

abwärts macht. — Das Einstellen geschieht durch blosses Umdrehen der Kurbel auf einen von den auf der Zeichenscheibe gedruckten abzutelegraphirenden Buchstaben. Der Telegraphist hat also weiter nichts zu thun, als die Kurbel auf den betreffenden Buchstaben einzustellen und dieselbe dann nach unten zu drücken. Will man zwei gleiche Buchstaben hintereinander drucken, so drückt man zweimal mit der Kurbel.

Ausserdem kann dieser Telegraph auch als Zeigertelegraph benützt werden, da an dem Zeichenempfänger ein Zeiger und Zifferblatt angebracht sind. Auch der Aufruf, der sonst beinahe allen Typendruckapparaten abgeht, kann sehr leicht vorgenommen werden, wenn man nämlich die Kurbel — wenn sie auf das leere Feld eingestellt ist — so oft niederdrückt, als es eben zwischen den Stationen ausgemacht ist. Auf diese Weise wird durch den Druckmagnet Lärm geschlagen, ohne dass derselbe druckt.

Ueber die Einwirkung des Schwefels auf schwefelsaures Eisenoxydul.

Von Franz Stolba, suppl. Professor in Prag.

Unter dem Titel: Neue Darstellungsweise der schwefligen Säure habe ich in der „Lotos“ (Jahrgang 1866 pag. 106) ein Verfahren beschrieben, diese Säure durch Einwirkung des Schwefels auf gewisse entwässerte Sulfate, namentlich Eisenvitriol, zu gewinnen. Da ich seither von dieser Methode sehr oft Gebrauch gemacht habe, fand ich zunächst, dass der verbleibende Rückstand nur unter besonderen Verhältnissen Schwefeleisen, und demnach zur Entwicklung von Schwefelwasserstoff geeignet sei, dass ferner auch der dabei stattfindende chemische Process nicht so einfach sei, wie ich dort angegeben. Diese Widersprüche veranlassten mich die auftretenden Producte und den Process selbst näher zu studiren.

Zu diesem Behufe wurde die in grosser Menge vorrätliche Mischung von 1 Theil Schwefel mit 2·4 Theilen reinen entwässerten Eisenvitriols in geeigneten Apparaten und bei wechselnder Temperatur erhitzt.

Die Erhitzung wurde je nach Bedarf entweder während der (lebhaften) Entwicklung der schwefligen Säure oder nach deren Aufhören unterbrochen, und der Rückstand gleich nach dem Erkalten auf's Beste gemengt, zerrieben und in trockenen und wohlverschliessbaren Gefässen aufbewahrt. Er wurde meist sogleich der chemischen Analyse und der microscopischen Untersuchung unterworfen.

Die chemische Analyse wurde auf folgende Weise ausgeführt. Eine gewogene Menge des Rückstandes, meist 0·5 bis 1·0 Gramm, wurde bei Luftzutritt in einem Platintiegel zunächst bei schwacher Rothgluth und hernach bei der heftigsten Rothglühhitze geröstet. Hiebei beobachtete ich stets die Bildung starker Nebel von wasserfreier Schwefelsäure, und zwar am deutlichsten bei schwacher Rothgluth. Durch diese Behandlung, welche je nach dem Quantum 1—2 Stunden erfordert, wird der Rückstand in schön rothes reines Eisenoxyd verwandelt, dessen Gewicht bald constant blieb.

Aus der Quantität dieses Eisenoxydes lässt sich der Eisengehalt des Rückstandes berechnen. Ein anderer Theil wurde im Wasserbade mittelst reiner Salpetersäure oxydirt und in Auflösung gebracht. In dieser wurde die Schwefelsäure mittelst Chlorbarium etc. gefällt. Aus dem Gewichte des erhaltenen reinen schwefelsauren Baryts wurde der Schwefel berechnet.

Ein dritter Theil wurde mit Wasser und Salzsäure anhaltend gekocht, und im Filtrat die Schwefelsäure bestimmt. Hiebei entwickelte sich stets etwas Schwefelwasserstoff und es blieb ein Rückstand von Doppelt-schwefeleisen.

