

Über die Reduktion von Sulfaten

von

Camillo Brückner.

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

(Mit 1 Textfigur.)

(Vorgelegt in der Sitzung am 6. April 1906.)

Die Reduktion der Sulfate ist bereits wiederholt Gegenstand von Untersuchungen gewesen und es kamen dabei die verschiedensten Reduktionsmittel wie Kohle, Wasserstoff, Schwefel, Kohlenmonoxyd, Schwefelwasserstoff und andere in Anwendung. Auch der Einfluß von Metallen auf Sulfate wurde vielfach studiert, doch erstreckt sich die Mehrzahl dieser Untersuchungen auf Salzlösungen, während die Vorgänge, die sich bei höheren Temperaturen abspielen, seltener in Betracht gezogen worden sind. So hat d'Heureuse¹ Eisen und Zink bei höheren Temperaturen auf Alkali- und Erdalkalisulfate einwirken lassen, Schön² und Hempel³ benützen die durch Metalle herbeigeführte Sulfidbildung zum Nachweis des Schwefels, während Frank⁴ beobachtete, daß beim Erhitzen von Calcium, Baryum und Magnesiumsulfat mit Aluminium unter heftiger Detonation eine Reduktion zu Sulfid stattfindet.

Eine systematische Untersuchung dieser Reduktionsvorgänge, wie sie etwa Winkler⁵ in Bezug auf die Reduktion

¹ d'Heureuse, Pogg. Anal. 75, 255.

² Schön, Zeitschrift analyt. Chem. 1869, 8, 51, 398.

³ Hempel, Zeitschrift f. anorg. Chemie 1898, 16, 22.

⁴ Frank, Chem. Zentralbl. 1898, 1, 1015.

⁵ Cl. Winkler, Ber. d. d. chem. Ges. 1890, 23, 44, 120, 772, 2642, 1891, 24, 873, 1966.

von Carbonaten und Oxyden durch Magnesium durchgeführt hat, liegt für die Sulfate nicht vor, und es war daher von Interesse, der Frage näher zu treten, ob bei der Einwirkung von Metallen auf dieselben tatsächlich nur Sulfidbildung stattfindet, wie dies meistens angenommen wird, oder ob sich hierbei noch irgend welche Zwischenprodukte nachweisen lassen.

Bei den Versuchen, die im nachfolgenden beschrieben werden sollen, habe ich zunächst Magnesiumpulver als Reduktionsmittel in Anwendung gezogen und die Einwirkung desselben auf die Sulfate von Natrium, Kalium, Calcium, Baryum, Magnesium, Zink, Aluminium, Kupfer, Eisen, Mangan und Nickel einem eingehenden Studium unterzogen. Selbstverständlich war es notwendig, die Versuche bei vollkommenem Luftabschluß anzustellen und die Methode, welche hierbei befolgt wurde, möge hier in wenigen Worten angeführt werden. In ein sorgfältig getrocknetes Reagensrohr brachte man zirka 0·2 bis 0·3 g eines trockenen Gemisches des betreffenden Sulfates und Magnesiumpulver. Die Mischung war vorher in einer Reibschale nach dem Verhältnis von einem Molekül Sulfat auf ein Atom Magnesium hergestellt und das innige Gemisch vor dem Einfüllen in das Glasrohr scharf getrocknet. Hierauf wurde das Reagensrohr mit einem doppelt durchbohrten, mit Zu- und Ableitungsröhren versehenen Kork verschlossen und einige Zeit ein trockener, indifferenter Gasstrom durchgeleitet, wobei Sorge getragen wurde, daß keine Feuchtigkeit in das Rohr diffundieren konnte.

Nachdem die Luft aus dem Apparate vollständig verdrängt war, wurde das Rohr mit einer kleinen Glasflamme vorsichtig erhitzt. Nach kurzer Zeit trat schon eine Reaktion mit lebhafter Lichtentwicklung ein, wobei die Wandungen des Rohres sich mit den Reaktionsprodukten bedeckten. Mit Ausnahme der Alkalisulfate konnte bei allen Sulfaten an der Ausströmungsöffnung das Entweichen von Schwefeldioxyd konstatiert werden. Verwendet man nicht mehr als die angegebenen Mengen, so verläuft die Reaktion im wesentlichen ruhig. Nimmt man jedoch größere Substanzmengen, so vermag das Reagensrohr dem vehement entwickelten Schwefeldioxyd

nicht Widerstand zu leisten und es kann das Gefäß zertrümmert werden. Steigert man die Magnesiummenge in der Weise, daß auf ein Molekül des Sulfates zwei, drei, vier Atome Magnesium in Anwendung kommen, so hat das auf das Schlußresultat der Reaktion keinen Einfluß; doch ist der Verlauf derselben heftiger, wahrscheinlich, weil gleichzeitig größere Quantitäten des Sulfates in den Kreis der Reaktion gezogen werden. Im folgenden gebe ich eine Darlegung der Versuchsergebnisse, wobei das Gemeinsame zusammengefaßt und nur dort besondere Angaben gemacht werden sollen, wo sich Unterschiede in dem Verhalten der einzelnen Sulfate zeigten.

