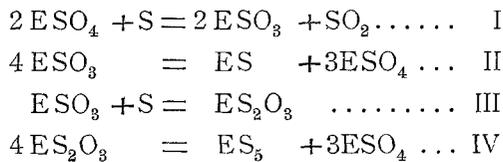


A steht immer für irgend ein Alkalimetall. Nach diesen Gleichungen entweicht das gebildete Schwefeldioxyd aus dem Reaktionsbereich nicht, sondern kombiniert sich zufolge der hohen Alkalität des noch vorhandenen Basenoxydes mit demselben zu einem Sulfit (II) und dieses zerfällt nach (III) in Sulfid und Sulfat. Wegen der höheren Temperatur kann es aber zur Bildung größerer Mengen von Thiosulfat nicht kommen, vielmehr werden die Zersetzungsprodukte desselben, Polysulfid und Sulfat, auftreten.

Man ersieht hieraus, daß die Wechselwirkung von einem Alkalimetalloxyd und Schwefel zu ähnlichen Produkten führt, wie jene von Alkalimetallsulfat und Schwefel, nur mit dem Unterschiede, daß im letzteren Falle noch Schwefeldioxyd entsteht. Von diesem Gesichtspunkte aus könnte es vielleicht zulässig erscheinen, der Wechselwirkung von Sulfat und Schwefel die Annahme zu Grunde zu legen, es seien im Sulfate zwei Komponenten präexistent: das Basenoxyd einerseits und das Schwefeltrioxyd andererseits.

Die Erdalkalisulfate reagieren ähnlich wie die Alkalimetallsulfate. Um zu erkennen, in welchem Zusammenhang die Produkte, welche aus der Reaktion von Erdalkalisulfat und Schwefel hervorgehen, mit jenen stehen, die sich aus Erdalkalioxyd und Schwefel bilden, wurde speziell Kalziumoxyd der Reduktion durch den letzteren unterworfen. Bei Ausschluß jeder Spur von Feuchtigkeit und unter Anwendung eines Stickstoffstromes, der Ferrohydroxyd, glühendes Kupfer, konzentrierte Schwefelsäure und ausgeglühte Glaswolle passiert hatte, gelang es mit Hilfe eines im trockenen Kohlensäurestrom umgeschmolzenen Schwefels zu konstatieren, daß Kalziumoxyd von Schwefel bei heller Rotglut zu Sulfid, Polysulfid und Sulfat umgebildet wird. Also wieder ähnliche Produkte, wie sie bei der Wechselwirkung von Kalziumsulfat und Schwefel vorzufinden sind.

Für die Reduktion der Erdalkalisulfate hätten demnach analoge Formeln zu gelten, wie für die Alkalisulfate.



E steht für irgend ein Erdalkalimetall.

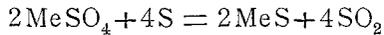
Die Reaktion könnte aber auch so gedacht werden, wie wenn der Schwefel beide möglichen Komponenten des Sulfates gleichzeitig angreifen würde, das Basenoxyd einerseits, das Schwefeltrioxyd andererseits oder zuerst die Reduktion sich auf das Schwefeltrioxyd erstreckte, während erst nachher das freigewordene Oxyd mit dem Schwefel in der oben geschilderten Weise reagierte.

Auf welchem Wege sich aber die Reaktion im Anfange befinden mag, immer wird es doch primär zur Sulfitbildung kommen und die Gleichung (I) behält für jeden Fall ihre Gültigkeit. Die anderen Gleichungen beschreiben Phasen des Vorganges, welche sich einstellen müssen, sobald das Sulfit anwesend ist.

Diese Betrachtungsweise beschränkt sich aber nur auf die Alkali- und Erdalkalimetallsulfate, da sie sich vor allen andern

Sulfaten durch den Gehalt an Basenoxyden auszeichnen, die einen hohen alkalischen Wert haben. Für die Schwermetallsulfate verändert sich bereits der Charakter des Reaktionsverlaufes, weil den entsprechenden Basenoxyden die eben erwähnte Alkalität mangelt und sie das aus ihnen mit Hilfe des Schwefels entbundene Schwefeldioxyd nicht zurückhalten können, weshalb letzteres entweicht und das Metall nur in Form des Sulfides hinterbleibt.

Man hätte dann in eine Gleichung zusammengefaßt:



Me = Schwermetall.

Die entsprechenden Schwermetalloxyde gehen jedoch nur dann mit Schwefel direkt in Sulfid und Schwefeltrioxyd über, wenn nicht das Oxyd und gebildete Sulfid unter Ausschmelzen des Metalls aufeinander einwirken.

Der Überführung in Sulfide bieten die Sulfate im allgemeinen um so mehr Widerstand, je unbeständiger ihre Sulfide dem Wasser gegenüber sich verhalten. Hingegen bilden sich die wasserbeständigen Sulfide aus folgenden Sulfaten sehr leicht: Zinksulfat, Mangansulfat, Cadmiumsulfat, Quecksilbersulfat, Silbersulfat, Bleisulfat, Thalliumsulfat, Nickelsulfat, Kobaltsulfat, Ferro- und Ferrisulfat, Kupfersulfat, Antimonsulfat, Wismutsulfat. Wie schon von Stolba¹ für Eisensulfat versucht wurde, kann man die Wechselwirkung jener Sulfate mit Schwefel, die ohne Schwierigkeit in Sulfide übergehen, einerseits zur Schwefeldioxydentwicklung, andererseits zur Sulfid darstellung ausnutzen.

Hiebei erspart man sich für den letzteren Fall die Fällung, die Waschungen und andere Operationen, da man, um ein Sulfid zu erhalten, das entsprechende Sulfat nur mit Schwefel zu verreiben und im geschlossenen Tiegel bis zur vollständigen Verflüchtigung des überschüssigen Schwefels zu erhitzen hat. Bei Wismut, Blei und Antimon, wo das Oxyd auf das gleiche Sulfid unter Metallausschmelzung einwirkt, kann man auch diesen Weg zur Metaldarstellung benutzen. Man hätte für diesen Fall einen Teil des natürlichen Sulfides zu rösten und hernach mit dem unoxydierten zusammenzuschmelzen.

¹ L. c.

Unter Umständen wird das aus dem Sulfat durch Reduktion mit Schwefel erhaltene Oxyd nicht in Sulfid überführt, sondern nur zum Teil desoxydiert. Indem sich dann dieses niedere Oxyd mit dem unberührten kombiniert, entsteht ein Oxyduloxyd (Uran).

Auf die Tatsache, daß Ferrosulfat unter pyrogenen Verhältnissen in Eisenoxyd, Schwefeldioxyd und Schwefeltrioxyd zerfällt, wird man die identischen Reaktionsprodukte bei Ferro- und Ferrisulfat zurückzuführen haben.