Ein vierter Theil endlich wurde mit durch Schwefelsäure angesäuertem Wasser unter öfterem Rühren einige Stunden behandelt und das Filtrat mit Chamäleon gemessen. Hiebei wurde sorgfältig darauf geachtet, ob sich kein Schwefelwasserstoff entwickle, in welchem Falle die Bestimmung mit Chamäleon unbrauchbar gewesen wäre.

Aus den erhaltenen Zahlenangaben lässt sich nun zunächst leicht berechnen, wie viel Procent Eisen, Schwefel und Sauerstoff (diesen durch Differenz) der Rückstand enthalte.

Auch über die im Rückstande etwa enthaltene Menge unzersetzten Eisenvitriols lässt die Analyse keinen Zweifel. Dagegen ist es schwierig zu entscheiden, in welchen Verbindungsformen die alsdann restirenden Eisen, Schwefel und Sauerstoff vorkommen, und hier bietet das chemische Verhalten eben so wenig Anhaltspunkte wie die physikalischen Eigenschaften.

Dieses Allgemeine vorausgesetzt, wird das Specielle bei den einzelnen Versuchen zu besprechen sein.

I. Versuch. Bei diesem befand sich die Mischung in einer engen, 6 Zoll langen, mit einem Gasleitungsrohr abgesperrten Eprouvette. Dieselbe wurde um ihre Achse gedreht, während das Gemische der Hitze einer einfachen Spirituslampe ausgesetzt blieb. Diese ward nicht bis zum Glühen gesteigert und reichte eben aus, um den überschüssigen Schwefel zu

verdampfen. Sobald sich aus der erhitzten Masse kein Schwefeldampf weiter entwickelte, stellte ich die Erhitzung ein, obgleich noch sehr viel schweflige Säure frei wurde. Nach dem vollständigen Erkalten und Entleeren der erhitzten Masse mengte man selbe sehr gut, um sie ganz gleichförmig zu erhalten und schritt gleich zur näheren Untersuchung derselben. — Der Rückstand stellte ein sammtschwarzes Pulver dar und besass den Geschmack des Eisenvitriols. Unter dem Microscope konnte neben einer schwarzen Masse noch viel unzersetzt gebliebenen Eisenvitriols erkannt werden. Die schwarze undeutlich wahrnehmbare Masse zeigte im gedämpften Lichte ein deutliches Schimmern und war in hohem Grade magnetisch. Säuren lösten in der Kälte Eisenvitriol auf, sonst war keine weitere Einwirkung zu bemerken; beim Kochen mit Salzsäure entwickelte sich etwas Schwefelwasserstoff, und es blieb ein Rückstand von Doppelschwefeleisen. — Die in der salzsauren Lösung gefundene Schwefelsäuremenge passte vollkommen zu der von dem schwach saueren Auszuge verbrauchten Chamäleon-Quantum, so dass sich mit Sicherheit ergab, der Rückstand enthalte bloss wasserfreien Eisenvitriol und kein schwefelsaures Eisenoxyd, und zwar nicht weniger als 50·84 Procent desselben. Berechnet man die noch verbleibenden Mengen von Eisen und Schwefel auf Procente, so verbleibt noch ein Rest, der nur Sauerstoff sein kann, weil kein anderer Körper vorhanden ist. — Das vorhandene Product kann nun entweder ein mechanisches Gemenge von Sauerstoffverbindungen des Eisens mit Schwefelverbindungen desselben Metalls sein, oder ein Oxysulfid oder ein Gemenge der beiden. Ich konnte durch den Versuch bisher nicht entscheiden, welcher Fall hier zutrifft, da bisher die nöthigen chemischen Anhaltspunkte mangeln, welche hier ein sicheres Urtheil ermöglichen würden; allein in Berücksichtigung der physikalischen Eigenschaften und des chemischen Verhaltens möge der Rückstand bis auf weiteres in der folgenden Zusammenstellung der Uebersichtlichkeit wegen als ein sehr inniges mechanisches Gemenge von Eisenoxyduloxyd mit einer höheren Schweflungsstufe des Eisens angesehen werden.