Alkalisulfate.

Kalium- und Natriumsulfat verhalten sich vollkommen analog. Es dürfte deshalb genügen, hier nur die beim Erhitzen von Magnesium mit Kaliumsulfat erhaltenen Produkte näher zu besprechen. Wird entwässertes Kaliumsulfat mit trockenem Magnesiumpulver in dem früher angegebenen Verhältnis zusammengerieben und das trockene Gemisch (0.2 bis 0.3 g) im Stickstoffstrome erhitzt, so findet die Reaktion unter intensiver Lichtentwicklung statt und an den kälteren Stellen des Reagensrohres zeigt sich ein rosaroter Belag. Überdies ist noch die Anwesenheit von abgeschiedenem Schwefel und Thiosulfat nachzuweisen. Im Exsikator aufbewahrt, erhält sich die Farbe des rosaroten Körpers, während derselbe an der Luft allmählich in Graugrün übergeht. Rascher findet dieser Farbenübergang statt, wenn man das Reaktionsprodukt anhaucht oder mit Wasser befeuchtet. Dabei findet Entwicklung von Schwefelwasserstoff statt. Extrahiert man dieses Reaktionsprodukt mit Wasser, so erhält man eine alkalisch reagierende Flüssigkeit, welche bei Behandlung mit verdünnter Chlorwasserstoffsäure unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff sofort Schwefel ausscheidet. Wird der wässrige, gelb gefärbte Auszug zum Zwecke der Beseitigung des Schwefelwasserstoffes mit Zinksulfat oder Manganacetat versetzt und das gebildete Metallsulfid abfiltriert, so kann im Filtrat noch Thiosulfat nachgewiesen werden. Die angeführten Versuche machen

es wahrscheinlich, daß bei dieser Reduktion das Kaliumsulfat unter gleichzeitiger Bildung von Polysulfiden und Thiosulfat zu Sulfid abgebaut wird. Ich habe mich überzeugt, daß es nicht unbedingt notwendig ist, die Versuche im Stickstoffstrom vorzunehmen, daß vielmehr auch bei der Reduktion im offenen Rohr oder im hessischen Tiegel dieselben Produkte auftreten und niemals die Bildung von Schwefeldioxyd zu beobachten ist.

Erdalkalisulfate.

Wenn auch bei den Erdalkalisulfaten die Reduktion durch Magnesium in ähnlicher Weise verläuft wie bei den Alkalisulfaten, so sind doch auch einzelne Unterschiede nachzuweisen. Vor allem findet hier stets reichliche Entwicklung von Schwefeldioxyd statt und da sich die Reduktion mit großer Heftigkeit vollzieht, kann das Reaktionsgefäß, wenn man nicht vorsichtig ist, infolge der plötzlichen Ausdehnung des entwickelten Gases leicht zertrümmert werden. Das Reaktionsprodukt ist hier immer rein weiß. Über demselben lagert eine dichte Schichte von Schwefeldioxyd, während an der Glaswand ein Belag von Schwefel und Magnesiumoxyd bemerkt wird, letzteres auch in dem Falle, wenn man den Versuch im Stickstoffstrom angestellt hat. Stickstoffmagnesium konnte nicht nachgewiesen werden. Im übrigen verläuft die Reaktion wie bei den Alkalisulfaten und es konnte auch hier im Filtrate des vom Sulfid befreiten wässrigen Auszuges das Vorhandensein von Thioschwefelsäure nachgewiesen werden.

Ganz analog wie die Erdalkalisulfate verhalten sich Magnesium, Zink, Aluminium und Nickelsulfat. Es erscheint deshalb nicht nötig, die mit diesen Salzen angestellten Versuche besonders zu beschreiben und es möge nur bemerkt werden, daß d'Heureuse (l. c.) bei der Reduktion von Magnesiumsulfat durch Zink und Eisen nur die Bildung von Schwefeldioxyd und Metalloxyd beobachtet hat, während bei meinen Reduktionen mit Magnesium bei allen erwähnten Salzen das Auftreten verschiedener Zwischenprodukte festgestellt und der Verlauf des ganzen Prozesses verfolgt werden konnte.

