

**687. F. Damm und F. Krafft: Über Autoreduktion einiger Metalloxyde im Vakuum des Kathodenlichts, und über die Flüchtigkeit der entsprechenden Sulfide.**

(Eingegangen am 23. November 1907.)

In evakuierten Gefäßen ist das Verhalten flüchtiger Substanzen bei höheren Temperaturen oft ein wesentlich anderes als in der Luft. Beispielsweise zerfällt das Cadmiumoxyd im Vakuum bei etwa 1000° (Temperatur der das evakuierte Gefäß aus Porzellan oder geschmolzenem Quarz umgebenden Luft im Heizraum des elektrischen Ofens) in Sauerstoff, welcher ausgepumpt wird, und in Metall, das sich schön spiegelnd an den vorderen, kalten Teilen des Zersetzungsgefäßes absetzt. Dieses Oxyd weist somit im Vakuum eine völlige Analogie mit dem Quecksilberoxyd auf, obwohl sein Entdecker Stromeyer<sup>1)</sup> 1818 schreibt: »Das Cadmiumoxyd ist vollständig feuerbeständig und erleidet auch in der stärksten Weißglühhitze weder eine Schmelzung; noch verflüchtigt es sich oder wird reduziert.«

Auffallender als das Verhalten des Cadmiumoxyds ist aber die Tatsache, daß manche Oxyde unedler Metalle im Vakuum ihr Metall wenigstens teilweise verhältnismäßig leicht abgeben, indem dasselbe an den kälteren Stellen der horizontal in den elektrischen Ofen eingeführten Zersetzungsrohre sich niederschlägt. Es läßt sich beispielsweise derartiges leicht beobachten am Bleioxyd, Wismutoxyd und Antimonoxyd, besonders wenn man die Versuche in Röhren aus Quarzglas ausführt, die allerdings von den Dämpfen des Bleis oder Bleioxyds stark angegriffen werden.

Das Bleioxyd, welches zu den Beobachtungen diente, wurde durch vorsichtiges Erhitzen von Bleicarbonat gewonnen und in einem Porzellanschiffchen in das horizontal im Heizraum des elektrischen Ofens von W. C. Heraeus befindliche Quarzglasrohr eingeführt. Sobald ein weitgehendes Vakuum im Apparat erreicht war, indem eine Hittorf-Röhre an der Wand grünes Licht zeigte, wurde unter Messung der Heizraumtemperatur mittels eines Thermoelements erhitzt. Bei 750° trat am Ausgang des Ofens im Quarzglasrohr ein langsam stärker werdender Metallspiegel auf, und gleichzeitig verschlechterte sich das Vakuum, indem kleine Gasmengen von der kontinuierlich arbeitenden Quecksilberluftpumpe abgesaugt wurden. Nachdem nun die Zersetzungsrohre 2 Stunden auf 800° erwärmt worden war, stellte sich nach langsamem Erkalten des Apparats, wie es zwar nicht für das Quarzglas, wohl aber zur Vermeidung eines Zerspringens des

<sup>1)</sup> Schweigger's Journ. f. Chem. u. Phys. 22, 362.

Porzellanschiffchens, erforderlich ist, heraus, daß der Rückstand von 0.539 g Bleioxyd im Schiffchen nur noch 0.322 g wog und mit dem Porzellan zu einem augenscheinlich beständigeren Silicat zusammengeschmolzen war, während sich an den kälteren Innenwandungen der Quarzglasröhre reines metallisches Blei spiegelnd abgesetzt hatte.

Auch das Wismutoxyd,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , erleidet unter ganz ähnlichen Bedingungen eine leicht verfolgbare Autoreduktion. Dieselbe ließ sich schon nach mehrstündigem Erhitzen des Wismutoxyds im Vakuum auf  $650^\circ$  konstatieren, indem sich dann ein zwar nicht starker, jedoch vollkommen deutlicher Metallspiegel in der Zersetzungsröhre gebildet hatte, und auch im Porzellanschiffchen selbst nach Beendigung des Versuchs Körner von metallischem Wismut vorfanden. Etwas lebhafter noch geht die Autoreduktion des Wismutoxyds bei  $750^\circ$  vor sich; jedoch trat bei allen diesen Versuchen auch verflüchtigtes Wismutoxyd auf.