Nach dieser Betrachtungsweise hätte die chemische Analyse folgendes Resultat ergeben:

Oder anders

Schwefelsaures Eisenoxydul (FeO, SO_2)	50·84%		. 50·84
Eisenoxyduloxyd ($\text{Fe}_2 \text{O}_3$)	8·63%	Eisen	. 28·39
Anderthalbschwefeleisen ($\text{Fe}_2 \text{S}_3$) . . .	40·53%	Schwefel	18·39
Summa	100·00	Sauerstoff	. . 2·38
			<u>100·00</u>

II. Versuch. Dieser wurde in ganz gleicher Art an einem etwas kleineren Quantum angestellt; der Rückstand zeigte ähnliche Eigenschaften

wie bei Versuch I. Die Analyse in derselben Art gedeutet ergab:

		Oder anders	
Schwefelsaures Eisenoxydul ($\text{FeO}_1 \text{SO}_3$)	44·08%		44·08
Eisenoxyduloxyd ($\text{Fe}_3 \text{O}_4$)	3·04%	Eisen	34·52
Siebenachtelschwefeleisen ($\text{Fe}_7 \text{S}_8$) . . .	52·88%	Schwefel	20·56
Summa .	100·00	Sauerstoff . .	0·84
			100·00

Mit Salzsäure erwärmt entwickelte der Rückstand viel Schwefelwasserstoffgas.

III. Versuch. Bei diesem wurde die Mischung in einer Epruvette mittelst der Gaslampe bei heftiger Rothglühhitze so lange erhalten, bis sich während längerer Zeit nur sehr wenig Gas entwickelte. Während des Erhitzens wurde die Röhre um ihre Achse gedreht, um nach und nach alle Theilchen der höchsten Hitze auszusetzen. Der Rückstand war schwarz und in hohem Grade magnetisch, er besass nur einen schwachen Geschmack. Die Analyse ergab:

		Oder anders	
Schwefelsaures Eisenoxydul ($\text{FeO}_1 \text{SO}_3$)	6·88%		6·88
Eisenoxyduloxyd ($\text{Fe}_3 \text{O}_4$)	46·15%	Eisen	59·38
Anderthalbschwefeleisen ($\text{Fe}_2 \text{S}_3$) . . .	46·97%	Schwefel	21·01
Summa .	100·00	Sauerstoff . . .	12·73
			100·00

Mit Salzsäure erwärmt, gab die Masse wenig Schwefelwasserstoffgas.

IV. Versuch. Hiebei wurde die Mischung in einem Verbrennungsrohre der höchsten Hitze, welche dasselbe, ohne zu schmelzen, aushalten konnte, ausgesetzt und, nachdem sich nur wenig schweflige Säure entwickelte, dem Erkalten überlassen. Dann wurde der Rückstand zerrieben und gut gemengt in einem anderen Verbrennungsrohre erhitzt, wobei nunmehr wenig schweflige Säure frei wurde. Es wurde darauf gesehen, dass vor der zweiten Erhitzung kein Schwefel aus dem vorderen Theile des ersten Rohres dazu komme; die Erhitzungen wurden der beschickten Länge des Rohres entlang gleichmässig unterhalten und nur allmählig gesteigert.

Der Rückstand besass eine graulich-schwarze Farbe und ergab:

		Oder anders	
Schwefelsaures Eisenoxydul ($\text{FeO}_1 \text{SO}_3$)	2·43%		2·43
Eisenoxyduloxyd ($\text{Fe}_3 \text{O}_4$)	38·64%	Eisen	62·11
Vierfüntelschwefeleisen ($\text{Fe}_4 \text{S}_5$) . . .	58·93%	Schwefel	24·80
Summa .	100·00	Sauerstoff . . .	10·66
			100·00

V. Versuch. Bei diesem wurde der Rückstand von Versuch 4. mit dem halben Volum Schwefelpulver innig gemengt und in einer Eprouvette unter stetem Drehen derselben um ihre Achse einer nicht bis zum Glühen gesteigerten Hitze ausgesetzt. Die Mischung entwickelte viel Schwefeldampf und etwas schweflige Säure. Nachdem die Entwicklung der letzteren sehr schwach geworden, liess ich erkalten, mengte abermals mit derselben Menge Schwefel und verfuhr in ganz gleicher Weise. Nunmehr war die Entwicklung der schwefligen Säure kaum bemerkbar. Das ursprünglich kastanienbraune Pulver wurde schon durch die erste Behandlung mit Schwefel gelblichgrau, in noch höherem Grade durch die zweite. Der Rückstand war nicht magnetisch.