Kupfersulfat.

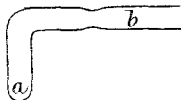
Wenn auch das Kupfersulfat bei der Reduktion mit Magnesium im wesentlichen dieselben Erscheinungen zeigt, welche bei den besprochenen Metallsalzen erwähnt wurden, so kommt hier noch die leichte Reduktionsfähigkeit des Kupferoxydes zur Geltung, welche das Auftreten von niederen Oxydationsstufen des Kupfers und metallischem Kupfer, neben Sulfid, Thiosulfat, Schwefel und Schwefeldioxyd veranlaßt.

Mangansulfat und Eisensulfat.

Diese beiden Salze haben bekanntlich große Neigung zur Autooxydation. Diese kommt auch bei dem Erhitzen derselben mit Magnesium zur Geltung, indem nämlich im Gegensatze zu dem Verhalten des Kupfersulfates nicht das Auftreten von niederen Oxydationsstufen und Metall stattfindet, sondern die höheren Oxydationsstufen des Mangans und Eisens gebildet werden.

Auch hier tritt bei der Reduktion der Sulfate Schwefeldioxyd, Thiosulfat und neben Schwefel Metallsulfid auf, kurz, der ganze Prozeß verläuft sonst wie bei den besprochenen Metallsulfaten.

Bei jenen Sulfaten, die sich durch eine leichte Zersetzlichkeit auszeichnen und deren Metalle sich etwas schwieriger oxydieren, tritt bei der Reduktion vorübergehend Schwefeltrioxyd als Zwischenprodukt auf. Es schien mir deshalb nicht überflüssig, die Einwirkung von Magnesium auf Schwefeltrioxyd einem Versuch zu unterziehen. Die Reaktion geht sehr heftig vor sich. Um die Zertrümmerung des Rohres zu vermeiden, habe ich die Form desselben so abgeändert, daß eine allmähliche Einwirkung des Schwefeltrioxyds ermöglicht wurde. Wie die beistehende Zeichnung zeigt, wurde das Versuchsrohr rechtwinklig gebogen und nach der Biegestelle etwas verengt. In dem Raum *a* kommt das Schwefeltrioxyd, in *b* das Magnesiumpulver. Durch vorsichtiges Erhitzen von *a* gelingt es, die Schwefeltrioxyddämpfe über das im Glühen erhaltene Magnesiumpulver streichen zu lassen. Als Reduktionsprodukt trat Schwefeldioxyd auf und im Rohre



hinterblieb ein Gemisch von Magnesiumoxyd und Magnesiumsulfid, wie ja vorauszusehen war.

Reduktionen durch Reiben herbeigeführt.

Wie ich mich überzeugte, ist es gar nicht nötig, das Gemisch von Magnesium und den Sulfaten zu erhitzen, um die Reaktion einzuleiten. Schon bei den Sulfaten der Alkali- und Erdalkalimetalle beobachtete man beim Zusammenreiben mit Magnesiumpulver, namentlich, wenn das Pistill etwas heftiger angepreßt wurde, eine merkliche Reduktion und man erhält so neben Magnesiumoxyd die Metallsulfide. Viel deutlicher noch tritt diese Erscheinung beim Zusammenreiben von Magnesium mit Kupfer, Nickel und Eisensulfat auf. Die Heftigkeit der Einwirkung gibt sich durch Knistern und reichliche Funkenbildung kund und allmählich nimmt das Gemisch infolge der Bildung der Sulfide eine schwarze Färbung an.

Rückblick.

Aus den im vorhergehenden dargelegten Versuchen geht hervor, daß die Reduktion der Sulfate nicht so einfach verläuft, wie dies früher vielfach angenommen wurde, daß vielmehr beim Abbau zum Sulfid verschiedene Zwischenreaktionen stattfinden. Dabei zeigten sich Unterschiede in dem Verhalten der Alkali- und der übrigen Metallsulfate. Während bei letztern ausnahmslos Schwefeldioxydbildung zu bemerken ist, tritt dieselbe bei den Alkalisulfaten nicht auf. Damit in Übereinstimmung steht das Verhalten der Sulfite bei höheren Temperaturen. Erhitzt man Kalium oder Natriumsulfit für sich bei höheren Wärmegraden, so entsteht Sulfid, während ein Teil des Sulfites zu Sulfat umgebildet wird.

Erhitzt man dagegen z. B. Zinksulfid für sich, so entwickelt sich, wie Musspratt¹ und Rammelsberg² nachgewiesen haben, Schwefeldioxyd und im Rückstand hinterbleibt ein Gemenge von Zinkoxyd, Zinksulfid und Zinksulfat. Ist

¹ Musspratt, Annal. Chem. Phann. 50, 259.