In Anbetracht dieser letzteren Wahrnehmung haben wir daher, um das Verhalten des im Vakuum bei etwa  $700^\circ$  flüchtigen Antimonoxyds,  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , zu prüfen, eine 60 cm lange und 3 cm weite Röhre von Hartporzellan benutzt und sie soweit in den horizontal gestellten, elektrischen Ofen eingeführt, daß die aus dem Schiffchen entweichenden Dämpfe von dem hinteren, etwas kälteren Ende der Porzellanröhre aus die mittlere, heißeste Zone des Heizraums passieren mußten. So konnte das im Vakuum relativ flüchtige Antimonoxyd auf eine Temperatur von über  $1050^\circ$  gebracht werden, wobei die Autoreduktion eine sehr weitgehende, um nicht zu sagen vollständige, ist.

Vielleicht beruhen diese Selbstreduktionen unedler Metalloxyde im Vakuum darauf, daß z. B. das Antimonoxyd sich intermediär höher oxydiert und dabei gleichzeitig teilweise reduziert, etwa im Sinne der Gleichung:  $4\text{Sb}_4\text{O}_6 = 3\text{Sb}_4\text{O}_8 + 4\text{Sb}$ , worauf das höhere Oxyd wieder Sauerstoff unter Rückbildung des niederen Oxyds an die kontinuierlich wirkende Quecksilberpumpe in äußerst verdünntem Zustande abgibt. Darauf vollzieht sich dann der ganze Prozeß aufs neue, und so könnte sich schließlich das Oxyd vollständig reduzieren. Derart war wenigstens die Erklärung, welche wir uns, auch beim Bleioxyd und Wismutoxyd, für diese Erscheinungen zu geben versuchten. Jedoch können erst weitere Versuche Aufschluß über derartige Reduktionen geben, die sich in ähnlicher Weise auch noch in anderen Fällen beobachten lassen, wenn man im Vakuum und unter Benutzung einer kontinuierlich wirkenden Luftpumpe arbeitet. Versuche, das Vakuum durch indifferente Gase zu ersetzen, stießen dagegen vorläufig auf Schwierigkeiten, und daraus erklärt es sich, daß bisher die Autoreduktion von Metalloxyden sich auf die sogenannten

Edelmetalle, deren Verwandtschaft zum Sauerstoff eine sehr geringe ist, beschränken zu müssen schien.

Leichter flüchtig als die zersetzlichen Oxyde, und deshalb beim Erhitzen beständiger als dieselben, sind die Sulfide, wie für mehrere derselben bereits L. Merz (Diss. 1905) auf Veranlassung des einen von uns festgestellt hat. Bekannt ist ja, wie Quecksilberoxyd zerfällt, während der Zinnober sich sublimieren läßt; im Vakuum liegt die Sublimationstemperatur des Zinnobers bei 400°. Cadmiumsulfid verflüchtigt sich im Vakuum sehr rasch bei 770—780°, während Bleisulfid schon etwas oberhalb 600° und dann ziemlich rasch Beschläge gibt. Wismuttrisulfid verflüchtigt sich im Vakuum unzersetzt bei 740°; ebenso destilliert Antimontrisulfid bei 530° mit großer Schnelligkeit; Arsentrisulfid sublimiert im Vakuum schon bei 230° ziemlich schnell.