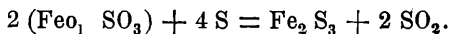
Die Analyse ergab:

Schwefelsaures Eisenoxydul	Spur
Eisen	46·69%
Schwefel	53·31%
Summa .	100·00.

Der Rückstand bestand demnach, abgesehen von einer unbedeutenden Spur beigemengten Eisenvitriols, aus reinem Doppeltschwefeleisen, denn die Formel Fe S_2 verlangt Eisen = 46·67%, Schwefel 53·33.

Aus diesen Versuchen ergibt sich Folgendes:

Wird das Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul mit Schwefelpulver erhitzt, so wirkt zunächst der Schwefel auf das Sulfat der Art ein, dass eine höhere Schweflungsstufe des Eisens und schweflige Säure gebildet werden; z. B. etwa



Da diese Einwirkung bei einer Temperatur stattfindet, bei welcher der Schwefel verdampft, so bleibt je nach Umständen mehr oder weniger schwefelsaures Eisenoxydul unzersetzt, indem sich immer ein Theil des Schwefels sublimirt, ohne eingewirkt zu haben.

Das entstehende innige Gemenge von schwefelsaurem Eisenoxydul und Schwefeleisen wirkt bei einer Temperatur, bei welcher keine der vorhandenen Verbindungen für sich zersetzt wird, auf einander mit Leichtigkeit ein, wobei schweflige Säure entwickelt wird und (neben noch etwa unzersetztem Eisenvitriol) ein Rückstand bleibt, der je nach Umständen wechselnde Mengen von Eisen, Schwefel und Sauerstoff enthält. Bei dem Umstande, dass die Zeitdauer der Einwirkung, die Höhe der Temperatur, die Menge des einwirkenden Schwefels, den Verlauf des Processes beeinflussen, da man ferner immer Schichten erhitzen muss, bei denen die Einwirkung am Boden eine andere ist als in der Mitte und an der Ober-

fläche, eben zufolge der ungleichen Temperatur, ist, wie die Analysen der erhaltenen Rückstände lehren, kein völlig gleichartiges Product zu erzielen, und hat man es hier wohl stets mit Gemengen einiger Endproducte zu thun.

Diese nicht constant bleibende Zusammensetzung macht es auch vorläufig nicht möglich, mit Sicherheit anzugeben, wofür man den Rückstand anzusehen habe. Er kann, wie bereits erwähnt, ein Gemenge sein von Eisenoxyden: Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd mit Schweflungsstufen des Eisens; er kann aber auch chemische Verbindungen von Oxyden mit Sulfiden, d. h. Oxysulfide enthalten oder endlich ein Gemenge beider sein. Um hier mit Sicherheit entscheiden zu können, müsste man aus dem Rückstande auf irgend eine Weise solche wohl charakteristische und constant zusammengesetzte Verbindungen abscheiden können, was mir aber bisher nicht gelungen ist.

Das chemische Verhalten gegen Säuren in der Kälte und Hitze bietet ebenfalls keine sicheren Anhaltspunkte dar, da, um nur ein Beispiel anzuführen, ein mechanisches Gemenge von Eisenoxyduloxyd etwa mit Fe_2S_3 dasselbe Verhalten gegen Säuren zeigen könnte, wie eine analoge chemische Verbindung.

Allerdings könnte man aus dem Verhalten der concentrirten Salzsäure zu den Rückständen in der Kälte auf die Existenz ziemlich beständiger Oxysulfide schliessen; denn bei der gegebenen Deutung der Analysen, wo ich neben Eisenoxyduloxyd verschiedene Schweflungsstufen des Eisens berechnete, sollte man erwarten, dass selbe in der Kälte Schwefelwasserstoffgas entwickeln sollten, da es bekannt ist, dass alle unter dem Doppeltschwefeleisen liegenden Sulfide fein zerrieben und mit Säuren übergossen, schon in der Kälte Schwefelwasserstoff entwickeln.