² Rammelsberg, Pogg. Annal. 67, 245.

nun bei dem Prozeß ein reduzierendes Metall, also wie im vorliegenden Falle Magnesium zugegen, dann wirkt das letztere auf das frei gewordene Schwefeldioxyd in der Weise, daß MgO und MgS und geringe Mengen von Schwefel abgeschieden werden. Durch Wechselwirkung dieses in Freiheit gesetzten Schwefels auf vorübergehend gebildetes Sulfit kann es dann zur Bildung von Thioschwefelsäure beziehungsweise Thiosulfat kommen, welches auch in dem Reaktionsprodukt nachgewiesen wurde. Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß diese Thiosulfatbildung nicht etwa ein sekundärer Prozeß ist, der sich beim Auflösen des Produktes in Wasser abspielt, denn ich habe mich durch einen besonderen Versuch überzeugt, daß, wenn man aus dem trockenen Reaktionsprodukt durch Benzol oder Schwefelkohlenstoff den Schwefel entfernt, im extrahierten Rückstand Thiosulfat nachzuweisen ist. Die Bildung der Thioschwefelsäure könnte in zweierlei Weise erfolgen, entweder durch Oxydation von Sulfid unter Vermittlung von Luftsauerstoff oder durch Wechselwirkung von Magnesiumoxyd, Schwefel und Schwefeldioxyd. Der erstere Fall kommt insofern nicht in Betracht, als auch bei den Reduktionen im Stickstoffstrom stets Thiosulfat gebildet wird. Um die Möglichkeit des Stattfindens der zweiten Reaktion experimentell nachzuweisen, wurde über ein erhitztes Gemisch von Magnesiumoxyd und Schwefel Schwefeldioxyd geleitet. Im wässrigen Auszug des erkalteten Reaktionsproduktes konnte dabei das Vorhandensein von Thiosulfat nachgewiesen werden. Es ist aber nicht nötig, daß das Schwefeldioxyd an der Bildung des Thiosulfates teilnimmt, denn der Vorgang bei den Alkalisulfaten, wo Schwefeldioxydentwicklung überhaupt nicht stattfindet, zeigt, daß der zur Ausscheidung gelangende Schwefel vollkommen hinreicht, um durch Addition an das intermediär gebildete Sulfit Thiosulfatbildung zu veranlassen. Die Thiosulfate zerfallen bekanntlich beim Erhitzen durch Autooxydation in Polysulfide und Sulfate und auf diese Weise läßt sich das in manchen Fällen (Alkalisulfate) beobachtete Auftreten von Polysulfiden erklären. Der Verlauf der Reduktion hängt aber auch von dem speziellen Verhalten des betreffenden Metallsulfites bei der jeweiligen Versuchstemperatur ab. Daß die

Temperatur auf die Art des Verlaufes der Reaktion einen großen Einfluß übt, ergibt sich aus dem Vergleich der pyrogenen Reduktionen mit jenen durch bloßes Zusammenreiben herbeigeführten. So entsteht z. B. beim Erhitzen von Nickelsulfat und Magnesium Nickelsulfid, Schwefeldioxyd, Schwefel und Nickeloxyd u. s. w., während beim Zusammenreiben der erwähnten Stoffe der Verlauf der Reaktion viel glatter ist, indem nur Nickelsulfid und Magnesiumoxyd gebildet wird. Wie sehr die spezifischen Eigenschaften der in Anwendung kommenden Metallsulfate den Verlauf der Reaktion bestimmen, ergibt sich aus den Beobachtungen an Eisensulfat und Mangansulfat. Wiewohl dieselben in der Oxydulform der Einwirkung von Magnesium ausgesetzt wurden, bildeten sich doch bei dem Prozeß die höheren Oxyde, weil die betreffenden Basen unter dem Einflusse der höheren Temperatur auf Kosten des Sauerstoffes der Schwefelsäure aus der Oxydul- in die Oxydform übergehen.

Noch möchte ich bemerken, daß der früher erwähnte Versuch mit Schwefeltrioxyd, bei dessen Reduktion Schwefeldioxyd auftritt, die Vermutung nahelegt, daß bei den Sulfatreduktionen intermediär Sulfite gebildet werden, auf deren Zersetzlichkeit die Schwefeldioxydentwicklung bei den meisten Reduktionen zum größten Teil zurückgeführt werden kann, wiewohl nicht zu übersehen ist, daß bei der hohen Temperatur auch einige Sulfate direkt Zersetzung erleiden.