Diese beträchtlichen Unterschiede der Flüchtigkeit im Vakuum gestatten beispielsweise, Arsentrisulfid von Antimontrisulfid, dieses letztere vom Wismuttrisulfid, oder Quecksilbersulfid von Bleisulfid annähernd quantitativ zu trennen, genau so, wie man das in der organischen Chemie bei Körpern mit großen Siedepunktdifferenzen gewohnt ist. Zu solchen Trennungen ist der oben erwähnte elektrische Ofen vorzüglich geeignet, da man seinen Heizraum stundenlang auf beliebige Temperaturen einstellen kann. Als Gefäß benutzt man ein U-Rohr in umgekehrter Stellung, in dessen kürzerm zugeschmolzenen Schenkel sich das zu trennende Gemisch befindet (das durch eine hinterher zuzuschmelzende Ansatzröhre quantitativ eingefüllt werden kann), während der zweite etwas längere Schenkel sich ganz unten zu einem Kondensationsraum erweitert und alsdann aus dem Heizraum des vertikal gestellten elektrischen Ofens unten heraus zur Quecksilberpumpe führt. Bringt man dieses zu Trennungen geeignete Glasgefäß von unten in den vertikalen zylindrischen Heizraum des Ofens ein, so nimmt in letzterem die Temperatur von der Stelle des einerseits zugeschmolzenen  $\eta$ -Rohres, an der sich die zu trennenden Substanzen befinden, nach oben hin nicht unbedeutend zu: in Folge dessen kondensiert sich bei passendem Erhitzen keine Spur an den aufsteigenden Wänden des Trennungs- oder Verdampfungsrohrs, vielmehr wandert der äußerst dünne Dampf sofort im anderen Schenkel des  $\eta$ -Rohres, der als Absteigerrohr und Kondensationsraum dient, in der Regel noch etwas unter die Höhe, in welcher sich das zu trennende Gemisch befindet. Nach geschehener Trennung schneidet man dieses absteigende Rohr nebst Kondensationsgefäß an geeigneter Stelle ab, und kann so den überdestillierten oder sublimierten Körper, wie auch den Rückstand leicht wägen.

Eingeführt in den Trennungsraum wurde ein Gemisch von 0.6318 g  $\text{As}_2\text{S}_3$  mit 0.8244 g  $\text{Sb}_2\text{S}_3$  und in dem beschriebenen kleinen Apparate während 15 Minuten im Vakuum des Kathodenlichts auf  $240^\circ$  (gemessen dicht neben der Mischung) erhitzt. Übersublimiert waren alsdann 0.6310 g  $\text{As}_2\text{S}_3$ , während das Antimontrisulfid, das im Vakuum erst bei  $400^\circ$  ins Gewicht fallende Beschläge gibt, zurückgeblieben war. Das Sublimat war vollkommen in kohlensaurem Ammon löslich, und erwies sich bei der Analyse als  $\text{As}_2\text{S}_3$ .

Eine Mischung von 0.3632 g  $\text{HgS}$  und 0.7410 g  $\text{PbS}$  wurde nach erfolgter Evakuierung etwa 45 Minuten auf  $390\text{--}400^\circ$  erwärmt. Das Sublimat wog 0.3642 g und enthielt keine leicht wahrnehmbare Beimengung von Bleisulfid; die quantitative Analyse wies in ihm 99.78 %  $\text{HgS}$  nach.

Trennen lassen sich mittels desselben Verfahrens auch Gemische von Schwefel, Selen und Tellur, wenn man die verschiedene Flüchtigkeit dieser Substanzen im Vakuum genau berücksichtigt. So destillierte aus einer Mischung von 0.3550 g Schwefel und 0.3982 g Selen nach dreistündigem Erwärmen auf  $130^\circ$  im Vakuum 0.3514 g Schwefel ab, wobei dahingestellt bleibt, ob ein kleiner Teil des im Vakuum sehr flüchtigen Schwefels nicht weiter verdampft ist; aus einer Mischung von 0.3696 g Selen mit 0.5998 g  $\text{Te}$  destillierte bei  $300^\circ$  0.3714 g nahezu reines Selen über, nachdem durch wiederholtes rasches Abkühlen (mittels vorübergehenden Aufwindens des elektrischen Ofens) das in der auf  $210^\circ$  erhitzten Mischung befindliche Selen möglichst in die amorphe, leichter flüchtige Modifikation übergeführt worden war.

Andere Sulfide sind schwerer flüchtig und daher nicht destillierbar ohne Zersetzung. Kupfersulfid,  $\text{CuS}$ , gibt bei  $400^\circ$  und Zinndisulfid,  $\text{SnS}_2$ , schon bei  $250^\circ$  die Hälfte des Schwefels glatt ab, und beide gehen dabei in die verhältnismäßig beständigen Sulfüre über. Schwefelsilber beginnt bereits bei tiefen Temperaturen seinen Zerfall in die Elemente, vollständig und rasch tritt die Spaltung in Schwefel und reines Silber bei  $810^\circ$  im Vakuum ein.

Heidelberg, Laboratorium des Prof. F. Krafft.

---