Hiegegen wäre zu bemerken, dass ein Körper bei Anwesenheit eines Anderen oft schwieriger oder gar nicht angegriffen wird, ja selbst für sich unter Umständen ein anderes Verhalten zeigt; so wird z. B. Einfachschwefeleisen unter manchen nicht näher bekannten Umständen passiv.

Wie wenig die magnetischen Eigenschaften entscheiden, lehrt schon der Umstand, dass der Rückstand von Versuch 1. sehr magnetisch ist und vollständig vom Magnete gehoben wird, obwohl er die Hälfte seines Gewichtes Eisenvitriol enthält, welcher in höchst feiner Zertheilung beige-mengt erscheint. Wahrscheinlich dürfte das Verhalten der Eisenoxyde: Eisenoxydul, Eisenoxyduloxyd und Eisenoxyd beim Erhitzen mit Schwefel zur Deutung des Processes und der Endproducte viel beitragen, und bin ich soeben mit dem Studium desselben beschäftigt.

Schliesslich muss ich noch bemerken, dass es zufolge des stattfindenden chemischen Processes zum Behufe der Darstellung der schwefligen Säure durch Erhitzen von entwässertem Eisenvitriol mit Schwefel rätlich erscheint, weniger Schwefel anzuwenden, als ich ursprünglich empfahl, und zwar wären auf Grund zahlreicher Versuche, auf 1 Theil Schwefel 4 Theile Eisenvitriol zu nehmen. — In diesem Falle entsteht nur wenig Schwefeldampf, während er nach der ersten Vorschrift in reicher, mitunter lästiger Menge auftritt, ohne dass die Entwicklung der schwefligen Säure minder reichlich würde.

M i s c e l l e n .

* * Von Franz Ritter v. Hauer's geologischer Uebersichtskarte der österreichischen Monarchie, deren erstes Blatt (Nr. 5) wir in dieser Zeitschrift, Juli 1867, angezeigt, ist vor Kurzem ein zweites (Nr. 6) erschienen. Im Anschlusse an das vorher ausgegebene, bringt dieses Blatt den östlichen Theil der Alpen Oesterreichs mit ihren beiden Hauptzweigen, einerseits bis gegen Wien, andererseits durch das Karstgebiet und das croatische Gebirge über Carlstadt hinaus erstreckt, so wie die von den alpinen Armen umfasste steierische und croatische Bucht des grossen ungarischen Tieflandes zur Darstellung. Salzburg, Rovigno, Bruck an der Leitha und Gradiska liegen ungefähr in den Eckpunkten der Karte, die mit Ausnahme der Umgebungen von Berchtesgaden und von Udine ganz auf österreichisches Staatsgebiet fällt. Ein Heft von 44 Seiten liefert die für das Verständniss der Karte wünschenswerthen Erläuterungen und stellt uns bezüglich der Ansichten über viele wichtige, sich auf das Terrain beziehende Fragen, auf den neuesten Standpunkt. — Ungemein lehrreich ist der Blick auf die beiden schönen nun vorliegenden Blätter, die uns die geologischen Verhältnisse der ganzen Alpenkette, vom Meridian von Mailand an, darlegen. Vergleicht man die zahlreichen durch Farben unterschiedenen Formations-Abtheilungen hier mit den einfärbigen Zonen auf den früheren Uebersichtskarten der Alpen, so wird man inne, welchen bedeutenden Fortschritt die Geologie Oesterreichs in der Frist von etwa anderthalb Decennien gewonnen, und wird die vollste Anerkennung den Männern an der k. geologischen Reichsanstalt, Herrn Franz v. Hauer an der Spitze, welche ihre Kräfte der Lösung einer der schwierigsten und

ZOBODAT - www.zobodat.at

Zoologisch-Botanische Datenbank/Zoological-Botanical Database

Digitale Literatur/Digital Literature

Zeitschrift/Journal: [Lotos - Zeitschrift fuer Naturwissenschaften](#)

Jahr/Year: 1868

Band/Volume: [18](#)

Autor(en)/Author(s): Stolba Franz

Artikel/Article: [Ueber die Einwirkung des Schwefels auf schwefelsaures Eisenoxydul 71-77](#)